دانشگاه آزاد اسلامی واحد اهر
فصلنامه‌ی کاربرد شیمی در محیط زیست

سال سیزدهم شماره‌ی ۵۱
پاییز ۱۴۰۱، صفحات ۵۱-۴۵

مطالعات آماری و بررسی آلودگی زیست محیطی آرسنیک در رسوبات آبراهه‌ای منطقه زایلیک، جنوب شرق اهر

ابوالفضل حسن‌زاده کولانی
گروه مهندسی معدن، واحد اهر، دانشگاه آزاد اسلامی، اهر، ایران

سمیه بهارلوئی
گروه زمین شناسی، واحد اهر، دانشگاه آزاد اسلامی، اهر، ایران
Email: So.Baharluei@iau.ac.ir

دریافت: ۱۴۰۱/۱۱/۰۳ پذیرش: ۱۴۰۱/۱۱/۱۸

چکیده

در محدوده کانی زایی زایلیک با توجه به بررسی‌های انجام شده آماری در بیش‌تر نمونه‌های برداشت شده از رسوبات آبراهه‌ای غلظت آرسنیک و عنصر همراه آن آنتیموان، بالاتر از حد متوسط آن در پوسته زمین و همچنین بر اساس گزارش U.S. EPA، بیش‌تر از حد استاندارد آن برای مناطق مسکونی و صنعتی است که بر اساس نقشه پراکندگی ژئوشیمیایی این عناصر، بیش‌ترین تمرکز برای آرسنیک، محدوده شمال و شمال شرق منطقه و برای آنتیموان، شمال، جنوب و شرق محدوده مطالعاتی در نظر گرفته شده است و به نظر می‌رسد این غنی شدگی منطبق بر آبراهه هایی است که از رگه‌ها و کپ های سیلیسی شمال منطقه عبور می کنند. بنابراین، این منطقه می‌تواند خاستگاه هر گونه آلودگی احتمالی بوده و اکوسیستم ناحیه را تحت تأثیر قرار دهد.

کلیدواژه: مطالعات آماری، آلودگی زیست محیطی، رسوبات آبراهه‌ای، منطقه زایلیک.

مقدمه

آب‌های زیرزمینی یکی از منابع مهم تامین آب شیرین برای میلیون‌ها انسان در جهان هستند که آلوده شدن آن ها تاثیرات عمده‌ای بر سلامت انسان‌ها، فعالیت صنایع، کشاورزی و محیط زیست دارد [۱]. از میان یون‌های تشکیل دهنده منابع آبی، مهم ترین و تاثیرگذارترین آن‌ها بر سلامتی انسان، یون های فرعی و کمیاب هستند. با توجه به سمی بودن غلظت بالای عناصر کمیاب، مطالعات فراوانی روی این عناصر در منابع آبی صورت گرفته است [۲].

آرسنیک یکی از مهم‌ترین عناصر سمی در طبیعت است که به صورت ترکیبات آلی و غیر آلی حضور دارد. خاستگاه انتشار آرسنیک در طبیعت به دو دسته طبیعی و دست ساز بشر تقسیم می‌شوند. مهم‌ترین موارد بشرساز آرسنیک‌دار، عبارتند از علف‌کش‌ها، حشره‌کش‌ها، مواد خشک کننده، عوامل محرک رشد برای گیاهان و حیوانات و به خصوص مواد محافظ چوب، مقادیر کم‌تری نیز در صنایع شیشه‌سازی و نساجی و در تهیه بعضی از داروهای پزشکی و دامپزشکی مورد استفاده قرار می‌گیرد [۱].

آرسنیک به صورت طبیعی و از دید ژئوشیمیایی همانند آنتیموان و بیسموت است و در ذخایر سولفوری به صورت عنصر طبیعی و یا به صورت ارسنیدها، سولفیدها، سولفات‌ها و اکسیدها یافت می‌شود [۳].

نوع غیرآلی و محلول این عنصر مهم‌ترین شکل آن در آب های زیرزمینی، آب‌های سطحی، خاک و غذا است که از دید سم شناسی حدود ۱۰۰ برابر سمی تر از ترکیبات آلی یا غیر محلول است [۴].

قرار گرفتن مزمن در معرض آرسنیک غیرآلی سبب اختلالات سامانه‌های زیستی مختلف از جمله دستگاه گوارش، دستگاه تنفسی، دستگاه قلبی عروقی، دستگاه خون ساز، دستگاه غدد درون ریز، دستگاه کلیوی، دستگاه عصبی و دستگاه تناسلی و در پایان سبب سرطان می‌شود [۵].

