

بررسی پارامترهای مؤثر بر افزایش راندمان زوال طبیعی سیانور در خاک

علیرضا زاده بافقی^۱

امیر تائبی^۲

مجید افیونی^۳

(دریافت ۸۵/۱/۲۰ پذیرش ۸۵/۴/۱۸)

چکیده

زوال طبیعی سیانور یکی از قدیمی‌ترین روش‌هایی است که برای تصفیه سیانور موجود در فاضلاب صنایعی همچون صنایع آبکاری و معادن طلا و نقره استفاده شده است. مهم‌ترین مکانیسم مؤثر بر زوال طبیعی سیانور، فراریت (تبخیر) است که پارامترهایی همچون سطح تماس با هوا، تخلخل و رطوبت خاک، غلظت اولیه و شرایط جوی روی آن اثر می‌گذارند. هدف از این تحقیق، مطالعه روی میزان اثر آن دسته از پارامترهای مؤثر در امر زوال طبیعی سیانور در خاک است که بتوان آنها را به راحتی در طراحی یا بهره‌برداری برکه‌های باطله برای رسیدن به شرایط بهینه تغییر داد. آزمایش‌های این تحقیق، به صورت طرح آماری فاکتوریل کاملاً تصادفی اسپلیت در زمان با به کارگیری چهار متغیر زمان، نسبت سطح به عمق، عملیات خاک‌ورزی و غلظت آلودگی اولیه سیانور صورت گرفت. با در نظر گرفتن سه سطح برای متغیر نسبت سطح به عمق، دو سطح برای خاک‌ورزی، دو میزان برای غلظت آلودگی اولیه، و با سه تکرار، تعداد سی و شش پایلوت احداث و غلظت سیانور خاک در آنها در چهار مرحله زمانی اندازه‌گیری شد. تحلیل آماری آنالیز واریانس داده‌های جمع‌آوری شده بر غلظت سیانور خاک نشان داد که زمان، بیشترین تأثیر را نسبت به دیگر متغیرها بر کاهش غلظت سیانور خاک دارد. انجام عمل خاک‌ورزی و نیز افزایش میزان آلودگی اولیه، هر دو باعث افزایش راندمان حذف سیانور خاک شدند. برای یک حجم مشخص خاک آلوده به سیانور، با افزایش نسبت سطح به عمق، میزان غلظت سیانور باقیمانده در خاک سریع‌تر کاهش یافت. از تحلیل رگرسیون داده‌های این تحقیق، مدلی به دست آمد که می‌توان آن را برای پیش‌بینی غلظت سیانور خاک نسبت به متغیرهای زمان، غلظت آلودگی اولیه و نسبت سطح به عمق، به کار برد.

واژه‌های کلیدی: سیانور، زوال طبیعی، برکه باطله، خاک‌ورزی، آلودگی خاک.

Investigation of the Effective Parameters on the Cyanide Fate in Soil

Alireza Zadeh Bafghi¹, Amir Taebi², Majid Afyuni³

(Received Apr. 9, 2006 Accepted Jul. 9, 2006)

Abstract

Natural degradation of cyanide is one of the oldest methods used to remove the cyanide present in industrial wastewater of electroplating and extraction processes in gold and silver industries. The most important mechanism involved in the natural degradation of cyanide is volatilization which is affected by parameters such as impoundment surface, soil porosity and density, initial concentration, and atmospheric conditions. The objective of the present study was to determine the effects of those parameters involved in natural degradation that can be varied to optimize the design or operation of tailings impoundment. The experiments carried out in this study were of the completely random, statistical factorial, and time-split design using the four major variables of time, surface to depth ratio, tillage operations, and soil cyanide initial concentration. The experiments included 3 levels for surface-depth ratio, 2 levels for tillage operation, and 2 levels for initial concentration with three replications to yield a total number of 36 pilots. Cyanide measurements were performed at four intervals. Statistical analysis and variance of the data obtained on soil cyanide concentration showed that time had the highest effect on soil cyanide removal. Tillage and increased initial contamination both increased cyanide removal efficiency. For a given volume of cyanide contaminated soil, increased surface-depth ratio led to a faster reduction of soil cyanide residual. The regression analysis of the data obtained from this study resulted in the development of a model that can be used to predict soil cyanide concentration with respect to such parameters as time, initial contamination, and surface-depth ratio.

Keywords: Cyanide, Natural Degradation, Tailings Pond (impoundment), Tillage Operation, Soil Pollution.

