

Transport and Fate of Cyanide in Soil : Case Study of Mooteh Valley

Amir Taebi¹, Ali Reza Zade Bafqi²
Majid Sartaj³

انتقال و زوال طبیعی سیانور در خاک: مطالعه موردی دشت موته

امیر تائبی^۱ علیرضا زاده بافقی^۲
مجید سرتاج^۳

(دریافت ۸۴/۶/۱ پذیرش ۸۴/۱۰/۱۴)

Abstract

Cyanide, a generic term referring to all compounds containing the cyanide group $-CN$, is a highly potent and fast-acting poison to humans and other living organisms when exposed to high levels. Cyanide is a widely and essential chemical used in mining and minerals processing industries and many other industries such as metal processing and production of organic chemicals. While some industrial cyanide-containing wastes are treated or recovered, there are cases such as certain gold extraction plants where wastes are released in the environment. The objective of this research is to study the transport and fate of cyanide in soil in vicinity of a specific pollution source. For the purpose of this study, Mooteh valley, in the vicinity of Mooteh gold mine and factory, in the north of Isfahan province, Iran, was investigated. In Mooteh's Plant, the cyanide-containing waste (slurry tailings) is discharged to tailings ponds and there is potential for cyanide to migrate from them. Eight boreholes with 6 m depth were dug and from every 0.5 m a soil sample was taken. Statistical analysis of the results show that soil cyanide concentration decreases with distance from the tailings ponds (as a pollution source) and increases with depth. A regression model consisting of a power term for distance and an exponential term for soil depth can appropriately predict the soil cyanide concentration in the vicinity of a pollution source. As soil depth decreases, the rate of natural cyanide fate processes considerably increases. So, soil turn over practices is recommended to improve remediation of polluted sites.

Keywords: Cyanide, Natural Degradation, Cyanide Fate, Gold Mine Tailings, Tailings Pond, Pollution Transport, Soil Pollution.

چکیده

سیانور نامی است که به ترکیبات دارای گروه $-CN$ اطلاق می‌شود. مقادیر بیش از حد مجاز آن برای انسان و دیگر موجودات زنده، سمی قوی و آنی محسوب می‌شود. تعدادی از صنایع و معادن در فرآیند تولیدشان از سیانور استفاده می‌کنند که نهایتاً در مواد زائد آنها ظاهر خواهد شد و در صورت عدم تصفیه می‌تواند موجب آلودگی محیط زیست گردد. هدف این تحقیق، بررسی انتقال و زوال طبیعی سیانور در خاک اطراف منابع آلودگی است که برای این منظور، خاک دشت موته، در مجاورت معدن و کارخانه طلای موته، واقع در استان اصفهان، مورد مطالعه قرار گرفت. هشت چاه دستی به عمق ۶ متر حفاری و از هر ۰/۵ متر عمق یک نمونه خاک برداشت شد. تحلیل آماری نتایج نشان داد که غلظت سیانور خاک، با دور شدن از منبع آلودگی کاهش و با افزایش عمق خاک افزایش می‌یابد. مشاهده شد که مدل رگرسیون با شدت توانی برای فاصله و نمایی برای عمق، به خوبی قادر به پیش‌بینی غلظت سیانور در خاکهای آلوده اطراف منابع آلودگی است. با کم شدن عمق خاک، سرعت فرآیندهای زوال طبیعی سیانور به طور قابل ملاحظه‌ای افزایش می‌یابد، لذا عمل زیر و رو کردن (شخم زدن) خاک در محلهای آلوده، برای سرعت بخشیدن به پاک‌سازی طبیعی آنها، توصیه می‌شود.

واژه‌های کلیدی: سیانور، زوال طبیعی سیانور، باطله‌های معدن طلا، برکه باطله، انتقال آلودگی، آلودگی خاک.

1- Associate Professor, Dept. of Civil Engineering, Isfahan University of Technology. amirth@cc.iut.ac.ir
2- Grad Student of Civil and Environmental Engineering, Dept. of Civil Engineering, Isfahan University of Technology
3- Assistant Professor, Dept. of Civil Engineering, Isfahan University of Technology

۱- دانشیار، دانشکده مهندسی عمران، دانشگاه صنعتی اصفهان amirth@cc.iut.ac.ir
۲- دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی عمران، مهندسی محیط زیست، دانشکده مهندسی عمران، دانشگاه صنعتی اصفهان
۳- استادیار، دانشکده مهندسی عمران، دانشگاه صنعتی اصفهان

استفاده می‌شود، پساب حاوی سیانور (به صورت دوغاب) بدون هیچ‌گونه عملیات تصفیه وارد برکه‌های باطله شده و در معرض محیط زیست قرار می‌گیرد.

طبقه‌بندی گونه‌های مختلف سیانور بر حسب خواص فیزیکی و شیمیایی آنها عبارتند از: ۱- یون سیانور، ۲- هیدروژن سیانید مولکولی، ۳- سیانور آزاد، ۴- سیانور ساده، ۵- کمپلکس سیانور، ۶- سیانورهای آلی معروف به نیتریل، ۷- سیانات‌ها^{۱۱} (ترکیبات حاوی گروه -OCN) و ۸- تیوسیانات‌ها^{۱۱} (ترکیبات حاوی گروه -SCN) [۴ و ۶].

سیانور آزاد، جمع یون سیانور (CN⁻) و هیدروژن سیانید (HCN) است. در یک محلول، یون CN⁻ و مولکول هیدروژن سیانید در تعادل اند و نسبت آنها بستگی به pH و دمای محلول دارد. سیانورهای ساده، نمکهای هیدروژن سیانید هستند و با فرمول A(CN)_x نشان داده می‌شوند که در آن A گروه آمونیوم یا یک فلز قلیایی، قلیایی خاکی یا سنگین و x ظرفیت A است [۷]. این سیانورها در محلول رقیق، یونیزه یا هیدرولیز می‌شوند و سیانور آنها به شکل سیانور آزاد ظاهر می‌شود.

