

Study the different phases of sulphur in the soil around the gas refinery and their relationship with other soil characteristics, an example from the NE Iran

Maryam Tajbakhshian¹, Mohammad Hossein Mahmudy Gharaie^{1*}, Asadollah Mahboubi¹, Reza Mussavi Harami¹

1- Department of Geology, Faculty of Science, Ferdowsi University of Mashhad, Mashhad, Iran

Keywords: Shahid Hashemi Nezhad gas refinery, Complete digestion, Organic matter, Absorbed sulfate, Gypsum and anhydrite

1-Introduction

Sulfur is found in the soil in the organic forms like ester sulfates, carbon bonded to sulfur, and inorganic compositions such as sulfates and sulfites (Havlin et al., 2004; Karimizarchi and Aminuddin, 2015). Elemental sulfur is one byproduct in gas processing, which is removed as H₂S in the refining process of natural gas that includes sulfur compositions, and after transforming to elemental sulfur, it is stored in large block forms. With passing the time, due to erosion and physical tracking in these blocks, sulfur spreads out to adjacent areas (Maynard et al., 1986). Also, some pollutant gases discharge to the atmosphere that SO₂ is the most important of them, which may penetrate the human nutrition cycle and also affects ecosystems that constitute a significant concern (Chavoshi et al., 2012). This research aims to study and measure different sulfur phases in the soil inside and out of the Shahid Hashemi Nezhad gas refinery, located in 35 km Sarakhs city.

2-Methodology

Twenty-two soil samples were collected from surface soil in Shahid Hashemi Nezhad gas refinery and nearby areas, to study of sulfate accumulation in soil. The pH of soil samples was measured in equilibrium with pure water at 1: 2.5 ratio soil to water (Pawels et al., 1992). Different phases of sulfate were extracted in three stages to measure the content of water-soluble sulfate, absorbed sulfate and occluded with carbonates sulfate (Morche, 2008). First, the soil sample after 30 min shaking with deionized water at 1:10 (w/v) ratio was centrifuged, and the extract was separated from the mixture by what man paper No.42. In the next stage, the rest of the soil after 30 min shaking with 0.032 M NaH₂PO₄ at 1: 10 (w/v) ratio, was centrifuged, then the extract was separated. In the final stage, 1M HCl was added to the rest of the soil at 1:20 (w/v) ratio, and it was centrifuged after 60 min shaking, and the extract was separated like previous stages. Also, the total content of sulfate was determined via a complete digestion method by the mixture of some different acids, including concentrated hydrofluoric acid, hydrochloric acid, and concentrated nitric acid (Morche, 2008). A mixture of 2 ml concentrated hydrofluoric acid, 5 ml hydrochloric acid and 8 ml concentrated nitric acid was added to 0.5 gr sieved soil in a digestion vessel, then was heated for 60 min at 170 °C, to measure the total content of sulfate. After cooling, the digest was evaporated to dryness at 130 °C. Then, the digest was dissolved in 2 ml nitric and 2 ml hydrochloric acid mixture and filled up with deionized water up to 25 ml. The sulfate content in the extracts was measured in an analytical chemistry laboratory of faculty of sciences in the Ferdowsi University of Mashhad by the gravimetric method. Having three different phases of sulfate and total sulfate and using the following equation, the organic sulfate content was calculated as the fourth phase:

$$SO_{4org} = SO_{4Tot} - (SO_4H_2O + SO_4NaH_2PO_4 + SO_4HCl)$$

The organic matter content was measured via titration method by 1 N Fe(SO₄)₂(NH₄)₂ in 1 N K₂Cr₂O₇ solution and concentrated sulfuric acid (Walkley and Black, 1934). The amount of CO₃²⁻ and HCO₃⁻ anions was

* Corresponding author: mhmgharaie@um.ac.ir

DOI: 10.22055/AAG.2019.28141.1919

Received 2019-01-06

Accepted 2019-10-18

determined via soil extract titration by 0.01 N sulfuric acid in the presence of phenolphthalein and methyl orange reagents (Jaefari Haghighi, 2003).

3- Results and discussion

Among four measured phases of sulfate (one organic phase + three inorganic phases) in the soil samples, the maximum concentrations relate to organic sulfate, occluded with carbonates sulfate, water-soluble sulfate and absorbed sulfate respectively. Sulfate concentration in four phases in the samples nearby sulfur blocking site (TS5, TS6, and TS7) is more than the other samples (Fig. 1).

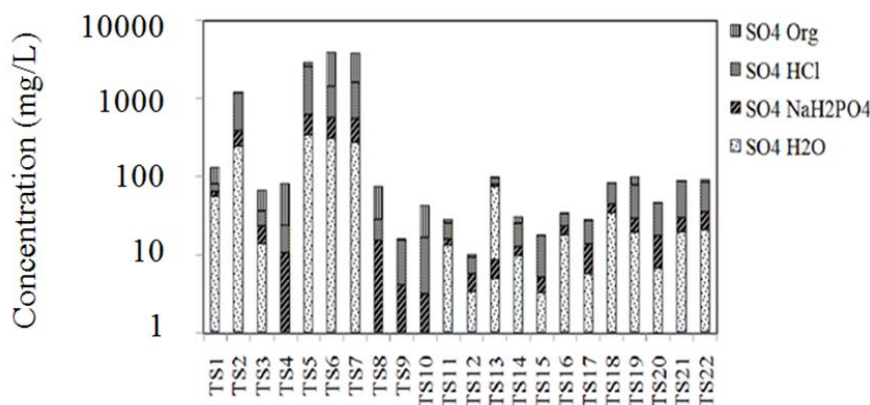


Fig. 1. The concentration of different sulfate phases in the soil samples.

The relation between the soluble sulfate phase and measured pH in the soil samples is shown in Fig.3. Based on this figure, by increasing of water-soluble sulfate concentration, pH decreases with high correlation ($R^2= 0.735$); therefore, it can be stated the presence of this anion can make an acid condition in the soil (Fig. 2).

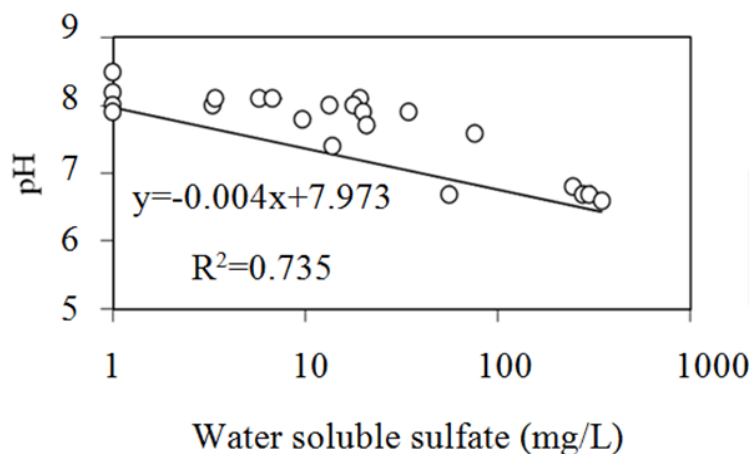


Fig. 2. The effect of water soluble sulfate phase on pH decrease of the soil samples.

The relation between the concentration of occluded with carbonates sulfate to CO_3^{2-} and HCO_3^- concentration is not significant, and it cannot be stated that by increasing CO_3^{2-} ($R^2= 0.003$) and HCO_3^- content ($R^2= 0.076$), accumulation of occluded with carbonates sulfate is augmented. Therefore, considering the formations containing gypsum and anhydrite in the study area, it can be said that such formations may be essential to provide this phase of sulfate. There is a direct relation between the increase in accumulation of absorbed sulfate phase and measured organic matter ($R^2=0.8$) in these samples. Despite the low content of measured organic matter in the soil samples with an average of %1.06, organic sulfate content and organic matter show the linear

and direct relation with somewhat high correlation ($R^2=0.63$), which indicates sulfur is accompanied with a considerable amount of measured organic matter in the soil samples.

4-Conclusion

Based on obtained results, it can be concluded that the pollution, which is due to produced sulfur compounds in the Shahid Hashemi Nezhad gas refinery area, is observed in south zones, but pollution intensity is more significant in the inside samples than the others. Organic sulfate, occluded with carbonates, water-soluble, and absorbed sulfate, has the maximum concentration, respectively, that inside samples have higher amounts than the other samples. The reason is organic sulfate presence as an essential part of total sulfate in all soil and also lithology of the study area that includes gypsum and anhydrite formations -in addition to carbonate formations- which can have a considerable concentration of insoluble sulfate. Organic sulfate phase constitutes a significant portion of organic matter in the soil samples that were confirmed by a somewhat high correlation between this phase and organic matter. The accumulation of sulfate in the soil and SO_2 gas in the atmosphere of the study area caused a considerable decrease in pH that is due to the biologic oxidation of sulfur and its compounds. Soil pH and organic matter are the most important factors which control the concentration of absorbed sulfate phase in the soil samples.

Acknowledgements

This article was provided based on research plan No.3.27616 that it is appreciated to the support of Vice President for Research and Technology of Ferdowsi University of Mashhad. Shahid Hashemi Nezhad Gas Refinery is also thanked for effective cooperation in visiting the area and field sampling.

References

- Chavoshi, B., Masoudi Nezhad, M.R., Adib Zadeh, A., 2011. Evaluation the amount of emission and sulfur dioxide emission factor from Tehran Oil Refinery. *Iranian Journal of Health Environment* 4, 233-244.
- Havlin, J.L., Beaton, J.D., Tisdale., S.L., Nelson, W.L., 2004. *Soil Fertility and Fertilizers: An Introduction to Nutrient Management*, Pearson Education Incorporation, Singapore, p.250.
- Jaefari Haghighi, M., 2003. *Main physical and chemical sampling and analyses emphasizing theory and applied principles*, Nedaye Zohaa Publication, Sari, p.115.
- Karimizarchi, M., Aminuddin, H., 2015. Effect of elemental sulphur on soil micronutrients mobility. *Journal of Agricultural Science and Food Technology* 1, 34-42.
- Maynard, D.G., Germida, J.J., Addison, P.A., 1986. The effect of elemental sulfur on certain chemical and biological properties of surface organic horizons of a forest soil. *Canadian Journal for Research* 16, 1050-1054.
- Morche, L., 2008. *S-Flusse und raumliche Veranderungen anorganischer und organischer Schwefelfraktionen im Boden sowie deren An- und Abreicherung in der Rhizosphare landwirtschaftlicher Kulturpflanzen unter partiellem Einsatz des Radioisotops ^{35}S* . Ph.D thesis. Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universitat, Bonn.
- Pawels, J.M, Van Ranst, E., Verloo, M., Mvondo, Z.A., 1992. *Soil and Plant Analysis*, Sheffield Academic Press, Bruxelles, p.225.
- Walkley, A., Black, I.A., 1934. An examination of the Degtjareff method for determining soil organic matter, and a proposed modification of the chromic acid titration method. *Soil Science* 34, 29-38.