1- Graduate Student of Environmental Engineering, Department of Civil Engineering, Isfahan University of Technology, ar_zadehbafghi@yahoo.com

2- Associate Professor, Department of Civil Engineering, Isfahan University of Technology

3- Associate Professor, College of Agriculture, Isfahan University of Technology

۱- دانش آموخته کارشناسی ارشد مهندسی محیط زیست، دانشکده مهندسی عمران، دانشگاه صنعتی اصفهان، ar_zadehbafghi@yahoo.com

۲- دانشیار، دانشکده مهندسی عمران، دانشگاه صنعتی اصفهان

۳- دانشیار، دانشکده کشاورزی، دانشگاه صنعتی اصفهان

عمق پایین تری قرار گرفته‌اند، سیانور در غلظت‌های پایین می‌تواند تحت شرایط هوازی و بی‌هوازی توسط میکروارگانیسم‌ها تجزیه شود. حداقل چهار مکانیسم اصلی موجب کاهش سیانور در خاک می‌شوند که عبارت‌اند از: ۱- واکنش شیمیایی سیانور با اجزای موجود در خاک و رطوبت خاک، ۲- جذب فیزیکی سیانور بر روی سطح خاک، ۳- فراریت سیانید هیدروژن به جو^۴ تجزیه بیولوژیکی سیانور به وسیله میکروارگانیسم‌ها، قارچ‌ها و باکتری‌های موجود در خاک [۶ و ۷]. فاکتورهای متعددی شدت و سرعت زوال طبیعی سیانور در برکه‌های باطله را کنترل می‌کنند که عبارت‌اند از: pH دوغاب موجود در برکه باطله، دمای برکه باطله، غلظت کاتیون‌های فلزی، شدت اشعه فرابنفش، ابعاد هندسی برکه و شرایط اقلیمی منطقه [۲].

هدف از این تحقیق، مطالعه روی میزان اثر آن دسته از پارامترهای مؤثر در امر زوال طبیعی سیانور در خاک است که بتوان آنها را به راحتی در طراحی یا بهره‌برداری برکه‌های باطله معادن برای رسیدن به شرایط بهینه تغییر داد. برای این منظور، پارامتر نسبت سطح به عمق خاک (در یک حجم ثابت) به عنوان پارامتر مؤثر در طراحی و پارامترهای زمان، غلظت آلودگی اولیه و عملیات خاک‌ورزی به عنوان پارامترهای مؤثر در بهره‌برداری مورد مطالعه قرار گرفتند.

زوال طبیعی سیانور تاکنون مورد مطالعه تعدادی از محققان قرار گرفته است [۲ و ۷-۱۴] که به اختصار به نتایج چند مورد مرتبط اشاره می‌شود. الیس^۱ نرم‌افزاری جهت پیش‌بینی غلظت سیانور در برکه‌های باطله ارائه کرد که در آن تأثیر پارامترهایی نظیر pH، دما و غلظت کاتیون‌های فلزی بر روی زوال طبیعی سیانور در نظر گرفته شده است [۲]. تائبی و همکاران، انتقال و زوال طبیعی سیانور در خاک دشت مونه که در اثر فعالیتهای کارخانه معدن طلالی مونه آلوده شده بود، را مطالعه نمودند و نتیجه گرفتند که با افزایش عمق، غلظت سیانور در خاک به صورت نمایی افزایش می‌یابد [۱۴]. همچنین در این تحقیق مشخص شد که با افزایش فاصله از برکه باطله (به عنوان منبع آلودگی)، غلظت سیانور باقیمانده در خاک روند کاهشی دارد. کاتوین^۲ و ترپانوسکی^۳ در تحقیقات خود میزان جذب سیانور بر روی ذرات خاک را مورد بررسی قرار دادند [۷]. سیموویک و همکاران^۴ دریافتند که آهنگ کاهش سیانید هیدروژن

سیانور به آنیونی با بار الکتریکی منفی گفته می‌شود که از یک اتم کربن (C) و یک اتم نیتروژن (N) تشکیل شده است. در این آنیون، کربن و نیتروژن با یک پیوند سه‌گانه به هم متصل شده‌اند. در ضمن سیانور به ترکیبات دارای گروه CN- نیز اطلاق می‌شود. سیانور از پرمصرف‌ترین مواد سمی است که در صنایع معدنی، صنایع فلزی، تولید پلاستیک و تولید کالاهایی همچون چسبها، مواد خاموش‌کن آتش، وسایل آرایشی، رنگها، نایلون، بعضی داروها، مواد منفجره راکت و نمک برای ذوب یخ در جاده‌ها کاربرد دارد [۱]. معمول‌ترین ترکیبات سیانور که در پساب صنایع وجود دارند عبارت‌اند از: ۱- سیانورهای آزاد، ۲- سیانورهای ساده، ۳- کمپلکس‌های سیانور و ۴- دیگر ترکیبات سیانور مثل سیانات‌ها و تیوسیانات‌ها [۲].