بیست و هشت عنصر قادر به تشکیل کمپلکس با سیانور هستند که با توجه به حالت‌های مختلف اکسیداسیون آنها، امکان تشکیل ۷۲ کمپلکس سیانور فلز وجود دارد [۸]. فرمول‌های متعددی برای کمپلکس‌های سیانور ارائه شده‌اند، لیکن کمپلکس‌های سیانور فلز قلیایی را معمولاً به شکل A_yM(CN)_x نشان می‌دهند که در آن A عنصر قلیایی، M فلز سنگین، x تعداد گروه CN- و y تعداد عنصر قلیایی A است [۷]. در محلول‌های آبی، کمپلکس‌های سیانور روی و کادمیم تقریباً به طور کامل یونیزه می‌شوند (معروف به کمپلکس‌های ضعیف)، در صورتی که کمپلکس‌های سیانور مس، نیکل و نقره به طور متوسط و کمپلکس‌های سیانور آهن، کبالت و طلا (معروف به کمپلکس‌های پایدار) اصلاً یونیزه نمی‌شوند [۷ و ۹]. میزان سمیت کمپلکس‌های سیانور بستگی به ظرفیت آنها در آزادسازی یون سیانور دارد که این یون پس از آزادسازی با مولکول HCN تعادل قرار می‌گیرد.

مقدار سیانور معمولاً با چهار روش تجزیه شیمیایی شامل سیانور آزاد، سیانور واکنش‌پذیر با کلر، سیانور قابل تجزیه در اسید ضعیف (WAD)^{۱۲} و سیانور کل، تعیین مقدار می‌شود. سیانور آزاد بسته به محدوده غلظت سیانور در نمونه و دقت مورد نیاز با یکی از

اصطلاح سیانور، به آنیونی با یک بار الکتریکی منفی اطلاق می‌شود که از یک اتم کربن و یک اتم نیتروژن که با یک پیوند سه گانه به هم متصل شده‌اند، تشکیل شده است. همچنین سیانور به ترکیبات آلی و معدنی حاوی گروه CN- نیز اطلاق می‌شود [۱].

سیانور به دو طریق طبیعی و مصنوعی تولید می‌شود. تولید طبیعی آن به مقدار کم توسط برخی از باکتری‌ها، جلبکها، قارچها و گونه‌های گیاهی است [۲]. در چندین گونه گیاه، معروف به گیاهان سیانوزنیک^۱، تولید سیانور بیش از ۱۰ میلی‌گرم HCN در هر کیلوگرم گیاه است [۳]. در اثر سوختن تعدادی از مواد طبیعی و مصنوعی همچون پشم، ابریشم، اکریلیک‌ها و پلی‌یورتان‌ها^۲، گاز هیدروژن سیانید (HCN) آزاد می‌شود که این گاز عامل برخی از مرگ و میرها در آتش‌سوزیهاست [۴].

سیانور در صنعت ابتدا به صورت گاز هیدروژن سیانید تولید می‌شود و سپس به دیگر ترکیبات مایع و جامد سیانور همچون سدیم سیانید (NaCN) تبدیل می‌شود. تولید سالانه HCN در دنیا حدود ۱/۴ میلیون تن تخمین زده می‌شود که در صنایع معدنی (به خصوص در استخراج طلا)، تولید مواد شیمیایی آلی همچون اکریلیک و نایلون، آبکاری، فرآوری فلزات، سخت‌گردانی استیل، عکاسی، داروسازی و تولید لاستیک کاربرد دارد [۵]. ضمناً از سیانید آهن جهت ضد جامد شدن^۳ نمک مصرفی برای ذوب یخ و برف جاده‌ها نیز استفاده می‌شود.

معمولاً بخشی از سیانور مصرف شده در صنعت به صورت مواد زائد وارد محیط زیست می‌شود. از مهم‌ترین منابع آلودگی محیط‌زیست به سیانور می‌توان از مکان‌های استحصال گاز از زغال سنگ، فاضلاب صنایع مصرف‌کننده سیانور و برکه‌های باطله در صنایع استخراج طلا، نام برد. در حالی که در برخی از منابع آلودگی، مثل فاضلاب صنایع، سیانور بازیافت یا تصفیه (تخریب) می‌شود، لیکن در سایر منابع آلودگی همچون مصرف نمک سیانوردار در جاده‌ها و یا در برکه‌های باطله^۴ صنایع معدنی، سیانور بدون تصفیه در محیط زیست رها می‌شود.

هدف از این تحقیق، بررسی انتقال و زوال طبیعی سیانور در خاک اطراف منابع آلودگی است. برای این منظور، دشت موته در مجاورت معدن و کارخانه طلای موته، واقع در شمال استان اصفهان، برای مطالعه موردی انتخاب گردید. در این کارخانه که برای استحصال طلا از سنگ معدن، از فرآیند سیانوراسیون^۵

⁶ Free Cyanide

⁷ Simple Cyanide

⁸ Cyanide Complex

⁹ Organic Cyanide (Nitril)

¹⁰ Cyanate

¹¹ Thiocyanate

¹² Weak Acid Dissociable (WAD)

¹ Cyanogenic Plant

² Polyurethane

³ Anti-Caking

⁴ Tailings Pond

⁵ Cyanidation

سه روش: تیتراسیون با نیترات نقره، الکتروود انتخاب‌گر یون، یا رنگ‌سنجی، اندازه‌گیری می‌شود. در روش سیانور WAD، سیانورهایی که به راحتی تجزیه می‌شوند را می‌توان اندازه‌گیری نمود و همه گونه‌های سیانور قابل اندازه‌گیری در روش سیانور کل به جز سیانور کمپلکس آهن، کبالت، طلا و پلاتینیم را شامل می‌شود. در روش سیانور WAD، نمونه را در pH حدود ۴/۵ تقطیر می‌کنند تا سیانور آن به صورت گاز HCN آزاد شود. در روش سیانور کل، تمام ترکیبات سیانور به جز بعضی از کمپلکس‌های سیانور فلزات طلا، کبالت و پلاتین اندازه‌گیری می‌شود. برای اندازه‌گیری سیانور کل، نمونه در pH کمتر از ۲ تقطیر شده تا سیانورهای آن به صورت گاز HCN آزاد شود. دو روش سیانور واکنش‌پذیر با کلر و سیانور WAD، گونه‌های یکسانی را اندازه‌گیری می‌کنند [۷ و ۱۰].