HOW TO CITE THIS ARTICLE:

Tajbakhshian, M., Mahmudy Gharai, M.H., Mahboubi, A., Mussavi Harami, R., 2020. Study the different phases of sulphur in the soil around the gas refinery and their relationship with other soil characteristics, an example from the NE Iran. *Adv. Appl. Geol.* 10(1), 1-14.

DOI: 10.22055/AAG.2019.28141.1919

url: https://aag.scu.ac.ir/article_15068.html?lang=en

بررسی شکل‌های مختلف گوگرد در خاک اطراف پالایشگاه گاز و ارتباط آن‌ها با سایر ویژگی‌های خاک،

مثالی از شمال شرق ایران

مریم تاج بخشیان

گروه زمین شناسی، دانشکده علوم، دانشگاه فردوسی مشهد، ایران

محمد حسین محمودی قرائی*

گروه زمین شناسی، دانشکده علوم، دانشگاه فردوسی مشهد، ایران

اسداله محبوبی

گروه زمین شناسی، دانشکده علوم، دانشگاه فردوسی مشهد، ایران

رضا موسوی حرمی

گروه زمین شناسی، دانشکده علوم، دانشگاه فردوسی مشهد، ایران

تاریخ دریافت: ۱۳۹۷/۱۰/۱۶ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۸/۰۷/۲۶

*mhmgharaie@um.ac.ir

چکیده

برای بررسی کیفیت خاک در منطقه پالایشگاه گاز شهید هاشمی‌نژاد از نظر سطح آلودگی به گوگرد تولیدی در این واحد صنعتی، ۲۲ نمونه خاک از مناطق مجاور پالایشگاه و داخل آن برداشت شد. مقدار سولفات خاک در سه شکل قابل‌حل در آب، جذب شده و متصل به کربنات‌ها به ترتیب توسط آب دیونیزه، محلول ماده آلی و غلظت آنیون‌های کربنات و بی‌کربنات موجود در نمونه‌های خاک به روش تیترومتری تعیین شد. در تمام نمونه‌های خاک برداشت شده، به ترتیب سولفات آلی، متصل به کربنات‌ها، قابل‌حل در آب و در نهایت جذب شده بیشترین غلظت را داشتند، که در مورد نمونه‌های خاک داخل پالایشگاه نه تنها این امر مشخص بود، بلکه از نظر تمامی این اشکال سولفات، غلظت بیشتری را نسبت به سایر نمونه‌ها نیز نشان دادند. شکل سولفات قابل‌حل در آب رابطه معکوسی با pH خاک داشت که نشان داد وجود سولفات توانسته تا حدودی موجب اکسیداسیون گوگرد و ترکیبات آن و غلبه محیط اسیدی در خاک شود. با توجه به عدم وجود رابطه‌ای مشخص بین غلظت آنیون‌های کربنات و بی‌کربنات با شکل سولفات متصل به کربنات‌ها می‌توان حضور سازنده‌های حاوی ژیبس و انیدریت را به عنوان مهم‌ترین عامل طبیعی کنترل‌کننده غلظت این شکل از سولفات در نظر گرفت. pH و مواد آلی از عوامل موثر بر تمرکز شکل سولفات جذب شده تعیین شدند و مقدار بالای سولفات آلی به ماهیت این شکل از سولفات و حضور آن به عنوان بخش مهمی از سولفات مجموع در تمامی خاک‌ها قابل ارجاع است. می‌توان گفت مهم‌ترین تأثیر بازیافت و انباشت گوگرد و هم‌چنین آلودگی اتمسفر ناشی از آن در پالایشگاه گاز شهید هاشمی‌نژاد بر کیفیت خاک که می‌توان عمدتاً در نمونه‌های خاک داخل پالایشگاه این تأثیرات را مشاهده نمود، افزایش غلظت سولفات مجموع، کاهش pH و ایجاد محیط اسیدی است.

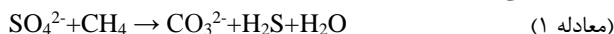
کلمات کلیدی: پالایشگاه گاز شهید هاشمی‌نژاد، هضم کامل، ماده آلی، سولفات جذب شده، ژیبس و انیدریت

مقدمه

استفاده کرد. سولفات قابل‌حل در آب را می‌توان با استفاده از نمک‌های ضعیف حاوی کلر از قبیل CaCl_2 و KCl استخراج نمود. عصاره‌گیرهای حاوی فسفات مانند KH_2PO_4 ، NaH_2PO_4 و $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ قادر به استخراج شکل سولفات جذب شده هستند (Blair et al., 1991; Rezaei et al., 2015). و از میان ترکیبات ذکر شده، NaH_2PO_4 به‌طور گسترده‌ای برای استخراج این شکل مورد استفاده قرار می‌گیرد (Landers et al., 1983). در گذشته عقیده بر این بود که سولفات متصل به کربنات‌ها و همچنین سولفات قابل‌حل در آب به عنوان یک شکل واحد از سولفات غیرآلی در خاک هستند (Tabatabai, 1982)، اما با استخراج شکل سولفات متصل به کربنات‌ها در خاک توسط HCl و اندازه‌گیری آن مشخص شد این شکل بخش مهمی از سولفات خاک را تشکیل می‌دهد (Chen et al., 1997). با اینکه گوگرد به شکل کودهای سولفاتی نقش مؤثری در افزایش بازده محصولات کشاورزی دارد، اما استمرار حضور این عنصر در خاک

گوگرد به اشکال آلی مانند استر سولفات‌ها و گوگرد متصل به کربن و همچنین ترکیبات غیرآلی مانند سولفات‌ها و سولفیدها در خاک وجود دارد. مقادیر گوگرد مجموع در خاک از کم‌تر از 5 mg/kg در خاک‌های ماسه‌ای تا بیش از 60 mg/kg در خاک‌هایی با بافت سنگین یافت می‌شود (Havlin et al., 2004; Karimizarchi and Aminuddin, 2015). شکل غالب گوگرد در خاک که مورد استفاده گیاهان نیز قرار می‌گیرد یون سولفات (SO_4^{2-}) است (Schonhof et al., 2007; Srinivasulu et al., 2015). سولفات غیر آلی موجود در خاک را می‌توان به سه شکل (۱) سولفات قابل‌حل در آب، (۲) سولفات جذب شده و (۳) سولفات متصل به کربنات‌ها تقسیم کرد (Balik et al., 2009). جهت اندازه‌گیری سولفات در هر یک از این سه شکل می‌توان از روش استخراج ترتیبی سه مرحله‌ای

در منطقه وجود دارد (Afshar Harb, 1997). میدان گازی خانگیران در این حوضه در واقع تاقیدیسی در امتداد شمال غربی- جنوب شرقی است که وجود گاز ترش در سال ۱۳۴۷ در سازند مزدوران به عنوان سنگ مخزن به اثبات رسید. عامل اصلی تولید گاز سولفید هیدروژن و ترش‌شدگی در گاز مخازن مزدوران احتمالاً فرآیند ثانویه احیای ترموشیمیایی سولفات در حضور گاز متان و در دمای بیش از ۱۲۰ درجه سانتیگراد است (معادله ۱). چون کانی‌های تبخیری ژیبس و انیدریت در سازندهای مجاور می‌توانند به خوبی زمینه‌ساز انجام واکنش بین گاز متان و انیدریت و تولید سولفید هیدروژن گردند، در نتیجه سبب ترش شدن گاز موجود در این مخزن نسبت به گاز تولیدی از سنگ منشأ خود می‌شوند (Padideh, 2006).



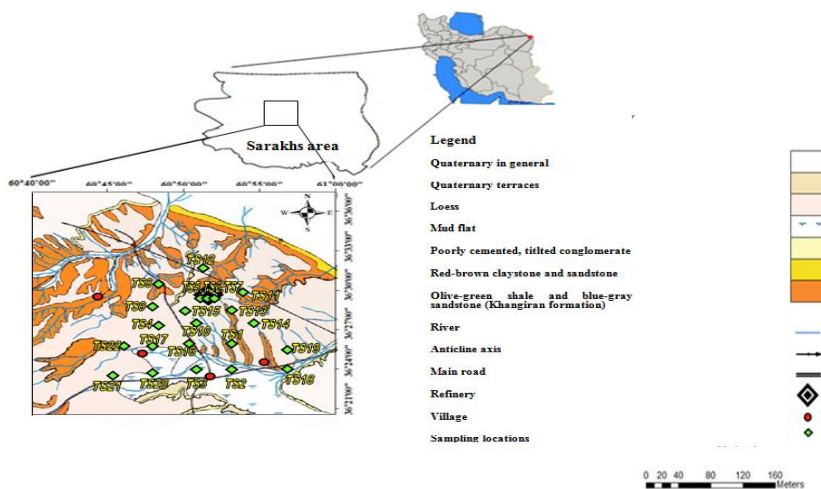
منطقه مطالعاتی و داده‌های مورد استفاده

منطقه مورد مطالعه به وسعت ۱۲۶ کیلومتر مربع در زیر حوضه گنبدلی، واقع در حوضه کپه‌داغ و در استان خراسان رضوی واقع شده و بخشی از محدوده شهرستان سرخس محسوب می‌شود (شکل ۱). این منطقه دارای اقلیم خشک سرد تا خشک معتدل است و پراکنش بارندگی در ماه‌های مختلف سال نشان‌دهنده یک رژیم اقلیمی مدیترانه‌ای است؛ به طوری که بیشترین مقدار باران در ماه‌های سرد و کم‌ترین مقدار در ماه‌های گرم سال اتفاق می‌افتد. ماه‌های خرداد، تیر، مرداد و شهریور گرم‌ترین اوقات سال محسوب شده که در این ماه‌ها متوسط دمای حداکثر روزانه بیشتر از ۳۰ درجه سانتیگراد است. ماه‌های آذر، دی و بهمن سردترین ماه‌های سال هستند. بیشترین بادها در ۳ ماه فصل تابستان و از سمت شمال غربی به جنوب شرقی می‌وزند (Jangjoo et al., 2008). مطالعات هواشناسی و بررسی آلاینده‌های هوا در پالایشگاه گاز شهید هاشمی‌نژاد نشان داد که بیشترین میزان آلودگی در نزدیکی محل قالب‌گیری گوگرد و به ویژه در بخش‌های جنوبی و غربی پالایشگاه بود. همچنین با نمونه‌برداری سطحی و عمقی از خاک و اندازه‌گیری ویژگی‌های خاک محدوده پالایشگاه، خاکی با قلیائیت ضعیف (pH برابر با ۷/۶ و ۷/۶۷) به ترتیب برای لایه‌های سطحی و عمقی خاک) و میزان آنیون سولفات در لایه‌های سطحی و عمقی خاک به ترتیب ۰/۰۸ و ۰/۰۹٪ تشخیص داده شد (Jangjoo et al., 2008).