از آن جایی که آلودگی خاک‌ها و آب به دلیل فعالیت‌های صنعتی و معدنکاری منجر به نگرانی‌های جدی زیست محیطی شده است از همین رو، امروزه مسائل زیست محیطی معادن به عنوان یک مسئله مهم در همه کشورها به ویژه کشورهای پیشرفته مد نظر قرار گرفته است و قوانین مربوط به آن روزبه روز سخت تر می شوند. معادن علاوه بر اینکه شکل منطقه بهره برداری را برهم می‌زنند، با آزادسازی یکسری عناصر مضر و سمی از طریق فرآوری ماده ی معدنی و انباشته های مواد باطله آن به داخل سیستم هیدرولوژیکی منطقه (آب‌های سطحی و آب های زیرزمینی) وارد و در نهایت موجب آلودگی آب‌های منطقه و خاک می شوند. در این مطالعه سعی شده است با نمونه‌برداری از رسوبات آبراهه ای منطقه معدنی زایلیک و آنالیز ژئوشیمیایی نمونه ها، وجود و مقدار عناصر سمی از جمله آرسنیک و آنتیموان را در رسوبات آبرفتی تعیین و با مقایسه با متوسط غلظت آن در پوسته زمین و همین طور میزان گسترش آن در منطقه، خطرات احتمالی آن از نظر نفوذ در آب و خاک منطقه را بررسی نمود.

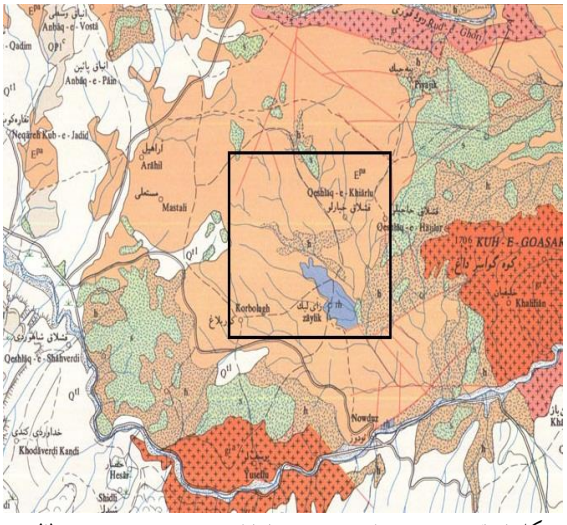
از آن جایی که حوضه آبریز روستای زایلیک از این منطقه تأمین می شود لذا امکان آلودگی آب و خاک به آرسنیک و نیز آثار نامطلوب زیست محیطی روی مردم منطقه و نیز اجزای این اکوسیستم از جمله گیاهان و جانوران دور از انتظار نیست.

زمین شناسی و کانی زایی منطقه

زمین شناسی منطقه‌ی زایلیک شامل مجموعه‌ای از سنگ‌های آتشفشانی ائوسن بالایی با ترکیب حدواسط تا اسیدی شامل آندزیت پورفیری، آندزی‌بازالت، بازالت و سنگ‌های ریوداسیتی همراه با سنگ‌های آذرآواری است که در محدوده ۲۵ کیلومتری جنوب شرق شهرستان اهر و در حد فاصل طول جغرافیایی ۴۷ درجه و ۱۵ دقیقه تا ۴۷ درجه و ۳۰ دقیقه و عرض جغرافیایی ۳۸ درجه و ۱۵ دقیقه تا ۳۸ درجه و ۳۰ دقیقه در نقشه توپوگرافی ۱:۱۰۰۰۰۰ اهر واقع شده است (شکل ۱).

در این منطقه، کانی‌سازی به دو صورت؛ در امتداد درزه ها و شکستگی‌های موجود در سنگ‌ها و در قالب رگه‌های سیلیسی- برشی اتفاق افتاده است. محلول‌های گرمابی حاوی سیلیس و کمپلکس های فلزات پایه با ورود به داخل سیستم-های گسلی و شکستگی‌ها، در اثر تغییر شرایط ترمودینامیکی، عناصر فلزی خود را به صورت سولفیدهای فلزات پایه از جمله مس به جا گذاشته‌اند. تیپ کانی‌زایی در زون‌های دگرسانی (کپ‌های سیلیسی) با کانی‌زایی پیریت همراه است. تیپ کانی‌زایی رگه‌ای در این منطقه به صورت سولفیدی (کالکوپیریت و بورنیت) است.