سیانور در غلظت بالا، یک سم قوی و فوری روی موجودات زنده است. در بدن انسان، وقتی سیانور وارد خون می‌شود با آنزیم سیتوکروم اکسیداز موجود در میتوکندریای سلول تشکیل یک کمپلکس پایدار می‌دهد و باعث اختلال در عملکرد تنفسی این آنزیم می‌شود. در چنین شرایطی سلول‌ها قادر به مصرف اکسیژن خون نیستند و در نهایت موجب مرگ می‌شود [۲ و ۱۰]. ماهیان و دیگر آبزیان نسبت به سیانور حساس‌تر از انسان و دیگر جانوران و گیاهان هستند.

وقتی سیانور در محیط زیست رها شد، تحت تأثیر فرآیندهای طبیعی فیزیکی، شیمیایی، و یا بیولوژیکی قرار می‌گیرد. فرآیندهای تخریب و زوال طبیعی سیانور عبارت‌اند از: کمپلکس و تجزیه شدن، ترسیب و انحلال، جذب و واجذب، اکسیداسیون شیمیایی، تبدیل به تیوسیانات، هیدرولیز، تجزیه فتوشیمیایی، فرآینت (تبخیر) و تجزیه بیولوژیکی [۱۱، ۱۲، ۱۳].

سیانور با تعدادی از فلزات، تشکیل کمپلکس می‌دهد، به عنوان مثال، در نتیجه مصرف سیانور ساده در فرآیند سیانوراسیون استخراج طلا، کمپلکس‌های سیانور فلز تشکیل می‌شود که در باطله‌های آن به وفور یافت می‌شود. وقتی این کمپلکس‌ها در محیط رها می‌شوند، با سرعت‌های متفاوتی شروع به تجزیه شدن می‌کنند. در بین کمپلکس‌های موجود در باطله‌های استخراج طلا، کمپلکس‌های سیانور آهن که بسیار پایدارند، به دلیل فراوانی آهن در خاک، بیشتر از بقیه یافت می‌شوند. خوشبختانه مشاهده شده است که کمپلکس‌های سیانور آهن در مقابل اشعه ماورای بنفش نور خورشید تجزیه شده و سیانور آزاد تولید می‌کند [۱۴، ۱۵ و ۱۶].

یکی از فرآیندهای مهم در زوال طبیعی سیانور، فرآینت (تبخیر) سیانور آزاد است. رابطه تعادلی بین هیدروژن سیانید (به عنوان یک اسید ضعیف) و CN^- دارای عدد pK_a حدود ۹/۲ تا

۹/۴ (بسته به دما) است. لذا تحت شرایط pH متداول در محیط، سیانور آزاد معمولاً به شکل HCN ظاهر می‌شود. مایع هیدروژن سیانید با داشتن نقطه جوش حدود $26^\circ C$ در فشار یک اتمسفر و فشار بخار ۸۴ کیلو پاسکال در دمای $20^\circ C$ ، بسیار فرار است. حلالیت گاز هیدروژن سیانید در آب (با ضریب هنری $(mg\ HCN/L_{water}) / (mg\ HCN/L_{air} \times 10^{-3})$) زیاد است. بنابراین، سیانور آزاد در خاک، توسط دیفیوژن به سمت بالا حرکت نموده و به هوا منتقل می‌شود [۱ و ۱۷].

زوال سیانور در خاک ممکن است در اثر فرآیند جذب صورت گیرد [۱۸]، لیکن فرآیند جذب سیانور به خاک، به دلیل وجود بار منفی و یا بدون بار بودن ترکیبات سیانور، معمولاً به طور محدود رخ می‌دهد. در ضمن مشاهده شده است که زوال سیانور ممکن است در اثر تجزیه بیولوژیکی در شرایط هوایی [۱۹ و ۲۰] و به مقدار محدودتری در شرایط بی‌هوایی رخ دهد [۲۱ و ۲۲].