سبب اسیدی شدن خاک (به ویژه خاک‌های آهکی) شده و در نتیجه حلالیت عناصر غذایی مورد نیاز گیاهان را افزایش می‌دهد و اثر منفی بر رشد آنها دارد (Salim Pour, 2011). بسته به میزان ماندگاری گوگرد، مقدار سولفات قابل‌حل با گذشت زمان به طور نسبی افزایش می‌یابد (Pritzel et al., 2004; Sankhyan et al., 2014).

گوگرد عنصری محصول جانبی فرآیند پالایش گاز است که در طول فرآوری گاز طبیعی حاوی ترکیبات گوگردی، گاز سولفید هیدروژن آن زدوده شده و پس از تبدیل به گوگرد عنصری، به صورت بلوک‌های بزرگی ذخیره می‌شود. با گذشت زمان، فرسایش بادی و شکستگی فیزیکی در این بلوک‌ها موجب جابه‌جایی گوگرد در مناطق مجاور می‌شود (Maynard et al., 1986). علاوه بر این، در پالایشگاه‌های گاز طبیعی گروهی از آلاینده‌ها به اتمسفر تخلیه می‌شود که مهم‌ترین آنها گاز دی اکسید گوگرد (SO₂) است. نگرانی اصلی در این زمینه ورود این ترکیب گازی به چرخه غذایی انسان و همچنین تأثیر بر روی محیط زیست مجاور می‌باشد (Chavoshi et al., 2011). پالایشگاه گاز شهید هاشمی‌نژاد در ۳۵ کیلومتری شهرستان سرخس و ۱۶۵ کیلومتری شمال شرق شهر مشهد، در طول جغرافیایی ۶۰°۵۰'۵۱"/۷" شرقی و عرض ۳۶°۲۸'۶"/۴" شمالی قرار گرفته است. این پالایشگاه که فعالیت خود را از سال ۱۳۵۲ آغاز نموده است، از مجموع ۴۱۶ میلیارد متر مکعب ذخائر گازی قابل استحصال میادین خانگیران و گنبدلی، تا کنون ۱۳۶ میلیارد متر مکعب آن را برداشت نموده و این مخازن تا ۲۳ سال آینده نیز قابل بهره‌برداری می‌باشند. علاوه بر پالایش و تولید گاز به میزان ۵۰ میلیون متر مکعب در روز، بازیافت گوگرد در بهترین شرایط عملکرد با خلوص ۹۹/۹٪ و ظرفیت اسمی ۲۰۰۰ تن در روز نیز از محصولات جانبی این مجتمع گازی به حساب می‌آید (Shahid Hashemi Nezhad Gas Refining Company, 2011).

از نظر زمین‌شناسی و توان هیدروکربنی، حوضه رسوبی کپه‌داغ در شمال شرق ایران به دلیل ضخامت زیاد طبقات رسوبی شامل لایه‌های ضخیم شیلی، کربناتی و ماسه سنگ متخلخل و تکتونیک نسبتاً آرام به عنوان یک منطقه پتانسیل‌دار نفت و گاز مورد توجه قرار دارد. این حوضه پس از کوهزایی کیمبرین پیشین (برخورد پلیت توران و ایران مرکزی) به صورت یک حوضه رسوبی مستقل درآمده و رسوب‌گذاری در آن بدون وقفه از ژوراسیک تا الیگوسن آغازی با مجموعه‌ای از رخساره‌های کربناته، شیلی و ماسه سنگی با ضخامت بیش از ۷۰۰۰ متر ادامه داشته است. علاوه بر این، رسوبات تبخیری دربردارنده کانی‌های ژیبس و انیدریت متعلق به سازند شوربجه، پسته‌لیق و چهل کمان نیز



شکل ۱- نقشه زمین‌شناسی منطقه مورد مطالعه (برگرفته از Afshar Harb, 1982) به همراه نقاط نمونه برداری از خاک.
Fig. 1. Geological map of the study area (Modified from Afshar Harb, 1982) with soil sampling locations.

علوم دانشگاه فردوسی مشهد اندازه‌گیری شد. با داشتن سه شکل مختلف سولفات و همچنین سولفات مجموع و با استفاده از رابطه زیر مقدار سولفات آلی موجود در نمونه‌های خاک به‌عنوان شکل چهارم نیز محاسبه شد:

$$\text{SO}_{4\text{org}} = \text{SO}_{4\text{Tot}} - (\text{SO}_{4\text{H}_2\text{O}} + \text{SO}_{4\text{NaH}_2\text{PO}_4} + \text{SO}_{4\text{HCl}}) \quad (\text{معادله } 2)$$

مقدار ماده آلی موجود در نمونه‌های خاک به روش تیتراژ کردن توسط فرسولفات آمونیوم $\text{N } 1$ در محلول دی کرومات پتاسیم $\text{N } 1$ و H_2SO_4 غلیظ اندازه‌گیری شد (Walkley and Black, 1934). میزان آنیون‌های کربنات و بی‌کربنات نیز به روش تیتراژ کردن عصاره خاک توسط $\text{N } 0.1$ H_2SO_4 در حضور معرف‌های فنل فتالین و متیل اورانژ تعیین شد (Jaefari Haghighi, 2003).

بحث

نتایج حاصل از آنالیز نمونه‌های خاک مورد مطالعه در جدول ۱ ارائه شده است و براساس آن کم‌ترین مقدار pH مربوط به نمونه‌های داخل پالایشگاه (TS7, TS6, TS5) به ترتیب به میزان ۶/۵، ۶/۷ و ۶/۷ و بیشترین مقدار آن در نمونه TS4 به میزان ۸/۵ اندازه‌گیری شد. در مجموع، با توجه به میانگین (۷،۷) pH، نمونه‌های خاک مورد مطالعه در گروه خاک‌هایی با قلیانیت بسیار ضعیف قرار می‌گیرند. در بین چهار شکل سولفات اندازه‌گیری شده بیشترین میانگین غلظت به میزان ۲۴۲/۵۳ mg/l مربوط به شکل سولفات آلی بود. پس از این شکل، سولفات متصل به کربنات‌ها با میانگین غلظت ۶۷/۳۶ mg/l، سولفات قابل‌حل در آب با میانگین غلظت ۴۹/۳۴ mg/l و در نهایت سولفات جذب شده با میانگین غلظت ۴۹/۳۴ mg/l قرار داشتند. نمونه TS5 که یکی از نمونه‌های برداشت شده از داخل پالایشگاه است از نظر هر سه شکل سولفات قابل‌حل در آب، جذب شده و متصل به کربنات‌ها بیشترین غلظت را به ترتیب به میزان ۳۴۴/۷۸، ۲۷۷ و ۱۹۴۴/۸ mg/l نشان داد. شکل سولفات آلی نیز بیشترین غلظت را به میزان ۲۵۱۳/۵ mg/l در نمونه TS6 که یکی دیگر از نمونه‌های برداشت شده از داخل پالایشگاه می‌باشد، نشان داد.

نمونه TS15 کم‌ترین غلظت دو شکل سولفات جذب شده و آلی را به ترتیب به میزان ۱/۸۲ و ۰/۶۲ mg/l و نمونه TS12 کم‌ترین غلظت شکل سولفات متصل به کربنات‌ها را به میزان ۳/۵۶ mg/l نشان دادند. سه نمونه TS8، TS9 و TS10 نیز به طور مشترک کم‌ترین غلظت شکل سولفات قابل‌حل در آب را به مقدار ۱ mg/l به خود اختصاص دادند. بیشترین کم‌ترین غلظت شکل سولفات مجموع به ترتیب در نمونه TS6 به مقدار ۳۹۷۳/۹ و نمونه TS12 به مقدار ۱۰/۱ mg/l اندازه‌گیری شد. مواد آلی با میانگین ۱/۰۶٪ کم‌ترین و بیشترین مقدار را به ترتیب در نمونه TS22 به میزان ۰/۲۲۲٪ و TS5 به میزان ۳/۷۲٪ داشت. آنیون کربنات با میانگین غلظت ۳۴/۰۹ mg/l کم‌ترین مقدار را در نمونه TS13 (۱۸/۰۳ mg/l) و بیشترین مقدار را در نمونه TS19 (۷۸/۰۱۳ mg/l) نشان داد. آنیون بی‌کربنات نیز با میانگین ۵۱/۳ mg/l کم‌ترین مقدار را در نمونه‌های TS3، TS6، TS9، TS10 و TS17 به میزان صفر و بیشترین غلظت را در نمونه TS5 به میزان ۱۵۲/۵۴ mg/l دارا بود.

با توجه به اینکه منطقه مورد مطالعه دارای آب و هوای خشک و میزان بارندگی کمی می‌باشد که این امر موجب کاهش کیفیت خاک شده و از طرفی در حدود ۶۵٪ از ساکنین منطقه به کشاورزی و دامداری اشتغال دارند، بررسی جنبه‌های کیفی خاک از لحاظ دارا بودن مقدار سولفات از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است، زیرا رابطه‌ای مستقیم با کیفیت زندگی و همچنین سلامتی انسان و سایر موجودات زنده دارد. علاوه بر این، فعالیت پالایشگاه در این منطقه و بازیافت حجم عظیمی از گوگرد و ورود آن به خاک و در پی آن منابع آبی و همچنین اتمسفر به صورت گاز دی اکسید گوگرد می‌تواند موجب تمرکز سولفات در خاک شده که اهمیت مطالعه در این زمینه را نشان می‌دهد.