روند شکستگی های اصلی منطقه شمال غرب- جنوب شرق و شمالی- جنوبی است. بر اساس مطالعه کانی‌های سنگین از نمونه‌های برداشت شده، انتشار کانی‌های زیرکن، اسفن، باریت، روتیل، کوارتز، فلدسپار، کلسیت، آپاتیت و آناتاز به مقدار کم و هم‌چنین کانی‌های هماتیت، پیروکسن، آمفیبول، مگنتیت، اپیدوت، لیمونیت، ایلمنیت، پیریت اکسید و مارتیت در نمونه‌ها مشاهده شده است.



شکل۱: نقشه‌ی زمین‌شناسی ۱:۱۰۰،۰۰۰ اهر و محدوده‌ی مورد مطالعه در روی آن [۶]

مواد و روش‌ها

پس از بازدید از منطقه مورد مطالعه و پیمایش صحرایی، بررسی نقشه زمین شناسی، نقشه توپوگرافی و عکس‌های هوایی منطقه، تعداد ۱۸ نمونه از رسوبات آبراهه‌ای به منظور دستیابی به مقادیر عناصر مختلف به ویژه عناصر سمی همچون آرسنیک و آنتیموان برداشته شد که بعد از آنالیز ژئوشیمیایی به روش ICP-MS و تصحیح مقادیر خارج از ردیف، پارامترهای آماری همچون بیشینه، کمینه، میانگین، میانه، مد و انحراف معیار برای هر یک از عناصر تعیین و نمودارهای مربوط به فراوانی و نقشه توزیع و پراکندگی آن‌ها در منطقه ترسیم گردید که در این مقاله به جهت تأکید بر دو عنصر آرسنیک و آنتیموان، تنها اطلاعات آماری این دو عنصر آورده شده است.

برای محاسبه پارامترهای آماری، از نرم افزار Excel، ترسیم نمودارهای فراوانی، از نرم افزار SPSS و همچنین برای ترسیم نقشه های ژئوشیمیایی و مشخص نمودن گسترش و توزیع این عناصر از نرم افزار Arc GIS استفاده شده است.

نتایج و بحث

پس از آنالیز ژئوشیمیایی نمونه رسوبات برداشت شده از آبرفت‌های منطقه، نتایج به دست آمده از مقادیر آرسنیک و آنتیموان (جدول ۱) مورد مطالعه آماری قرار گرفتند.

در بررسی‌های آماری به مقادیری که به نسبت سایر مقادیر اختلاف معنی داری داشته باشند، مقادیر خارج از ردیف می‌گویند که این مقادیر گاهی به دلیل وجود خطای تجربی (مانند خطای تجزیه)، گاهی به دلیل ناهمگنی موجود در خود جامعه آماری به وجود می‌آید [۷].

روش های متفاوتی برای تصحیح این خطا وجود دارد، که در این جا از روش کاهش بزرگ‌ترین مقدار به یکی قبل از آن برای نمایش مقادیر خارج از ردیف استفاده شد (جدول ۲).

جدول ۱- موقعیت و نتایج تجزیه نمونه رسوبات آبراهه‌ای بر پایه دو عنصر آرسنیک و آنتیموان در منطقه مورد مطالعه (برحسب ppm)

Sample	As	Sb	X	Y
1	21	16	705375	4259452
2	132	18	703801	4260641
3	21	15	704531	4259155
4	23	21	706759	4252050
5	18	13	706209	4258736
6	20	8	704361	4258861
7	49	14	703864	4260570
8	28	23	706254	4257191
9	23	16	706228	4258380
10	33	<5	705377	4258686
11	24	<5	705519	4259373
12	29	18	704545	4258970
13	49	12	706919	4260738
14	42	19	707120	4261656
15	39	11	705392	4261837
16	25	17	702247	4261842
17	28	0	701893	4255937
18	46	16	702766	4255633