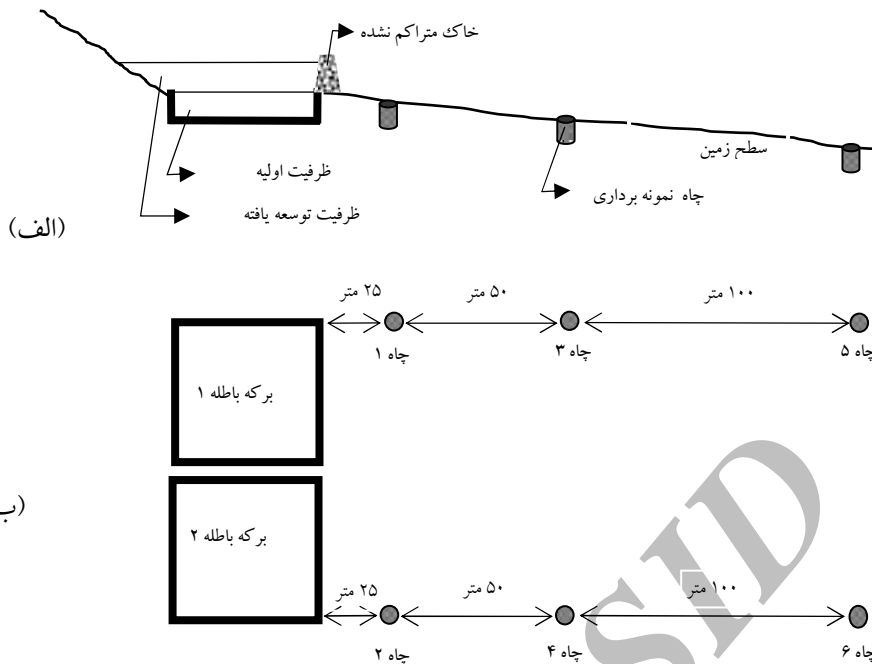
۲- مواد و روشها

برای اهداف این تحقیق، دشت موته مجاور کارخانه طلای موته جهت مطالعه موردی انتخاب شد. کارخانه طلای موته در شمال استان اصفهان واقع شده و از سال ۱۳۷۲ شروع به کار نموده است. در کارخانه طلای موته در نتیجه عملیات استخراج طلا به روش سیانوراسیون، روزانه حدود ۱۰۰۰ تن پساب (به صورت دوغاب) حاوی سیانور با غلظت حدود ۳۰۰ میلی‌گرم در لیتر در برکه‌های باطله مجاور آن تخلیه می‌شود.

در ابتدا، دو برکه باطله را به صورت مربع و با طول ضلع ۱۷۰ متر احداث کرده بودند که بستر آنها با لایه ای از ژئوممبران نفوذناپذیر شده بود. پس از پر شدن ظرفیت اولیه برکه‌ها، با خاکریزی، عمق و ظرفیت برکه‌ها افزایش یافت، به طوری که در سال اجرای این تحقیق متوسط عمق رسوبات برکه‌ها حدود ۱۸ متر بود (شکل ۱).

در منطقه مورد مطالعه، بافت خاک بر مبنای طبقه‌بندی اداره کشاورزی آمریکا، طبقه لوم یا رس لوم و نفوذپذیری خاک در طبقه متوسط تا نسبتاً سریع قرار دارد. در زمان این مطالعه، سطح آب زیرزمینی ۴۰ تا ۵۰ متر و متوسط سرعت آن حدود ۴۶ متر در سال بود. متوسط بارندگی سالانه منطقه نیز حدود ۲۵۰ میلی‌متر برآورد شد.

به واسطه خاکریز اضافه شده در اطراف برکه‌های باطله که بدون تراکم و پوشش است، امکان نفوذ محلول سیانور به خارج از برکه‌ها وجود دارد. تاکنون چندین حادثه شکستگی دیواره برکه‌های باطله و نشت محلول سیانور از آنها گزارش شده است. از دیگر موارد انتقال محتویات داخل برکه‌های باطله به خارج از آنها، پخش



شکل ۱- نمای منطقه مورد مطالعه الف- مقطع عرضی ب- پلان

از روش رنگ سنجی پس از تقطیر استفاده شد، زیرا روش رنگ سنجی برای شرایطی مناسب است که غلظت سیانور خیلی کم (در حدود چند میکروگرم در لیتر محلول یا در کیلوگرم خاک) باشد.

۳- نتایج و بحث

خلاصه آماری غلظت سیانور خاک دشت موته به شرح جدول ۱ است. همان طور که در جدول ۱ مشاهده می شود، با دور شدن از برکه های باطله (منبع آلودگی) از مقدار سیانور کاسته شده است. این کاهش غلظت سیانور خاک با فاصله آن از منبع آلودگی، خود گویای واقعیت انتشار سیانور از برکه های باطله به محیط است. این آلودگی، در مدت زمان طولانی بهره برداری کارخانه (از سال ۱۳۷۲)، با مکانیزم های طبیعی همچون باد و نشت و نیز توسط چندین حادثه سرریز و شکاف دیواره، از سد باطله به دشت موته منتقل شده است.

نمونه های خاک نزدیک منبع آلودگی (چاه های ۱ تا ۶) با نمونه های خاک آلوده نشده (چاه های ۷ و ۸)، با روش آماری آزمون t جفت شده^۱ در سطح اطمینان^۲ ۹۵ درصد (سطح

توسط جریان باد و نیز سرریز شدن در مواقع بارندگی های شدید است.

پساب حاوی سیانور کارخانه پس از انتقال به برکه باطله، روی رسوبات قبلی پخش و مواد جامد آن ته نشین می شود. بخشی از پساب ته نشین شده در جهت شیب سطح رویی برکه به سمت یک نقطه گود جریان می یابد و معمولاً از آنجا برای استفاده مجدد به کارخانه پمپاژ می گردد. بخش رویی پساب یا تبخیر شده و یا به خاک یا لایه های رسوبات قبلی نفوذ می کند.

برای بررسی آلودگی احتمالی خاک اطراف برکه های باطله به سیانور، در بهار ۱۳۸۱، در سمت شرقی برکه های باطله که در جهت شیب طبیعی زمین است، اقدام به حفر هشت چاه دستی به عمق ۶ متر شد. موقعیت چاهها و نمونه های خاک عبارتند از:

الف- حفر دو چاه در هر کدام از فواصل ۲۵ (چاه های ۱ و ۲)، ۷۵ (چاه های ۳ و ۴) و ۱۷۵ (چاه های ۵ و ۶) متری برکه های باطله (شکل ۱). از هر ۰/۵ متر عمق یک نمونه خاک تهیه گردید.

ب- حفر دو چاه در فواصل ۳۸۰۰ (چاه ۷) و ۱۵۴۰۰ (چاه ۸) متری برکه های باطله برای تهیه نمونه های شاهد (خاک آلوده نشده) که از هر ۰/۵ متر عمق یک نمونه خاک تهیه گردید.