روش کار

برای بررسی تمرکز سولفات در خاک منطقه مورد مطالعه تعداد ۲۲ نمونه از خاک سطحی موجود در داخل پالایشگاه گاز شهید هاشمی‌نژاد و مناطق مجاور آن برداشت شد. سه نمونه از داخل پالایشگاه و در مجاورت محل قالب‌گیری گوگرد، یک نمونه از شمال، یک نمونه از غرب، یک نمونه از شرق و سایر نمونه‌ها از جنوب پالایشگاه برداشت شدند (شکل ۱). جهت بررسی دقیق‌تر آلودگی ناشی از گوگرد، نمونه‌های خاک از عمق ۱ cm -۱۰ برداشت شده و داخل نایلون پلاستیکی قرار داده شدند و پس از انتقال به آزمایشگاه ژئوشیمی دانشکده علوم در دانشگاه فردوسی مشهد ویژگی‌های مختلف مربوط به خاک از قبیل pH، شکل‌های مختلف سولفات، ماده آلی و آنیون‌های کربنات و بی‌کربنات در آنها اندازه‌گیری شدند. در تمامی آزمایشات انجام شده از نمونه‌های خاک عبوری از الک ۱۲۰ مش استفاده شد. pH نمونه‌های خاک در تعادل با آب مقطر با نسبت ۱:۲/۵ خاک به محلول اندازه‌گیری شد (Pawels et al., 1992). استخراج شکل‌های مختلف سولفات از نمونه‌های خاک در سه مرحله انجام شد تا مقدار سولفات قابل‌حل در آب، سولفات جذب شده و سولفات متصل به کربنات‌ها اندازه‌گیری شود (Morche, 2008): ابتدا نمونه خاک پس از ۳۰ دقیقه تکان دادن با آب دیونیزه با نسبت وزن به حجم ۱:۱۰ خاک به آب، سانتریفیوژ شده و عصاره حاصل توسط کاغذ واتمن شماره ۴۲ از مخلوط به دست آمده جدا شد. در مرحله بعد باقیمانده خاک پس از ۳۰ دقیقه تکان دادن با محلول $0.32 \text{ M NaH}_2\text{PO}_4$ با نسبت ۱:۱۰ خاک به محلول، سانتریفیوژ شده و عصاره حاصل جدا شد. در آخرین مرحله به باقیمانده خاک، محلول 1 M HCl با نسبت ۱:۲۰ خاک به محلول اضافه شد و پس از ۶۰ دقیقه تکان دادن سانتریفیوژ شده و مانند مراحل قبل عصاره حاصل از خاک جدا شد. مقدار سولفات مجموع نیز به روش هضم کامل توسط مخلوطی از HF غلیظ، HCl و HNO_3 غلیظ تعیین شد (Morche, 2008). برای این کار به ۰/۵ ml خاک، مخلوطی از ۲ ml HF غلیظ، ۵ ml HCl و ۸ ml HNO_3 غلیظ اضافه و مخلوط حاصل درون ظروف هضم ریخته و برای یک ساعت در دمای 170°C قرار داده شد. پس از سرد شدن، در دمای 50°C به نمونه‌ها تا حد خشک شدن گرما داده شد. سپس باقیمانده حاصل از تبخیر در مخلوطی از ۲ ml HNO_3 غلیظ و ۲ ml HCl حل شد و محلول حاصل توسط آب دیونیزه به حجم ۲۵ ml رسانده شد. مقدار سولفات در عصاره‌ای به دست آمده به روش وزنی در آزمایشگاه شیمی تجزیه دانشکده

جدول ۱- نتایج اندازه‌گیری شاخصه‌های مختلف در نمونه‌های خاک (غلظت تمامی یون‌ها بر حسب mg/l است).

Table 1. Results of measurement of different characteristics in the soil samples (ion concentrations in mg/l).

Sample ID	Location to the refinery	pH	Water soluble sulfate	Absorbed sulfate	Occluded with carbonates sulfate	Organic sulfate	Total sulfate	Organic matter (%)	CO ₃ ²⁻	HCO ₃ ⁻
TS ₁	South	6.7	56.04	8.74	15.32	51.7	131.8	1.422	48.008	12.2
TS ₂	South	6.8	246.22	140.2	814.8	8.08	1209.3	0.546	36.006	128.13
TS ₃	South	7.4	13.84	9.6	13.56	31	68	1.275	30.005	0
TS ₄	South	8.5	1	9.7	13.4	58.3	82.4	0.51	60.01	6.1
TS ₅	Inside	6.6	344.78	277	1944.8	364.92	2931.5	3.72	30.005	152.54
TS ₆	Inside	6.7	305.54	262.4	892.4	2513.56	3973.9	3.501	48.008	0
TS ₇	Inside	6.7	280.18	274	1049.6	2186.82	3790.6	3.553	36.006	6.1
TS ₈	West	7.9	1	14.26	13.56	47.38	76.2	0.532	18.003	12.2
TS ₉	South	8	1	3.1	11.44	0.96	16.5	0.425	30.005	0
TS ₁₀	South	8.2	1	2.24	13.56	26.5	43.3	0.639	36.006	0
TS ₁₁	East	8	13.46	2.42	9.52	3.4	28.8	0.674	36.006	6.1
TS ₁₂	North	8.1	3.42	2.34	3.56	0.78	10.1	0.851	24.004	115.93
TS ₁₃	South	7.6	75.52	4.82	18.12	2.44	100.9	0.639	18.003	115.93
TS ₁₄	South	7.8	9.76	2.78	12.88	5.48	30.9	0.71	24.004	103.73
TS ₁₅	South	8	3.3	1.82	12.76	0.62	18.5	0.425	30.005	122.03
TS ₁₆	South	8	18.1	5.54	10.68	0.68	35	0.994	24.004	146.44
TS ₁₇	South	8.1	5.86	8.16	13.8	0.98	28.8	1.341	30.005	0
TS ₁₈	South	7.9	34.6	10.18	38.8	0.92	84.5	0.52	24.004	61.01
TS ₁₉	South	8.1	19.44	10.18	49.48	21.8	100.9	0.222	78.013	6.1
TS ₂₀	South	8.1	6.88	11	28.76	0.76	47.4	0.334	24.004	48.81
TS ₂₁	South	7.9	20.08	10.16	57.92	2.44	90.6	0.296	24.004	67.11
TS ₂₂	South	7.7	21.06	15.04	50.28	6.32	92.7	0.222	42.007	18.3
Minimum	-	6.6	1	1.82	56.3	62.0	1.10	222.0	18.003	0
Maximum	-	8.5	344.78	277	8.1944	56.2513	9.3973	72.3	78.013	152.54
Mean	-	7.7	67.36	34.49	31.231	53.242	57.590	06.1	34.09	51.3

بررسی غلظت شکل‌های مختلف سولفات

از بین چهار شکل سولفات اندازه‌گیری شده (یک شکل آلی + سه شکل غیر آلی) در نمونه‌های خاک مورد مطالعه بیشترین مقادیر تمرکز گوگرد به ترتیب مربوط به سولفات آلی، سولفات متصل به کربنات‌ها، سولفات قابل‌حل در آب و سولفات جذب شده می‌باشد. همان‌طور که ذکر شد غلظت سولفات در شکل‌های چهارگانه نمونه‌های مربوط به اطراف محوطه قالب‌گیری گوگرد در داخل پالایشگاه بالاتر از سایر نمونه‌ها است. نمونه TS2 که از جنوب پالایشگاه برداشت شده است در رده بعدی قرار دارد که با توجه به فاصله زیاد تا محل قالب‌گیری گوگرد (در حدود ۷/۵ km)، مقدار بالای سولفات در آن نمی‌تواند ناشی از گوگرد بازیافتی پالایشگاه باشد. با توجه به اینکه این نمونه از مجاورت زمین‌های کشاورزی روستای گنبدلی برداشت شده است علت مقدار بالای سولفات در آن احتمالاً می‌تواند ناشی از کاربرد کودهای سولفات در زمین‌های کشاورزی منطقه باشد. البته این نقطه در معرض وزش بادهای شمالی نیز قرار گرفته است که به سمت جنوب وزیده و در بردارنده گوگرد هستند. در مقابل، کم‌ترین غلظت سولفات مجموع در نمونه TS12 مشاهده می‌شود که در شمال پالایشگاه قرار داشته و در معرض وزش بادهای حاوی گوگرد قرار ندارد. در ادامه به بررسی شکل‌های مختلف سولفات در نمونه‌های خاک مورد مطالعه پرداخته می‌شود.

شکل سولفات قابل‌حل در آب

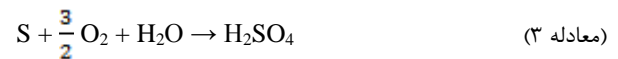
سولفات قابل‌حل در آب شکلی از گوگرد است که به طور اولیه توسط گیاهان جذب می‌شود و به راحتی از طریق شسته شدن از نیمرخ خاک زدوده می‌شود. هنگامی که یون سولفات از خاک شسته می‌شود در افق‌های سنگین‌تر خاک زیرین تجمع می‌یابد (خاک‌هایی با مقدار رس بیشتر) (Oldham, 2011; Orem et al., 2013). در دسترس‌پذیری این شکل از سولفات به طور عمده تحت‌تأثیر نرخ تبلور گوگرد آلی در خاک قرار دارد. نرخ که پیشرفت آن به شرایط محیطی خاک و فعالیت آنزیم‌هایی مانند آریل سولفاتاز بستگی دارد (Tabatabaei, 1982). اگرچه فرض بر این است که سولفات قابل‌حل در آب به راحتی در دسترس گیاهان قرار می‌گیرد، اغلب خاک‌های سطحی حاوی مقادیر اندکی از این شکل سولفات هستند که نشان دهنده ارتباط ضعیفی میان سولفات قابل‌حل در آب و رشد گیاهان می‌باشد (Spencer and Freney, 1960; Rathore et al., 2015). به دلیل در دسترس‌پذیری بالای شکل سولفات قابل‌حل در آب و همچنین تأثیر قابل توجه بر روی رشد گیاهان در اغلب تحقیقات انجام شده حد مجاز این شکل از سولفات برای محصولات کشاورزی ذکر شده است (جدول ۲).

جدول ۲- طبقه‌بندی سطح خطر ناشی از سولفات قابل حل در آب خاک برای گیاهان (Little and Syam, 2009).
 Table 2. Classification of risk level of water soluble sulfate for plants (Little and Syam, 2009).