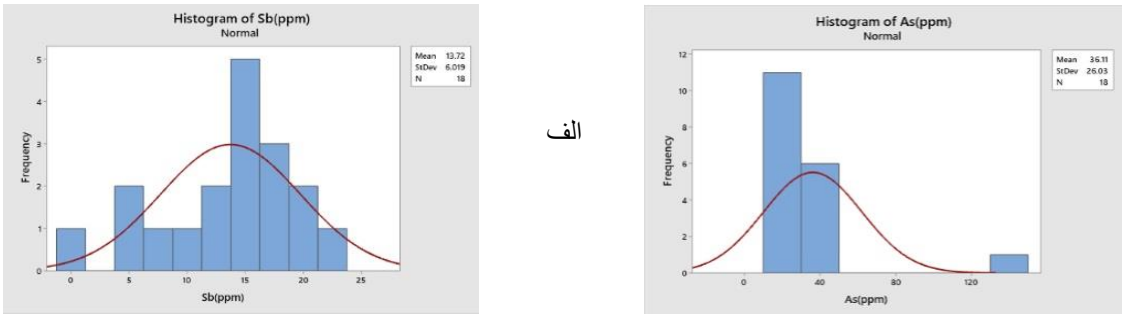
جدول ۲- مقادیر خارج از ردیف و تصحیح آن ها برای داده های مورد مطالعه

Outliers	
Variable	Outlier value
As(ppm)	132

تعیین تغییرات غلظت عناصر در نمونه رسوبات آبراهه‌ای و بررسی نتایج آن می‌تواند ارتباط ماگماتیسم با کانه‌زایی‌های منطقه و نقش آن در آلودگی‌های منطقه را مشخص نماید. از آنجا که کیفیت آب‌های زیرزمینی توسط ژئوشیمی لیتوسفر و هیدروسفر کنترل می‌شود [۸]، لذا بررسی ژئوشیمی سنگ، خاک و رسوبات حوضه آبریز برای مطالعه آلودگی منابع آب حائز اهمیت می‌باشد. با توجه به نتایج آنالیزهای ژئوشیمیایی به دست آمده از نمونه رسوبات آبراهه ای، همان‌طور که در جدول ۳ آمده است، غلظت عنصر آرسنیک در رسوبات منطقه با بیشینه ۱۳۲ و کمینه ۱۸ پی پی ام، میانگین ۳۶/۱۱ و میانه ۲۸ پی پی ام متغیر می باشد. با توجه به اینکه غلظت آرسنیک در پوسته زمین ۰/۵ تا ۲/۵ پی پی ام است [۹]، لذا در تمامی نمونه ها غلظت آرسنیک بالاتر از حد متوسط پوسته زمین می‌باشد. بر اساس گزارش U.S. EPA [۱۰]، حد استاندارد آرسنیک در خاک و رسوبات مناطق مسکونی ۰/۳۹ پی پی ام و در مناطق صنعتی ۱/۶ پی پی ام است. بر اساس این استاندارد همان طور که در شکل ۲- الف، مشاهده می شود در تمام نمونه‌ها غلظت آرسنیک بالاتر از این حد است و در نتیجه برای مناطق مسکونی مطلوب نمی باشد. در منطقه زایلیک کانی‌سازی آرسنیک همراه با عنصر آنتیموان است. بر اساس نتایج ژئوشیمیایی به دست آمده از نمونه رسوبات، غلظت آنتیموان در رسوبات منطقه از ۲۳ پی پی ام تا صفر تغییر می کند. از آن جایی که کلارک این عنصر در پوسته زمین ۰/۱ تا ۰/۹ پی پی ام می‌باشد [۹]. لذا مطابق شکل ۲- ب، آنتیموان نیز در اکثر نمونه‌ها، مقادیری بالاتر از حد متوسط پوسته زمین را نشان می‌دهد.

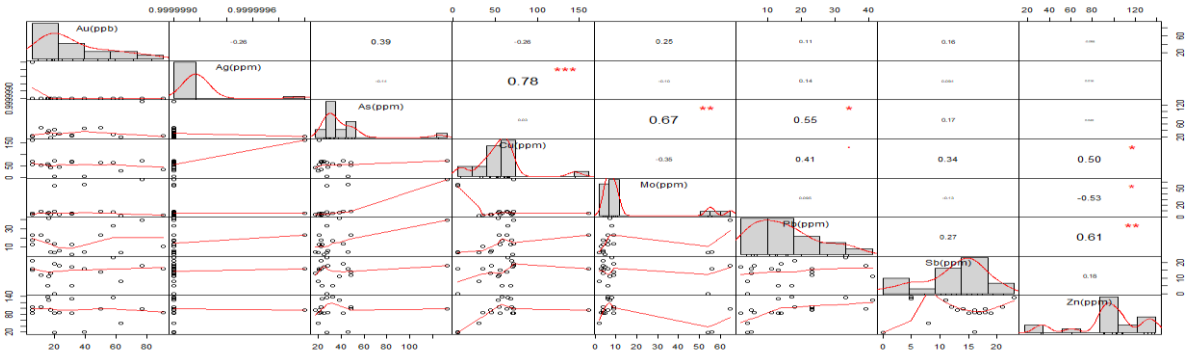
جدول۳- پارامترهای آماری عناصر آرسنیک و آنتیموان در رسوبات آبراهه‌ای منطقه مورد مطالعه