نمونه های خاک در ظروف پلاستیکی نفوذناپذیر در محفظه تاریک قرار داده شدند و بلافاصله برای تعیین غلظت سیانور به آزمایشگاه منتقل شدند. غلظت سیانور کل نمونه های خاک مطابق روشهای استاندارد اندازه گیری شد [۷]. برای تعیین غلظت سیانور

¹ Paired t-Test

² Confidence Level

جدول ۱- خلاصه آماری غلظت‌های سیانور در نمونه‌های خاک

شماره چاه								متغیر
۸	۷	۶	۵	۴	۳	۲	۱	
۱۵۴۰۰	۳۸۰۰	۱۷۵	۱۷۵	۷۵	۷۵	۲۵	۲۵	فاصله از منبع آلودگی (متر)
۱۳	۱۳	۱۳	۱۳	۱۳	۱۳	۱۳	۱۳	تعداد نمونه‌ها
<۰/۰۰۵	<۰/۰۰۵	۰/۰۰۷	۰/۰۰۸	۰/۰۱۸	۰/۰۱۵	۰/۰۵۵	۰/۰۴۸	میانگین (میلی‌گرم سیانید بر کیلوگرم خاک)
<۰/۰۰۵	<۰/۰۰۵	<۰/۰۰۵	<۰/۰۰۵	<۰/۰۰۵	<۰/۰۰۵	۰/۰۰۵	۰/۰۰۵	حداقل (میلی‌گرم سیانید بر کیلوگرم خاک)
<۰/۰۰۵	<۰/۰۰۵	۰/۰۱۵	۰/۰۳۰	۰/۰۴۷	۰/۰۸۳	۰/۱۵۰	۰/۲۰۰	حداکثر (میلی‌گرم سیانید بر کیلوگرم خاک)
<۰/۰۰۵	<۰/۰۰۵	۰/۰۰۴	۰/۰۱۰	۰/۰۱۶	۰/۰۲۵	۰/۰۶۰	۰/۰۶۰	انحراف معیار

جدول ۲- آزمون t جفت شده برای مقایسه غلظت‌های سیانور خاک چاه‌های آلوده (شماره‌های ۱ تا ۶) با چاه‌های آلوده نشده (شماره‌های ۷ و ۸)

شماره چاه						متغیر
۶	۵	۴	۳	۲	۱	
۰/۰۰۷	۰/۰۰۸	۰/۰۱۸	۰/۰۱۵	۰/۰۵۵	۰/۰۴۸	میانگین (میلی‌گرم بر کیلوگرم خاک)
۱۳	۱۳	۱۳	۱۳	۱۳	۱۳	تعداد نمونه‌ها
۱۲	۱۲	۱۲	۱۲	۱۲	۱۲	درجات آزادی
۵/۷۲۲	۳/۱۱۵	۴/۲۳۵	۲/۱۱۱	۳/۲۷۴	۲/۸۸۴	t محاسبه شده
۱/۷۸۲	۱/۷۸۲	۱/۷۸۲	۱/۷۸۲	۱/۷۸۲	۱/۷۸۲	t بحرانی (یکطرفه)
۰/۰۵۰	۰/۰۵۰	۰/۰۵۰	۰/۰۵۰	۰/۰۵۰	۰/۰۵۰	سطح معنی داری
۰/۰۰۰	۰/۰۰۴	۰/۰۰۱	۰/۰۲۸	۰/۰۰۳	۰/۰۰۷	عدد P (احتمال یکطرفه)

دو مشاهده (آزمایش) نیاز است، نمونه‌های چاه‌های ۲، ۴ و ۶ به ترتیب به عنوان تکرار دوم نمونه‌های چاه‌های ۱، ۳ و ۵ در نظر گرفته می‌شود، مشروط به آنکه اختلاف معنی داری بین آنها مشاهده نشود.

برای بررسی عدم وجود اختلاف معنی دار در غلظت سیانور خاک چاه‌های ۱ با ۲، ۳ با ۴، ۵ با ۶ از روش آماری آزمون t جفت شده استفاده شده است (جدول ۳). در این محاسبات آماری، فاصله اطمینان ۹۵ درصد با احتمال دو طرفه به کار برده شده است. ملاحظه می‌شود که در همه موارد t محاسبه شده کمتر از t بحرانی (یا عدد P بیش از ۰/۰۵) است که این گویای عدم اختلاف معنی دار بین نمونه‌های مقایسه شده می‌باشد.

خلاصه آنالیز واریانس غلظت سیانور خاک چاه‌های ۱ تا ۶ در جدول ۴ ارائه شده است. توزیع واریانس کل داده‌ها بین متغیرهای اصلی (فاصله و عمق خاک)، اثر متقابل متغیرها و خطای تصادفی، در جدول ۴ قابل تشخیص است. خطای تصادفی شامل همه عوامل کنترل نشده همچون تغییرات جوی در زمان نمونه‌برداری و خطای

معنی داری^۱ (۵ درصد) مقایسه شده‌اند (جدول ۲). در این محاسبات آماری، احتمال یک طرفه^۲ به کار برده شده، زیرا غلظت سیانور در نمونه‌های خاک نزدیک منبع آلودگی همواره مساوی یا بیش از غلظت سیانور در نمونه‌های دور دست است. در جدول ۲ ملاحظه می‌شود که در همه نمونه‌های نزدیک، t محاسبه شده بزرگ‌تر از t بحرانی (یا عدد P کمتر از ۰/۰۵) است و این به معنی وجود اختلاف معنی دار بین غلظت سیانور خاک نزدیک و غلظت سیانور خاک دور دست است.

برای بررسی میزان اثر دو متغیر فاصله خاک تا منبع آلودگی و عمق خاک، بر روی غلظت سیانور خاک از آنالیز واریانس (ANOVA) استفاده شده است. طرح آماری آزمایش‌های این تحقیق را می‌توان طرح فاکتوریل دو متغیره در نظر گرفت که در آن متغیر فاصله خاک تا منبع آلودگی دارای سه سطح ۲۵، ۷۵ و ۱۷۵ متر و متغیر عمق خاک دارای ۱۳ سطح (از صفر تا ۶ متر با فاصله ۰/۵ متر) است. نظر به اینکه در طرح فاکتوریل، از هر سطح، حداقل به

¹ Level of Significance

² One- Tail Probability

در شکل ۲ میانگین غلظت سیانور خاک در اعماق مختلف در مقابل فاصله از منبع آلودگی رسم شده است. با برآزش مدل‌های رگرسیون مختلف به داده‌ها، مدل توانی^۵ زیر به عنوان مناسب‌ترین مدل انتخاب گردید

$$C = aD^n \quad (1)$$

که در آن:

C، غلظت سیانور خاک بر حسب میلی‌گرم CN در هر کیلوگرم خاک (mg/Kg) و D فاصله از منبع آلودگی بر حسب متر است. ضرایب a و n بستگی به عمق خاک دارد و در هر محل با برآزش رابطه ۱ به داده‌های مربوطه به دست می‌آیند. در جدول ۵ ضرایب مدل توانی (رابطه ۱) و ضریب تبیین^۶ R² مربوطه در اعماق ۱ تا ۶ متر برای دشت مویه ارائه شده است.