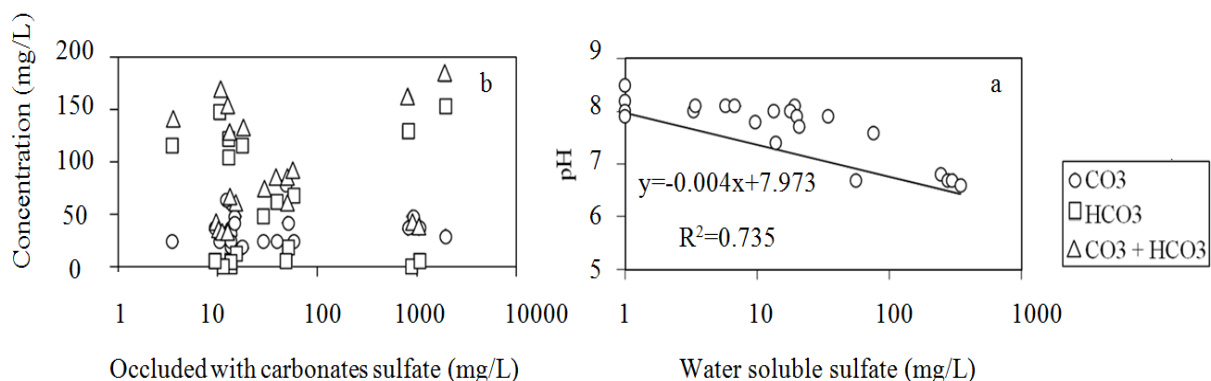
Water soluble sulfate concentration (mg/L)	Risk level
3000>	Low
5000-3000	Medium
8000-5000	Medium to high
10000-8000	High to unacceptable
10000<	Unacceptable

نمونه‌های خاک مورد مطالعه نشان داده شده است. بر طبق این شکل با افزایش تمرکز سولفات قابل حل در آب میزان pH به طور قابل توجهی کاهش می‌یابد و می‌توان گفت حضور این آنیون توانسته است در ایجاد شرایط اسیدی در خاک مؤثر باشد. علاوه بر نقش گوگرد بازیافتی در کاهش pH، حضور دی اکسید گوگرد در اتمسفر منطقه را نیز می‌توان از دیگر عوامل مهم در این رابطه عنوان کرد. در بهترین شرایط کارکرد پالایشگاه گاز شهید هاشمی‌نژاد، روزانه ۱۸۷/۲ تن بخار و گازهای حاوی SO₂ به محیط وارد می‌شود که غلظت این گاز از خروجی دودکش طبق محاسبات انجام شده برابر ۴۹۰۰ ppm برآورد گردیده است (Kavosh-Pay Advisor Engineering Company, 2010). همچنین میانگین اندازه‌گیری شده این گاز در طول ۹ ماهه اول سال ۱۳۸۶ در ضلع جنوبی واحد بازیافت گوگرد، محوطه قالبگیری گوگرد و روستای نوبنیاد واقع در ۸ کیلومتری جنوب پالایشگاه به ترتیب ۰/۲۲، ۰/۱۹۵ و ۰/۴۲ ppm بوده است (Jangjoo et al., 2008) که این مقادیر بیشتر از استاندارد مجاز انتشار این گاز به میزان ۰/۲ ppm است (Riordan and Adeeb, 2004)، به طوری که منطقه را شدیداً تحت-تأثیر قرار داده و اثرات آلودگی آن تا مسافت‌های زیادی از پالایشگاه را در بر می‌گیرد. بنابراین علیرغم اینکه خاک‌های سطحی معمولاً حاوی مقادیر اندکی از این شکل سولفات هستند، خاک‌های مورد مطالعه حاوی مقادیر قابل توجهی سولفات قابل حل در آب می‌باشند که بر کاهش pH خاک نیز تأثیر گذارده است.

با مقایسه غلظت سولفات قابل حل در آب در نمونه‌های خاک مورد مطالعه با مقادیر ارائه شده در این جدول مشخص می‌شود تمامی نمونه‌ها از نظر حضور این شکل از سولفات دارای خطر کم بوده و از این نظر برای رشد گیاهان زراعی تهدیدی محسوب نمی‌شوند. pH خاک می‌تواند در دسترس پذیری مواد مغذی را برای گیاهان مختلف در خاک به شدت تحت تأثیر قرار دهد و میزان بهینه آن در جذب مواد مغذی خاک برای گیاهان ۶/۵ است. حضور گوگرد در خاک موجب کاهش pH خاک‌های قلیایی می‌شود که این کاهش در اثر فعالیت باکتری‌های تیوباسیلوس است که گوگرد موجود در خاک را به اسید سولفوریک تبدیل می‌کنند (معادله ۳). آهنگ این واکنش تابعی از اندازه ذرات گوگرد و ساختار بلوری آن است و تأثیر این عوامل در بین اشکال مختلف گوگرد متغیر است (Neeley et al., 2010).



در اتمسفر نیز گوگرد ابتدا به شکل SO₂ گازی و ریزگردهای حاوی گوگرد وجود دارد که با نرخ تبدیل در حدود ۰/۱ درصد در هر ساعت در اتمسفر مرطوب و تحت تأثیر نور خورشید به سولفیت (SO₃⁻) و سپس به اسید سولفوریک (H₂SO₄) تبدیل می‌شود (Edwards, 1998). ثابت شده است که انتشارات اتمسفری گوگرد که به صورت اسید سولفوریک بر روی خاک ته‌نشین می‌شوند اسیدی شدن آن را در نواحی صنعتی تسریع می‌کنند (Munoz, 2007; Thi Lan et al., 2018). در شکل ۲a رابطه بین شکل سولفات قابل حل در آب و میزان pH اندازه‌گیری شده در



شکل ۲- (a) تأثیر شکل سولفات محلول در آب بر کاهش pH نمونه‌های خاک و (b) رابطه بین شکل سولفات متصل به کربنات با آنیون‌های CO₃²⁻ و HCO₃⁻ در نمونه‌های خاک مورد مطالعه.

Fig. 2. (a) Effect of water soluble sulfate on pH decrease, and (b) Relation between occluded with carbonates sulfate and CO₃²⁻ and HCO₃⁻ anions in the soil samples.

شکل سولفات متصل به کربنات‌ها

کربن غیر آلی در خاک غالباً به صورت کانی‌های کربناته مانند کلسیت (CaCO_3)، دولومیت ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) و کلسیت‌های منیزیمی ($\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x\text{CO}_3$) دیده می‌شود. سایر ترکیبات کربناته مانند آراگونیت (CaCO_3) و سیدریت (FeCO_3) به ندرت در خاک یافت می‌شوند. کربنات‌ها در خاک می‌توانند به صورت اولیه (حاصل از فرسایش سنگ منشأ) و یا ثانویه (حاصل از فرآیندهای تشکیل خاک) در خاک وجود داشته باشند. کربنات‌های ثانویه معمولاً به صورت بلورهای کلسیت در اندازه‌های سیلت و یا رس وجود دارند که به آسانی قابل تشخیص هستند. بلورهای بزرگ‌تر کلسیت و دولومیت نیز غالباً دارای منشأ اولیه هستند (Carter and Gregorich, 2008; Skwierawska et al., 2014). سولفات متصل به کربنات‌ها به دلیل اینکه بخش مهمی از سولفات مجموع را تشکیل می‌دهد، اهمیت زیادی دارد. عقیده بر این است که این شکل می‌تواند شامل هر یک از موارد زیر باشد: ۱) سولفات موجود در آب‌های منفذی و مواد آلی محلول، ۲) تیوسولفات، پلی سیانات‌ها و پلی سولفیدها و ۳) ترکیبات آلی ناپایدار گوگرد مانند استر سولفات‌ها و آمینواسیدهای حاوی گوگرد که هر سه می‌توانند در طی فرآیندهای خاک‌زایی از جمله کربناتی شدن در شبکه کانی‌های کربناته ثانویه تمرکز یابند (Nriagu and Soon, 1985; Bouranis et al., 2018). سولفات قابل حل در HCl شامل دو نوع سولفات است: سولفات معدنی و سولفات آلی (Shan et al., 1991). به دلیل اینکه سولفات آلی ممکن است شامل هر دو نوع استر سولفات‌ها یا سولفات قابل حل در HCl باشد، تنها ماهیت سولفات نوع دوم یعنی سولفات قابل حل در HCl در نظر گرفته می‌شود. با توجه به اینکه سولفات محلول در آب و سولفات جذب شده توسط آب و محلول NaH_2PO_4 استخراج می‌شوند، می‌توان نتیجه گرفت که سولفات محلول در HCl ممکن است به یک یا چند شکل جامد در خاک متصل باشد که می‌تواند به طور کامل و یا بخشی توسط HCl انحلال یابد (Chen et al., 1997). علاوه بر کربنات‌ها، کانی‌هایی مانند ژپیس، انیدریت، سلسیت، باریت یا سایر کانی‌های سولفاتی که به همراه کانی‌های کربناتی رسوب می‌کنند نیز می‌توانند حاوی سولفات نامحلول باشند. هم‌چنین اکسیدها یا هیدروکسیدهای آهن و آلومینیوم نیز ممکن است در تأمین این شکل از سولفات اهمیت داشته باشند (Wedepohl, 1978). در شکل ۲b رابطه میان غلظت شکل سولفات متصل به کربنات و مقدار آنیون‌های کربنات و بی‌کربنات در نمونه‌های خاک مورد مطالعه نشان داده شده است. براساس این شکل رابطه میان شکل سولفات متصل به کربنات و غلظت آنیون‌های کربنات ($R^2 = 0.03$ و $y = 0.001x + 33.69$) و بی‌کربنات ($R^2 = 0.76$ و $y = 0.31x + 44.04$) رابطه معناداری نمی‌باشد و نمی‌توان گفت با افزایش مقدار آنیون‌های کربنات و بی‌کربنات تمرکز شکل سولفات متصل به کربنات‌ها نیز افزایش یافته است. از این رو و با توجه به اینکه در منطقه مورد مطالعه سازندهای حاوی ژپیس و انیدریت وجود دارند می‌توان گفت چنین کانی‌هایی می‌توانند به عنوان منشأ این شکل از سولفات دارای اهمیت باشند.