عنصر	میانگین	میانه	مد	انحراف معیار	واریانس	چولگی	کشیدگی	کمینه	بیشینه
As	۳۶/۱۱	۲۸	۲۱،۲۳،۲۸،۴۹	۲۶/۰۳	۶۷۷/۵۲	۳/۲۳	۱۱/۹۱	۱۸	۱۳۲
Sb	۱۳/۷۲	۱۵/۵۰	۱۶	۶/۰۲	۳۶/۲۳	-۰/۷۸	۰/۲۲	۰	۲۳



شکل۲: نمودار توزیع فراوانی عنصر آرسنیک و آنتیموان در رسوبات آبراهه‌ای

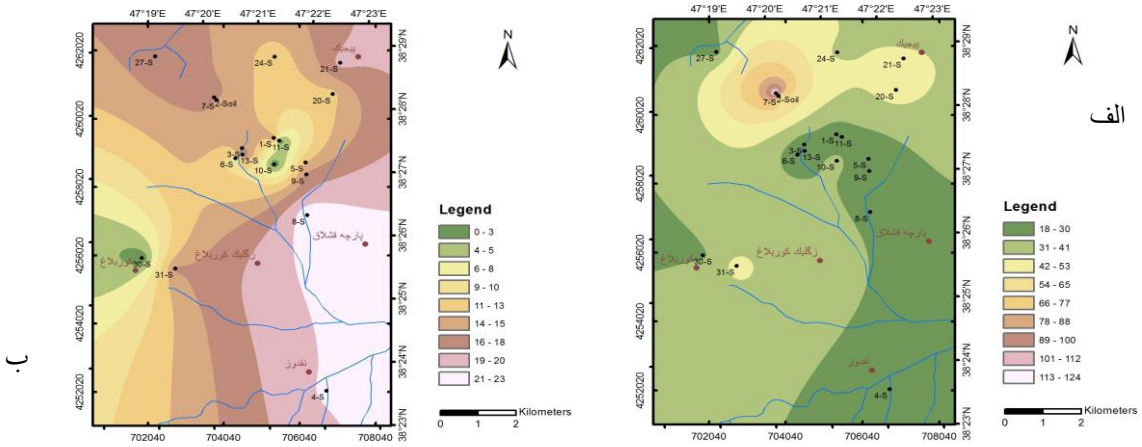
به منظور درک بهتر ارتباط و رفتارسنجی آرسنیک و آنتیموان نسبت به یکدیگر در منطقه، ضریب همبستگی پیرسون برای این عناصر محاسبه و در نمودار شکل ۳، این ضریب همبستگی با مقدار ۰/۱۷۵ مشخص شده است که نشان دهنده یک همبستگی مثبت متوسط بین این دو عنصر است. بنابراین تغییرات آرسنیک و آنتیموان در رسوبات منطقه، هم جهت و وابسته به هم می‌باشد.



شکل ۳: ماتریس همبستگی عناصر رسوبات آبراهه ای در منطقه زایلیک با تاکید بر دو عنصر آرسنیک و آنتیموان (ضرایب همبستگی که در سطح اعتماد ۹۵ درصد با اهمیت هستند را نشان می‌دهد)

ترسیم نقشه ژئوشیمیایی مربوط به نحوه توزیع و گسترش عناصر آرسنیک و آنتیموان در منطقه، بخشی از فاز مطالعاتی در محدوده مورد نظر است که به منظور درک بهتر ارتباط بین اجزا و تفسیر درست نتایج انجام می‌شود. در این مطالعه نقشه‌ها با استفاده از داده های خام مربوط به ۱۸ نمونه از رسوبات آبراهه‌ای به صورت طیفی در نرم افزار Arc GIS ترسیم گردیده‌اند. با توجه به شکل ۴-الف، حضور آرسنیک به طور قابل ملاحظه‌ای در محدوده شمال، شمال شرق منطقه