اندازه‌گیری است. "مجموع مربعات"^۱ معرف کمی تغییرات غلظت سیانور نمونه‌ها، "میانگین مربعات"^۲ حاصل تقسیم مجموع مربعات بر "درجات آزادی"^۳، "عدد F محاسبه شده" هر متغیر حاصل تقسیم میانگین مربعات آن متغیر بر "میانگین مربعات خطا"^۴، "عدد F بحرانی" معرف عدد توزیع F در سطح معنی‌دار ۵ درصد و "عدد P" نیز احتمال محاسبه شده است. اگر F محاسبه شده هر متغیر از F بحرانی آن بزرگتر (یا عدد P آن کمتر از ۰/۰۵) باشد، اختلاف معنی‌دار در سطوح مختلف آن فاکتور وجود دارد. لذا در جدول ۴ ملاحظه می‌شود که هر دو متغیر فاصله و عمق در تغییرات غلظت سیانور در خاک مؤثر هستند. اثر متقابل دو متغیر فاصله و عمق اثر کمتری نسبت به خود متغیرها در تغییرات غلظت سیانور خاک دارد.

⁵ Power Equation

⁶ Coefficient of Determination

¹ Sum of Squares

² Mean Square

³ Degrees of Freedom

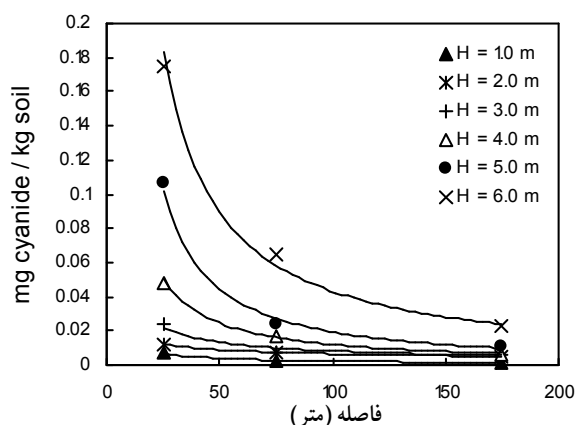
⁴ Error Mean Square

جدول ۳- آزمون t جفت شده برای مقایسه غلظتهای سیانور در خاک چاه ۱ با ۲، ۳ با ۴، و ۵ با ۶

متغیر	شماره چاه		
	۱ با ۲	۲ با ۳	۳ با ۴
میانگین، (میلی‌گرم بر کیلوگرم خاک)	۰/۰۴۸	۰/۰۱۵	۰/۰۱۸۲
تعداد نمونه‌ها	۱۳	۱۳	۱۳
درجات آزادی	۱۲	۱۲	۱۲
t محاسبه شده	-۰/۷۳۵	-۰/۷۷۲	۱/۰۴۵
t بحرانی (دوطرفه)	۲/۱۷۹	۲/۱۷۹	۲/۱۷۹
سطح معنی داری	۰/۰۵۰	۰/۰۵۰	۰/۰۵۰
عدد P (احتمال دوطرفه)	۰/۴۷۶	۰/۴۵۵	۰/۳۱۶

جدول ۴- آنالیز واریانس داده‌های غلظتهای سیانور در نمونه‌های اندازه‌گیری شده

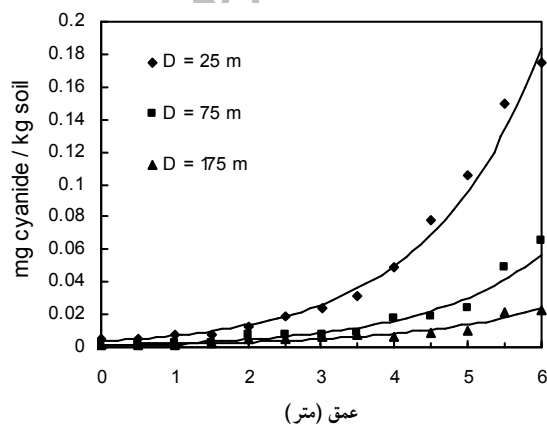
منبع تغییر	مجموع مربعات	درجات آزادی	میانگین مربعات	F محاسبه شده	احتمال	F بحرانی
عمق خاک	۰/۰۵۶۷	۱۲	۰/۰۰۴۷	۲۳/۴۱	۳/۸۷e-۱۴	۲/۰۱
فاصله	۰/۰۲۷۹	۲	۰/۰۱۳۹	۶۸/۹۸	۱/۵۶e-۱۳	۳/۲۴
اثر متقابل متغیرها	۰/۰۳۴۸	۲۴	۰/۰۰۱۵	۷/۱۹	۳/۹۳e-۸	۱/۸۰
خطا	۰/۰۰۷۹	۳۹	۰/۰۰۰۲			
کل	۰/۱۲۷۳	۷۷				