شکل سولفات جذب شده

عواملی که میزان سولفات جذب شده در خاک را کنترل می‌کنند شامل ترکیب کانی‌شناسی خاک، محتوا و ماهیت مواد آلی، pH و حضور

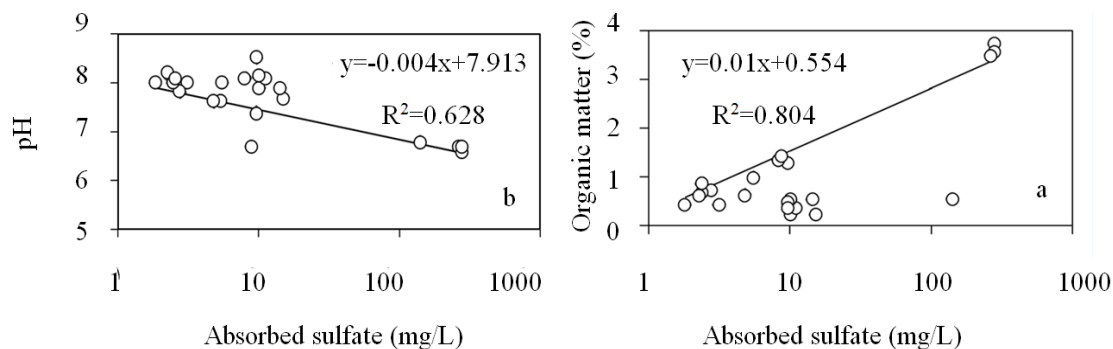
سایر یون‌ها است. جذب سولفات در خاک به طور کامل برگشت پذیر و وابسته به غلظت این آنیون است که این البته به طبیعت موادی از جمله مقدار و نوع کانی‌های رسی وابسته است و اکثراً در خاک‌های حاوی مقادیر زیادی هیدروکسیدهای آلومینیوم و آهن روی می‌دهد (Ivanov and Freney, 1983; Rodriguez et al., 2018). مواد آلی نیز می‌توانند جذب سولفات را از طریق دو مکانیسم مخالف تحت تأثیر قرار دهند. بین آنیون‌های آلی و سولفات احتمال رقابت برای پر کردن مکان‌های جذب وجود دارد و اغلب مطالعات نشان داده‌اند که در این رقابت یون‌های آلی نسبت به یون سولفات به طور ترجیحی توسط کانی‌های رسی و اکسیدها جذب می‌شوند (Martinez et al., 1998; Liu et al., 1999). به عبارت دیگر، تشکیل کمپلکس‌های هوموسی آهن و آلومینیوم (Shoji and Fujiwara, 1984; Farooq et al., 2018) و جلوگیری از تبلور اکسیدهای آهن و آلومینیوم که توسط مواد آلی انجام می‌شود (Huang and Schnitzer, 1986; Schwertmann, 1985) نقش مواد آلی موجود در نمونه‌های خاک مورد مطالعه در بالا بردن تمرکز شکل سولفات جذب شده نشان داده شده است که براساس آن رابطه مستقیمی بین افزایش تمرکز این شکل سولفات و مواد آلی اندازه‌گیری شده در این نمونه‌ها ($R^2 = 0.18$) وجود دارد. اما این نکته نیز قابل ذکر است که مواد آلی موجود در خاک علاوه بر تأثیر مثبت در افزایش شکل سولفات جذب شده، می‌توانند تأثیر منفی هم داشته و موجب کاهش تمرکز این شکل از سولفات در خاک شوند. این موضوع به تشکیل کمپلکس‌های هوموسی آهن و آلومینیوم به عنوان مکان‌های جذب اشاره می‌نماید که چنانچه آنیون‌های آلی برای مکان‌های جذب با سولفات رقابت نمایند می‌توانند جذب سولفات را کاهش دهند. تأثیرات این خصوصیات بستگی به نوع خاک دارد (Jung et al., 2011). pH خاک رابطه معکوسی با جذب سولفات نشان می‌دهد (Marsh et al., 1987; Yu et al., 1997). در خاک‌هایی با میزان شارژ متغیر، این موضوع می‌تواند مربوط به افزایش شارژ مثبت سطوح ذرات به هنگام کاهش pH باشد. در شکل ۲b رابطه میان pH و تمرکز شکل سولفات جذب شده در نمونه‌های خاک مورد مطالعه نشان داده شده است و بر طبق آن با کاهش pH شکل سولفات جذب شده افزایش می‌یابد. به عبارت دیگر کاهش pH خاک بیانگر افزایش شکل سولفات جذب شده است.

شکل سولفات آلی

مواد آلی موجود در خاک که به طور مستقیم حاصل بقایای گیاهان و جانوران هستند، عامل مهمی در تأمین غذای اکثر جانداران به شمار می‌روند. واژه مواد آلی برای طیف وسیعی از اجزای آلی در خاک به کار می‌رود که می‌تواند شامل مواد آلی زنده یا غیر زنده باشد. مواد آلی غیر زنده می‌توانند به مواد آلی محلول، مواد آلی دانه ریز و هوموس (زغال چوب و مواد آلی زغال شده) تجزیه شوند (Charman and Roper, 2007). گوگرد آلی گاه تا بیش از ۹۵٪ مقدار گوگرد موجود در خاک را تشکیل می‌دهد (Rodrigues et al., 2008). به طوری که رابطه نزدیک میان کربن آلی، نیتروژن مجموع و گوگرد مجموع این موضوع را نشان می‌دهد، ولی با این وجود گوگرد به شکل سولفات می‌تواند به راحتی در دسترس گیاهان قرار گیرد. گوگرد آلی در خاک به سه شکل وجود دارد: ترکیباتی

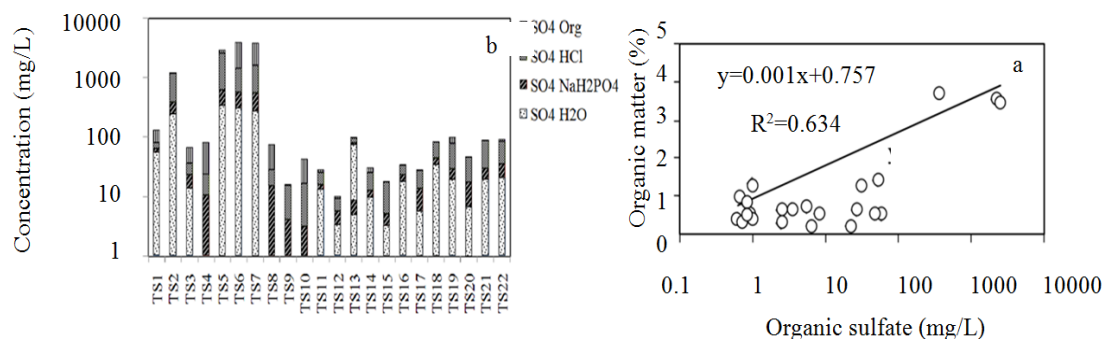
مطالعه تعیین نمود. به عبارت دیگر حضور پالایشگاه در منطقه و فعالیت آن در جهت بازیافت گوگرد نتوانسته است موجب تمرکز سولفات در نواحی مجاور شود. با توجه به این نکته، حضور سولفات در نمونه‌های خارج از محوطه پالایشگاه منشأ طبیعی داشته و می‌توان عامل کنترل کننده غلظت سولفات را در این نمونه‌ها فرآیندهای طبیعی در نظر گرفت. اما این نکته حائز اهمیت است که نمونه‌های داخل پالایشگاه و در مجاورت محل قالبگیری گوگرد از نظر حضور سولفات در حد بسیار بالاتری نسبت نمونه‌های خارج پالایشگاه قرار دارند. با وجود اینکه حضور گوگرد و ترکیبات آن نقش مهمی در باروری خاک ایفا می‌کند، اما تمرکز بالای این عنصر می‌تواند تأثیرات منفی بر روی خاک و سایر اکوسیستم‌ها داشته باشد. تأثیراتی مانند اکسایش بیولوژیکی گوگرد و تولید اسید سولفوریک و افزایش اسیدیته خاک و کاهش pH آن، افزایش مقدار سولفات قابل حل در خاک، کاهش تمرکز کاتیون‌های اساسی خاک، کاهش فعالیت میکروارگانیسم‌ها، افزایش مقدار یون‌های بالقوه سمی مانند منگنز و آلومینیوم، کاهش در دسترس پذیری سایر مواد مغذی مانند فسفر، و افزایش فرسایش خاک که نیازمند مدیریت صحیح و روش‌های مناسب است تا اثرات زیست‌محیطی ناشی از حضور گوگرد و ترکیبات آن در خاک کاهش یابد (Bertrand, 1973; Gravenland and Kacsinko, 1974).

با پیوندهای S-O (استر سولفات‌ها)، ترکیباتی با یک پیوند S-C (آمینو اسیدها) و ترکیبات حاوی گوگرد ساکن یا باقیمانده (Rodrigues et al., 2008). در نمونه‌های خاک مورد مطالعه میانگین سولفات آلی حدود ۰.۴۱٪ از میانگین سولفات مجموع را تشکیل می‌دهد که در مقایسه با شکل‌های سولفات قابل حل در آب، جذب شده و متصل به کربنات‌ها که به ترتیب ۱۱/۵، ۸/۵ و ۳۹ درصد از سولفات مجموع را تشکیل داده‌اند، تمرکز بیشتری را نشان می‌دهد. با وجود پائین بودن مقدار مواد آلی اندازه‌گیری شده با میانگین ۱/۰۶ درصد در نمونه‌های خاک مورد مطالعه، بررسی مقدار سولفات آلی و مواد آلی موجود در این نمونه‌ها رابطه‌ای خطی و مستقیم ($R^2=0.163$) را بین آنها نشان می‌دهد (شکل ۴a)، به این معنا که گوگرد همراه با بخش قابل توجهی از مواد آلی اندازه‌گیری شده در نمونه‌های خاک وجود دارد. در شکل ۴b غلظت شکل‌های مختلف سولفات در نمونه‌های خاک مورد مطالعه با یکدیگر مقایسه شده است. بدون در نظر گرفتن سه نمونه خاک داخل پالایشگاه و همچنین نمونه TS_2 که این چهار نمونه بیشترین مقادیر سولفات را در تمامی شکل‌ها نشان می‌دهند، به ترتیب شکل سولفات متصل به کربنات‌ها ($R^2=0.402$)، سولفات جذب شده ($R^2=0.41$)، سولفات قابل حل در آب ($R^2=0.36$) و سولفات آلی ($R^2=0.101$) با افزایش فاصله از پالایشگاه افزایش بسیار ضعیفی نشان می‌دهند. از این رو نمی‌توان رابطه مشخصی میان فاصله نقاط نمونه‌برداری از پالایشگاه و مقدار شکل‌های مختلف سولفات در نمونه‌های خاک مورد



شکل ۳- (a) رابطه بین شکل سولفات جذب شده با pH و (b) و مواد آلی در نمونه‌های خاک مورد مطالعه.

Fig. 3. (a) Relation between absorbed sulfate with pH, and (b) and organic matter in the soil samples.