مطالعاتی دیده می‌شود. از آن جایی که تحرک این عنصر نسبت به دیگر عناصر تقریبا بالاست، به نظر می‌رسد که این عنصر در محدوده مورد مطالعه، از محل تشکیل تا فواصل دورتری را جابه جا شده باشد که این مساله می‌تواند در آلوده شدن آب و خاک منطقه در وسعت زیاد مؤثر باشد. تمرکز عنصر آنتیموان نیز به طور قابل ملاحظه ای در محدوده شمال، جنوب و شرق محدوده مورد مطالعه دیده می شود. آنتیموان به عنوان پاراژنز در کنار عناصر آرسنیک و طلا غنی شدگی محسوسی را در آبراهه‌هایی که از رگه ها و کپ های سیلیسی شمال منطقه مورد مطالعه عبور کرده اند، نشان می دهد (شکل ۴- ب).



شکل ۴: نقشه پراکندگی عنصر آرسنیک (الف) و آنتیموان (ب) در منطقه مورد مطالعه

نتیجه‌گیری

با توجه به نتایج آنالیزهای ژئوشیمیایی نمونه رسوبات آبراهه ای و نمودار توزیع فراوانی عناصر آرسنیک و آنتیموان، غلظت این عناصر در تمامی نمونه‌ها بالاتر از حد متوسط در پوسته زمین و همچنین بر اساس گزارش U.S. EPA، بالاتر از حد استاندارد آن در خاک و رسوبات مناطق مسکونی است که این نشان دهنده غنی‌شدگی این عناصر در محدوده مورد مطالعه است. نقشه ژئوشیمیایی مربوط به توزیع و گسترش عناصر، غنی شدگی محسوس آرسنیک را در بخش‌های شمال و شمال شرق محدوده مورد مطالعه و غنی شدگی آنتیموان را در بخش‌های شمال، شرق و جنوب منطقه نشان می‌دهد. به نظر می‌رسد غنی شدگی آنتیموان در کنار آرسنیک منطبق بر آبراهه‌هایی است که از رگه‌ها و کپ‌های سیلیسی شمال منطقه مورد مطالعه عبور کرده‌اند. با توجه به نتایج به دست آمده و غنی شدگی بارز آرسنیک و آنتیموان در سنگ‌ها و رسوبات منطقه، آلودگی آب و خاک محدوده مورد مطالعه، به این عناصر دور از انتظار نخواهد بود.

منابع

[1] Jousma, G., Bear, J., Haimes, Y. Y., and Walter, F., 1987, Groundwater contamination: Use of models in decision- making, Kluwer Academic Publisher, P. 178.

[2] Ormachea Muooz, M., Wern, H., Johnsoon, F., Bhattacharya, P., Sracek, O., Thunvik, R., Quintanilla, J., and Bundschuh, J., 2013, Geogenic arsenic and other trace elements in the shallow hydrogeologic system of Southern Poopo Basin, BolivianAltiplano, Journal of Hazardous Materials, 262, P. 924-940.

[3] Matera, & Le Hecho, I., 2001, Arsenic behavior in contaminated soils: Mobility and speciation. In: Selim, HM., Sparks, DL.(Eds), Heavy Metal Release in Soils. CRC Press, Boca Raton (Chapter 10), P.207- 235.

[4] Kim, M., J., Nariagu, J., & Haack, S., 2002, Arsenic species and chemistry in groundwater Southeast Mishigan. Environ Pollut, 120, P. 379-90.

[5] Maharjan, M., Watanabe, C., H., Ahmad, S., K., A., & Ohtsuka, R., 2005, Short report: arsenic contamination in drinking water and skin manifestations in Lowland Nepal, the first community- based survey, Am. J. Trop. Med. Hyg, 73(2), P. 477-479.

[۶] نقشه زمین شناسی ۱:۱۰۰۰۰۰ اهر، سازمان زمین شناسی و منابع معدنی کشور، تهران، ایران.

[۷] حسنی پاک، ع.، ا.، شرف الدین، م.، ۱۳۸۴، "تحلیل داده‌های اکتشافی. انتشارات دانشگاه تهران.

[8] WHO (World Health Organization)., 1996, Guidelines for drinking-water quality. second ed. Geneva: WHO.

[9] Kabata-Pendias, A., and Mukherjee, A.B., 2007, Trace Elements from Soil to Human, Springer, New York.

[10] EPA (US Environmental protection Agency, Region 9)., 2004, "Preliminary remediation goals for superfund sites, PRGs 2002 Table", http: //www. epa. Gov /region09 /waste /sfund /prg/ files/04prgtable.pdf.