شکل ۲- میانگین غلظت سیانور خاک در مقابل فاصله از منبع آلودگی در اعماق مختلف

جدول ۵- پارامترهای مدل توانی (رابطه ۱) برای دشت موته

عمق خاک (متر)	a	n	R ²
۱/۰	۰/۰۸۷۴	-۰/۷۹۸۷	۰/۹۸۶
۲/۰	۰/۰۵۱۲	-۰/۴۴۸۸	۰/۹۹۹
۳/۰	۰/۲۰۶۴	-۰/۷۰۱	۰/۸۸۲
۴/۰	۱/۳۶۴۸	-۱/۰۲۹	۰/۹۹۸
۵/۰	۴/۷۴۳۶	-۱/۱۹۵۲	۰/۹۹۴
۶/۰	۵/۳۳۸	-۱/۰۴۶۸	۰/۹۹۱



شکل ۳- میانگین غلظت سیانور خاک در مقابل عمق خاک در فواصل مختلف

خاک کاهش می‌یابد. احتمالاً عوامل دیگری نیز همچون تجزیه بیولوژیکی و فتوشیمیایی، نیز می‌تواند مؤثر باشد. از این یافته، می‌توان نتیجه گرفت که در محلهای آلوده به سیانور، زیر و رو کردن (شخم زدن) خاک باعث تسریع در پاک‌سازی آنها می‌شود. عمل زیر و رو کردن خاک باعث می‌شود تا لایه‌های زیرین خاک به سطح منتقل شوند.

شکل ۳ میانگین غلظت سیانور خاک را در فواصل مختلف در مقابل عمق نشان می‌دهد. از این شکل مشاهده می‌شود که غلظت سیانور خاک با افزایش عمق بیشتر می‌شود. علت کاهش غلظت سیانور خاک با نزدیک شدن به سطح زمین، به طور عمده مربوط به فرآیند فرارایت (تبخیر) HCN است، زیرا در سطح زمین سیانور آزاد موجود در رطوبت خاک عمدتاً به صورت HCN است که در تماس با جو به فاز هوا منتقل می‌شود و در نتیجه غلظت سیانور

جدول ۶- پارامترهای مدل نمایی (رابطه ۲) برای دشت موته

فاصله (متر)	b	k	R ²
۲۵	۰/۰۰۳۷	۰/۶۵۱۷	۰/۹۸۹
۷۵	۰/۰۰۱۴	۰/۶۲۰۴	۰/۹۶۳
۱۷۵	۰/۰۰۰۹	۰/۵۶۲۴	۰/۹۲۰

$$C = 0.0664D^{-0.86} e^{0.6H} \quad (۳)$$

برای بررسی بیشتر دقت رابطه ۳ در پیش‌بینی مقادیر غلظت در H و D های مختلف، مقادیر C اندازه‌گیری شده در مقابل C پیش‌بینی شده در شکل ۴ رسم شده است. نزدیکی نقاط پراکنده به خط AB نشانگر دقت مدل است. ملاحظه می‌شود که این مدل به خصوص در مقادیر غلظت کم سیانور، از دقت بیشتری برخوردار است.

۴- نتیجه‌گیری

از این تحقیق، موارد زیر قابل نتیجه‌گیری است:

- ۱- در اطراف یک منبع آلودگی، غلظت سیانور در خاک با افزایش فاصله آن از منبع آلودگی، به طور توانی (رابطه ۱) کاهش می‌یابد.
- ۲- در اطراف یک منبع آلودگی، غلظت سیانور خاک با افزایش عمق آن، به طور نمایی (رابطه ۲) افزایش می‌یابد.
- ۳- مدل رگرسیون با ترکیبی از جملات توانی برای فاصله و نمایی برای عمق همچون رابطه ۳، با تقریب خوبی قادر به پیش‌بینی غلظت سیانور در خاک آلوده اطراف یک منبع آلودگی است.

مدل‌های رگرسیون مختلفی به داده‌های شکل ۳ برازش شد که در بین آنها مدل رگرسیون نمایی^۱ زیر به عنوان مناسب‌ترین انتخاب شد

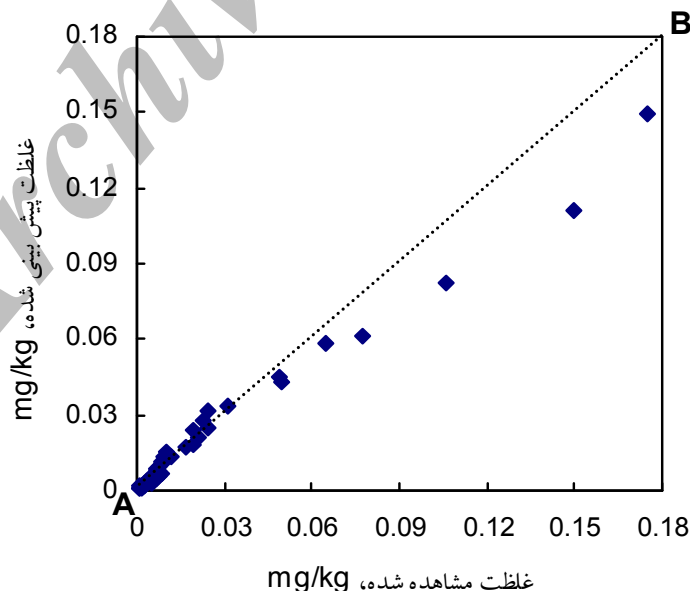
$$C = be^{kH} \quad (۲)$$

که در آن:

H، ارتفاع (عمق) خاک از سطح زمین بر حسب متر است و ضرایب b و k بستگی به فاصله تا منبع آلودگی دارند. در جدول ۶ ضرایب رابطه (۲) و R² مربوطه، در فواصل ۲۵، ۷۵ و ۱۷۵ متری از منبع آلودگی ارائه شده است.