شکل ۴- (a) رابطه بین سولفات آلی با مواد آلی موجود در نمونه‌های خاک مورد مطالعه و (b) مقایسه تمرکز شکل‌های مختلف سولفات در نمونه‌های خاک مورد مطالعه.

Fig. 4. (a) Relation between organic sulfur with organic matter in the soil samples, and (b) Comparison of different sulfur forms concentration in the soil samples.

کاهش pH محیط شرایط برای توسعه مواد آلی و تولید اسید هومیک ناشی از بقایای آلی مساعد می‌شود. سولفات مجموع با تمامی اشکال سولفات اندازه‌گیری شده رابطه‌ای مثبت با ضریب همبستگی بالا ($p < 0/05$) نشان داده که با توجه به شرکت تمامی اشکال سولفات در ایجاد سولفات مجموع در خاک موضوعی بدیهی است. بین اشکال مختلف سولفات (قابل حل در آب، جذب شده، متصل به کربنات‌ها و آلی) نیز روابطی مثبت با ضرایب همبستگی بالا دیده می‌شود که نشان دهنده افزایش همزمان سولفات در هر چهار شکل خود در نمونه‌های خاک مورد مطالعه است. از دیگر روابط معنادار می‌توان به رابطه مثبت با ضریب همبستگی بالا بین مواد آلی و تمام اشکال سولفات در خاک به ویژه سولفات جذب شده (شکل ۳a) اشاره نمود. این موضوع نشان می‌دهد وجود مواد آلی در نمونه‌های خاک مورد مطالعه تأثیری مثبت در روند تجمع سولفات داشته است که علت آن را می‌توان تا حدودی به فساد بقایای آلی و تولید اسیدهای ناشی از آنها و در نتیجه مساعد شدن شرایط برای تجمع اشکال مختلف نسبت داد (Brooks and Summons, 2003). هم‌چنین همانطور که پیش از این اشاره شد بین درصد مواد آلی و سولفات آلی نیز رابطه‌ای با ضریب همبستگی بالا وجود دارد (شکل ۴a). یون‌های کربنات و بیکربنات با غلظت سولفات متصل به کربنات‌ها همبستگی قابل توجهی ندارد (شکل ۲b) و همانگونه که ذکر شد وجود سازندهای ژئوسپی و انیدریتی در منطقه می‌توانند به عنوان منبع این شکل از سولفات در نظر گرفته شوند.

جهت تکمیل مباحث ارائه شده فوق می‌توان از تجزیه و تحلیل‌های آماری نیز استفاده کرد. تحلیل رگرسیون، روشی آماری جهت بررسی رابطه بین متغیرها و به طور کلی پژوهش‌های علت و معلولی است. در این روش رابطه بین متغیر یا متغیرهای مستقل با متغیر وابسته نشان داده می‌شود (Momeni and Faal Ghayyumi, 2009). در تحلیل رگرسیون، برای محاسبه ضریب همبستگی که شاخصی است از درجه همبستگی بین دو متغیر چندین روش وجود دارد که پرکاربردترین آنها محاسبه ضریب همبستگی پیرسون (r) است. این شاخص مقادیری بین +۱ تا -۱ دارد که هر چه از لحاظ عددی (بدون توجه به علامت آن) به یک نزدیک‌تر باشد همبستگی قوی‌تری را میان متغیرها نشان می‌دهد (Asghari Jafar Abadi et al., 2013). جهت مشخص شدن ارتباط میان شکل‌های سولفات اندازه‌گیری شده و سایر ویژگی‌ها در نمونه‌های خاک مورد مطالعه تحلیل آماری توسط نرم افزار SPSS V.21 بر روی همبستگی این عوامل انجام شد (جدول ۳). براساس ضرایب همبستگی به دست آمده، بین pH و تمامی اشکال گوگرد در نمونه‌های خاک رابطه منفی با ضریب همبستگی بالا مشاهده می‌شود، به این معنی که وجود گوگرد در خاک تا حدودی توانسته است بر ایجاد شرایط اسیدی در خاک تأثیر داشته باشد. از میان اشکال مختلف سولفات، سولفات قابل حل در آب با داشتن ضریب منفی بالاتر و سطح معناداری کم تر از ۰/۰۵ نسبت به سایر اشکال سولفات در کاهش pH تأثیر بیشتری داشته است (شکل ۲a) و پس از آن سولفات جذب شده قرار دارد (شکل ۳b). مواد آلی نیز با pH رابطه‌ای منفی نشان می‌دهند ($p < 0/05$) که موید این مطلب است که با

جدول ۳ - ضریب همبستگی پیرسون ویژگی‌های اندازه‌گیری شده در نمونه‌های خاک مورد مطالعه.

Table 3. Pearson correlation coefficient of measured characteristics in the soil samples.

	pH	Total sulfate	Water soluble sulfate	Absorbed sulfate	Occluded with carbonates	Organic sulfate	Organic matter	CO ₃ ²⁻	HCO ₃ ⁻
pH	1								
Total sulfate	-0.7634*	1							
Water soluble sulfate	-0.857*	0.9328*	1						
Absorbed sulfate	-0.792*	0.9816*	0.971*	1					
Occluded with	-0.758*	0.864*	0.943*	0.939*	1				
Organic sulfate	-0.587*	0.9*	0.712*	0.804*	0.56	1			
Organic matter	-0.75*	0.912*	0.838*	0.896*	0.826*	0.796*	1		
CO ₃ ²⁻	-0.044	0.149	0.102	0.121	0.06	0.193	0.055	1	
HCO ₃ ⁻	-0.127	0	0.211	0.096	0.275	-0.245	0.007	-0.451	1

p < 0/05 *

در انتشار و تمرکز آلودگی در جنوب منطقه مورد مطالعه مؤثر باشد. از میان شکل‌های مختلف سولفات، به ترتیب سولفات آلی، سولفات متصل به کربنات‌ها، سولفات محلول در آب و در نهایت سولفات جذب شده دارای بیشترین غلظت هستند که نمونه‌های داخل پالایشگاه از نظر تمامی این شکل‌ها در حد بالاتری نسبت به سایر نمونه‌ها قرار دارند. دلیل این موضوع نیز حضور سولفات آلی در تمامی خاک‌ها به عنوان بخش مهمی از سولفات مجموع و هم‌چنین سنگ شناسی منطقه است که علاوه بر سازندهای

نتیجه‌گیری

براساس نتایج به دست آمده می‌توان گفت آلودگی ناشی از ترکیبات گوگردی تولیدی در منطقه پالایشگاه گاز شهید هاشمی‌نژاد در خاک نواحی جنوبی آن مشاهده می‌شود، ولی شدت این آلودگی در مورد نمونه‌هایی که از داخل سایت پالایشگاه برداشت شده‌اند بسیار مشخص‌تر است. اما با توجه به جهت وزش غالب باد در منطقه و مقدار کم‌تر سولفات موجود در نمونه شمال پالایشگاه می‌توان گفت عامل باد نیز توانسته است

است. حضور سولفات در خاک منطقه می‌تواند باعث ناپایداری و از بین رفتن ساختمان خاک، به هم ریختگی توازن کاتیون‌های مورد نیاز برای رشد گیاهان، تسریع فرسایش خاک و بالا رفتن غلظت عناصری مانند منگنز و آلومینیوم در خاک شده که با ورود به زنجیره غذایی تهدیدی جدی برای سلامتی ساکنین منطقه محسوب می‌شوند.

قدردانی

این مقاله براساس طرح پژوهشی شماره ۳/۲۷۶۱۶ تهیه شده است که بدین وسیله از حمایت معاونت پژوهشی دانشگاه فردوسی مشهد قدردانی می‌گردد. همچنین از شرکت پالایش گاز شهید هاشمی نژاد برای همکاری‌های مؤثر در بازدید از منطقه و انجام نمونه‌برداری‌های میدانی سپاس‌گزاری می‌شود.

کربناتی، سازندهای ژیبسی و انیدریتی را نیز در برمی‌گیرد که می‌توانند تمرکز قابل توجهی از سولفات نامحلول داشته باشند. شکل سولفات آلی بخش مهمی از مواد آلی موجود در نمونه‌های خاک مورد مطالعه را تشکیل می‌دهد که وجود ضریب همبستگی بالا میان این شکل از سولفات و مواد آلی مؤید این مطلب است.

از مهم‌ترین عواملی که غلظت شکل سولفات جذب شده را در نمونه‌های خاک مورد مطالعه کنترل می‌کنند می‌توان به میزان pH خاک و مواد آلی موجود اشاره کرد. از نتایج زیست محیطی وجود سولفات در خاک و همچنین گاز SO₂ در اتمسفر منطقه مورد مطالعه که مساحت قابل توجهی را در برمی‌گیرد و می‌تواند باعث تشدید آلودگی نه تنها در خاک بلکه در منابع آب و گیاهان و جانداران منطقه شود، بالا رفتن سطح سولفات مجموع در خاک و کاهش مقدار pH به میزان قابل توجهی است که در اثر اکسیداسیون بیولوژیکی گوگرد و ترکیبات آن در خاک روی داده

منابع

- Afshar Harb, A., 1982. 1:250000 Geological map of Sarakhs, (No.1.4), Ministry of petroleum, Tehran.
- Afshar Harb, A., 1997. Geology of Koppeh-Dagh, Geological Survey of Iran, Tehran, p.275.
- Asghari Jafar Abadi, M., Soltani, A., Mohammadi, M., 2013. Statistics series: correlation and regression. Journal of Diabetes and Lipids of Iran 12, 479-506.
- Balik, J., Kulhanek, M., Cerny, J., Szakova, J., Pavlikova, D., Cermak, P., 2009. Differences in soil sulfur fractions due to limitation of atmospheric deposition. Plant and Soil Environment 55, 344-352.
- Bertrand, R.A., 1973. Reclaiming of Soils Made Barren by Sulphur from Processing Plants. Dissertation, University of Alberta, Canada.
- Blair, G.J., Chinoim, N., Lefroy, R.D.B., Anderson, G.C., Crocker, G.J., 1991. A soil sulfur test for pastures and crops. Australian Journal of Soil Research 29, 619-626.
- Bouranis, D.L., Chorianopoulou, S.N., Margetis, S., Saridis, G.L., Sigalas, P.P., 2018. Effect of elemental sulfur as fertilizer ingredient on the mobilization of Iron from the iron pools of a calcareous soil cultivated with Durum Wheat and the crop's iron and sulfur nutrition. Agriculture 8, 10-17.
- Brocks, J.J. Summons, R.E., 2003. Sedimentary hydrocarbons, biomarkers for early life. Treatise on Geochemistry 8, 63-115.
- Carter, M.R., Gregorich, E.G., 2008. Soil Sampling and Methods of Analysis, 2th edition, CRC Press, Taylor & Francis Group, United States of America, p.1263.
- Charman, P.E.V., Roper, M.M., 2007. Soil Organic Matter: Their Properties and Management, 3th edition, Oxford University Press, Melbourne, p.320.
- Chavoshi, B., Masoudi Nezhad, M.R., Adib Zadeh, A., 2011. Evaluation the amount of emission and sulfur dioxide emission factor from Tehran Oil Refinery. Iranian Journal of Health Environment 4, 233-244.
- Chen, B., Shan, X., Shen, D., Mou, S., 1997. Nature of the HCl-soluble sulfate in the sequential extraction for sulfur speciation in soils. Fresenius Journal of Analytical Chemistry 357, 941-945.
- Edwards, P., 1998. Sulfur Cycling, Retention, and Mobility in Soils: A Review (NE-250), United States Department of Agriculture (USDA), United States of America, p.22.
- Farooq, M., Bakhtiar, M., Ahmed, S., Ilyas, N., Iltaf Khan., Saboor, A., Solangi, I.A., Ali Yar Khan., Shoaib Khan, Imran Khan., 2018. Influence of sulfur and boron on the growth and yield of Broccoli. International Journal of Environmental & Agriculture Research 4, 9-16.
- Graveland, D.N., Kacsinko, F., 1974. Subsurface Disposal of Elemental Sulphur, Alberta Environment, Canada, p.56.
- Havlin, J.L., Beaton, J.D., Tisdale., S.L., Nelson, W.L., 2004. Soil Fertility and Fertilizers: An Introduction to Nutrient Management, Pearson Education Incorporation, Singapore, p.250.
- Huang, P.M., Schnitzer, M., 1986. Interactions of Soil Minerals with Natural Organics and Microbes, Soil Science Society of America Publication, Medison, p.593.
- Ivanov, M.V., Freney, J.R., 1983. The Global Biogeochemical Sulfur Cycle, John Wiley & Sons Incorporation, New York, p.465.
- Jaefari Haghghi, M., 2003. Main physical and chemical sampling and analyses emphasizing theory and applied principles, Nedaye Zohaa Publication, Sari, p.115.
- Jangjoo, M., Ejtehadi, H., Danesh, S., 2008. Introduction to suitable plant species to farm in around gas refinery of Sarakhs. Research plan. Ferdowsi University of Mashhad, Mashhad.

- Jung, K., Ok, Y., Chang, S., 2011. Sulfate adsorption properties of acid-sensitive soils in the Athabasca oil sands region in Alberta, Canada. *Chemosphere* 84, 457-463.
- Karimizarchi, M., Aminuddin, H., 2015. Effect of elemental sulphur on soil micronutrients mobility. *Journal of Agricultural Science and Food Technology* 1, 34-42.
- Kavosh-Pay Advisor Engineering Company., 2010. The successive studies of water resources in Sarakhs region: Environmental report. Regional water incorporation of Khorasan Razavi, Mashhad, p.253.
- Landers, D.H., David, M.B., Mitchell, M.J., 1983. Analysis of organic and inorganic sulfur constituents in sediments, soils and water. *International Journal of Analytical Chemistry* 14, 245-256.
- Little, D.N., Syam, N., 2009. Recommended Practice for Stabilization of Sulfate Rich Sub grade Soils, Texas Transportation Institute, Texas A&M University, Texas, p. 56.
- Liu, F., He, J., Colombo, C., Violante, A., 1999. Competitive adsorption of sulfate and oxalate on goethite in the absence or presence of phosphate. *Soil Science* 164, 180-189.
- Marsh, K.B., Tillman, R.W., Syers, J.K., 1987. Charge relationships of sulfate sorption by soils. *Soil Science Society of America Journal* 51, 318-323.
- Martinez, C.E., Kleinschmidt, A.W., Tabatabai, M.A., 1998. Sulfate adsorption by variable charge soils: effect of low-molecular weight organic acids. *Biology and Fertility of Soils* 26, 157-163.
- Maynard, D.G., Germida, J.J., Addison, P.A., 1986. The effect of elemental sulfur on certain chemical and biological properties of surface organic horizons of a forest soil. *Canadian Journal for Research* 16, 1050-1054.
- Momeni, M., Faal Ghayyumi, A., 2009. Comparison of regression analysis types to accounting data. *Journal of Accounting researches and Audit* 16, 103-112.
- Morche, L., 2008. S-Flusse und raumliche Veränderungen anorganischer und organischer Schwefelfraktionen im Boden sowie deren An- und Abreicherung in der Rhizosphäre landwirtschaftlicher Kulturpflanzen unter partiellem Einsatz des Radioisotops ³⁵S. Ph.D thesis. Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität, Bonn.
- Munoz, S.I., 2007. *Ecological Research Progress*, Nova Science Publishers, New York, p.225.
- Neeley, F., Heguy, D., Karr, J., 2010. Sulfur: At the Crossroads of Energy, the Environment, and Agriculture. *Fertilizer International* 388, 68-72.
- Nriagu, J.O., Soon, Y.K., 1985. Distribution and isotopic composition of sulfur in lake sediments of northern Ontario. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 49, 823-834.
- Oldham, L., 2011. Secondary Plant Nutrients: Calcium, Magnesium, and Sulfur (POD-04-11), Mississippi State University Extension Service, United States of America, p.4.
- Orem, W., Gilmour, C., Axelrad, D., Krabbenhoft, D., Scheidt, D., Kalla, P., McCormick, G., Gabriel, M., Aiken, G., 2013. Sulfur in the South Florida Ecosystem: Distribution, Sources, Biogeochemistry, Impacts, and Management for Restoration. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 41, 249-288.
- Padideh, Y., 2006. Geochemical assessment of gas reservoirs of Koppeh-Dagh basin. Dissertation. Amir Kabir University, Tehran.
- Pawels, J.M., Van Ranst, E., Verloo, M., Mvondo, Z.A., 1992. *Soil and Plant Analysis*, Sheffield Academic Press, Bruxelles, p.225.
- Pritzel, J., Mayer, B., Legge, A., 2004. Cumulative impact of 40 years of industrial sulfur emissions on a forest soil in west-central Alberta (Canada). *Environmental Pollution* 132, 129-144.
- Rathore, S.S., Shekhawat, K., Kandpal, B.K., Premi, O.P., Singh, S.P., Singh, G.C., Singh, D., 2015. Sulphur management for increased productivity of Indian mustard: a review. *Annals of Plant and Soil Research* 17, 1-12.
- Rezaei, S., Khavazi, K., Nezami, M.T., Saadat, S., 2015. Effects of elemental sulfur and soil compaction on microbial biomass carbon and soil enzyme activities. *International Journal of Biosciences* 6, 7-14.
- Riordan, D., Adeeb, F., 2004. Air Quality Monitoring for Sulfur Dioxide in Metropolitan Adelaide, Environment Protection Authority, Adelaide, p.27.
- Rodrigues, A.L., Rossete, M., Bendassolli, J.A., Trivelin, P.C.O., 2008. Organic Sulfur Oxidation to Sulfate in Soil Samples for Total Sulfur Determination by Turbidimetry. *Revista Brasileira de Ciência do Solo* 32, 2547-2553.
- Rodriguez, N., McLaughlin, M., Pennock, D., 2018. *Soil Pollution, A Hidden Reality*, Food and Agriculture Organization of the United Nations, Rome, p.160.
- Salim Pour, S., 2011. Effect of sulfur on increase yield and improve agricultural products (Nutritional and corrective role in calcareous soils) and its importance to use, Agricultural Promotion Coordination Management Publication, Ahvaz, p.21.
- Sankhyan, N.K., Kumari, N., Dutta, J., Sharma, S., Sharma, G.D., 2014. Status and distribution of sulfur in acidic alfisols of District Kangra, Himachal Pradesh. *Communications in Soil Science and Plant Analysis* 46, 1659-1667.
- Schonhof, I., Blankenburg, D., Muller, S., Krumbein, A., 2007. Sulfur and nitrogen supply influence growth, product appearance, and glucosinolate contents of broccoli. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science* 170, 65-72.
- Schwertmann, U., 1985. The effect of pedogenic environments on iron oxide minerals *Advances in Soil Science* 1, 171-200.

- Shahid Hashemi Nezhad Gas Refining Company, 2011. The comprehensive information of Shahid Hashemi Nezhad gas refining incorporation (Khangiran). National Gas Company of Iran, Mashhad, p.85.
- Shan, X., Chen, B., Jin, L., Zheng, Y., Hou, X., Mou, S., 1991. Determination of sulfur fractions in soils by sequential extraction, inductively coupled plasma-optical emission spectroscopy and ion chromatography. *Chemical Speciation and Bioavailability* 4, 97-103.
- Shoji, S., Fujiwara, Y., 1984. Active aluminum and iron in the humus horizons of Andosols from Northeastern Japan: their forms, properties, and significance in clay weathering. *Soil Science* 137, 216-226.
- Skwierawska, M., Zawartka, L., Skwierawski, A., Nogalska, A., 2014. The effect of different sulfur doses and forms on changes of soil heavy metals. *Plant and Soil Environment* 58, 135-140.
- Spencer, K., Freney, J.R., 1960. A comparison of several procedures for estimating the sulfur status of soils. *Australian Journal of Agricultural Research* 11, 948 - 959.
- Srinivasulu, M., Mohiddin, G., Quimbiulco, K., Rueda Ortiz, D., Tirado, J., Rangaswamy, V., 2015. Effect of Pesticides Alone and in Combinations on Sulphur Oxidation in Soils. *International Journal of Current Microbiology and Applied Sciences* 4, 412-418.
- Tabatabai, M.A., 1982. *Methods of Soil Analysis: Chemical and microbiological properties*, American Society of agronomy, Soil Science Society of America, Madison, p.560.
- Thi Lan, B.N., Kobayashi, T., Suetsugu, A., Tian, X., Kameya, T., 2018. Estimating the possibility of surface soil pollution with atmospheric lead deposits using the ADMER model. *Sustainability* 10, 1-12.
- Walkley, A., Black, I.A., 1934. An examination of the Degtjareff method for determining soil organic matter, and a proposed modification of the chromic acid titration method. *Soil Science* 34, 29-38.
- Wedepohl, K.H., 1978. *Handbook of Geochemistry*, Springer-Verlag, Berlin, p.563.
- Yu, T.R., 1997. *Chemistry of Variable Charge Soils*, Oxford University Press, New York, p.500.