با توجه به نتایج آنالیز واریانس (جدول ۴) و شکل‌های ۲ و ۳، و مدل‌های برازش شده به آنها، می‌توان استنباط نمود که یک مدل رگرسیون دو متغیره، شامل جمله توانی برای D و جمله نمایی برای H، برای پیش‌بینی غلظت سیانور خاک، می‌تواند مناسب باشد. چنین معادله‌ای بر داده‌های دشت موته به خوبی برازش شد (R² = ۰/۹۹۶) که به صورت زیر است

¹ Exponential Equation



شکل ۴- غلظت سیانور خاک پیش‌بینی شده توسط مدل در مقابل غلظت سیانور مشاهده شده

۵- قدردانی

بدین وسیله از حمایت مالی سازمان مدیریت و برنامه‌ریزی استان اصفهان و از همکاریهای معاونت پژوهشی دانشگاه صنعتی اصفهان، کارخانه طلای موته و اداره حفاظت محیط زیست پناهگاه حیات وحش موته صمیمانه تشکر و قدردانی به عمل می‌آید.

۴- سرعت فرآیندهای زوال طبیعی سیانور با کاهش عمق خاک افزایش می‌یابد، به طوری که آهنگ کاهش سیانور در سطح زمین به حداکثر مقدار آن می‌رسد. لذا عمل زیر و رو کردن (شخم زدن) خاک محل‌های آلوده می‌تواند در سرعت بخشیدن به پاک‌سازی طبیعی آنها بسیار مؤثر باشد.

۶- مراجع

- 1- Kjeldsen, P. (1999). "Behavior of Cyanides in Soil and Groundwater: A review." *J. Water, Air, and Soil Pollution*, 115(1/4), 279-308.
- 2- International Cyanide Management Institute. (2005). "Cyanide facts." <http://www.cyanidecode.org/library/cyanide_facts.html> (Jul. 10, 2005).
- 3- The Cyantists. (2005). "Technical information about cyanide." <<http://www.cyantists.com>> (Jul. 12, 2005).
- 4- T.W. Higgs Association Ltd. (1992). *Technical guide for the environmental management of cyanide in mining*, British Columbia Technical and Research Committee on reclamation.
- 5- Logsdon, M.J., Hagelstein, K., and Mudder, T.I. (1999). *The management of cyanide in gold extraction*. International Council on Metals and the Environment, Ottawa, Ontario, Canada.
- 6- Leduc, G., Pierce, R.C., and McCracken, I.R. (1982). *The effects of cyanides on aquatic organisms with emphasis upon freshwater fishes* (NRCC No. 19246). National Research Council of Canada, NRCC Associate Committee on Scientific Criteria for Environmental Quality, Ottawa, Ontario, Canada.
- 7- Clesceri, L.S., Greenberg, A.E., and Eaton, A.D. (Eds.). (1998). "Standard methods for the examination of water and wastewater." 20th Ed., American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation, Washington, DC.
- 8- Forth-Smith, M.H. (1964). *The chemistry of complex cyanides: A literature survey*, Her Majesty's Stationary Office, London, England.
- 9- Kunz, R.G., Casey, J.P., and Huff, J.E. (1978). "Refinery Cyanides: A regulatory dilemma." *J. Hydrocarbon Processing*, 57(10), 98-106.
- 10- Shifrin, N.S., Beck, B.D., Gauthier, T.D., Chapnick, S.D., and Goodman, G. (1996). "Chemistry, Toxicology, and Human Health Risk of Cyanide Compounds in Soils at Former Manufactured Gas Plant Sites." *J. Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 23(2), 106 – 116.
- 11- Smith, A.C.S., and Mudder, T.I. (1991). *The chemistry and treatment of cyanidation wastes*, Mining Journal Books, London, England.
- 12- Smith, A.C.S., and Mudder, T.I. (1999). "The environmental geochemistry of Cyanide." In G.S. Plumlee and M.J. Logsdon (Vol. Eds.), *Review in economic geology: Vol. 6A*. The environmental geochemistry of mineral deposits: Part A. Processes, technologies, and health issues, (229-248). Society of Economic Geologists, Littleton, CO.
- 13- Mehling, P., and Broughton, L. (1989). "Fate of cyanide in abandoned tailings ponds." *Proc., International Symposium on Tailings and Effluent Management*, Halifax, Canada, 269-279.
- 14- Meeussen, J.C.L., Kelzer, M.G., Van Riemsdijk, W.H., and De Haan, F.A.M. (1992). "Dissolution Behavior of Iron Cyanide (Prussian Blue) in Contaminated Soils." *J. Environmental Science and Technology*, 26, 1832-1838.
- 15- Meeussen, J.C.L., Keizer, M.G., Van Riemsdijk, W.H., and De Haan, F.A.M. (1994). "Solubility of Cyanide in Contaminated Soils." *J. Environmental Quality*, 23, 785-792.
- 16- Malhotra, S., Pandit, M., Kapoor, J.C., and Tyagi, D.K. (2005). "Photo-oxidation of Cyanide in Aqueous Solution by the UV/H₂O₂ Process." *J. Chemical Technology and Biotechnology*, 80(1), 13-19.
- 17- Aurelle, Y. (1996). *Cyanide removal*, in : *Chemical water treatment: Principles and practice* (S. Altmann, Trans.), VCH Publishers, New York, NY, 423-477.
- 18- Fuller, W.H. (1985). "Cyanides in the environment with particulate attention to the soil." *Proc. of the Conference on, Cyanide and the Environment*, fort Collins, colorado, 19-46.
- 19- Strobel, G.A. (1967). "Cyanide Utilization in Soil." *J. Soil Science*, 103(4), 299-302.
- 20- Fallon, R.D., Cooper, D.A., Speece, R., and Henson, M. (1991). "Anaerobic Biodegradation of Cyanide under Methanogenic Conditions." *J. Applied and Environmental Microbiology*, 57(6), 1656-1662.
- 21- Fedorak, P.M., and Hrudehy, S.E. (1989). "Cyanide Transformation in Anaerobic Phenol-Degrading Methanogenic Cultures." *J. Water Science and Technology*, 21(4/5), 66-76.
- 22- Gijzen, H.J., Bernal, E., and Ferrer, H. (2000). "Cyanide Toxicity and Cyanide Degradation in Anaerobic Wastewater Treatment." *J. Water Research*, 34(9), 2447-2454.