سیانور برای سلول‌های زنده بدن انسان و موجودات زنده، سمی سریع‌العمل است، زیرا با آنزیم حاوی آهن که برای عمل اکسیژن‌گیری سلول ضرورت دارد، پیوند داده و در نتیجه بافتهای زنده نمی‌توانند اکسیژن خون را جذب کنند. بسیاری از میکروارگانیسم‌های شناخته شده قادرند طی فعالیتهای حیاتی خود این ترکیب سمی را تولید، تجزیه و یا مصرف کنند [۳]. شدت سمیت سیانور بستگی به فرم ساختاری ترکیب آن دارد، به طوری که سیانورهای آزاد از بیشترین سمیت برخوردارند و با کمپلکس شدن معمولاً از سمیت آنها کاسته می‌شود [۴].

از سه روش کلی اکسیداسیون شیمیایی، تخریب بیولوژیکی و زوال طبیعی برای تصفیه مواد زائد حاوی سیانور استفاده می‌شود. در روش اکسیداسیون شیمیایی، اکسیدکننده‌های قوی مثل ازن، پراکسید هیدروژن و کلر، سیانور را به سیانات که دارای سمیت کمتری نسبت به یون سیانور و سیانید هیدروژن است، تبدیل می‌کنند. روش بیولوژیکی تصفیه سیانور نیز یکی از روشهایی است که اخیراً در برخی از معادن برای تصفیه باطله‌ها و خاک آلوده به سیانور مورد استفاده قرار گرفته است. زوال طبیعی سیانور، یکی از قدیمی‌ترین روشهایی است که برای تصفیه سیانور استفاده شده است. در این روش بدون دخالت بشر، غلظت ترکیبات سیانور در سیستم‌های زیست‌محیطی کاهش می‌یابد. هرچند که روش زوال طبیعی سیانور باطله‌های معادن طلالی نیاز به سرمایه‌گذاری زیاد برای ایجاد تأسیسات خاص و یا هزینه‌های مواد شیمیایی مصرفی ندارد، اما ممکن است در نهایت سیانور باقیمانده در باطله‌های معادن در محدوده استانداردهای تعیین شده نباشد [۵].

سیانور در خاکهایی که بر روی سطح زمین قرار گرفته‌اند غالباً به سیانید هیدروژن تبدیل می‌شود و سپس در اثر فراریت سیانید هیدروژن، غلظت سیانور خاک کاهش می‌یابد. در خاکهایی که در

¹ Ellis

² Chatwin

³ Trepanowski

⁴ Simovic et al.

در محلولهای آبی حاوی سیانور از آهنگ مرتبه یک، تبعیت می‌کند به طوری که

$$\frac{d[\text{HCN}]}{dt} = -k[\text{HCN}] \quad (1)$$

در این رابطه، [HCN] غلظت مولار سیانید هیدروژن در محلول و t ، زمان است. k ثابت واکنش مرتبه یک است که به فرم

$$k = \left(\frac{A}{V}\right)k_v \quad (2)$$

تعریف می‌شود، به طوری که: A ، مساحت سطحی است که در معرض هوا قرار دارد و V ، حجمی از محلول است که به طور کامل مخلوط می‌شود. k_v ، ثابت سرعت فراسازی سیانید هیدروژن است [۱۲ و ۱۳].

۲- مواد و روشها

آزمایشهای این مطالعه در مزرعه آزمایشی دانشکده کشاورزی واقع در دانشگاه صنعتی اصفهان، از اردیبهشت لغایت تیرماه ۱۳۸۴ جمعاً به مدت ۷۰ روز انجام گرفت. برای انجام این پروژه از خاک موجود در منطقه استفاده و در ابتدا برای جداسازی دانه‌های درشت و نخاله‌های آن از الک ۴/۷۵ میلی‌متری استفاده شد. بافت خاک استفاده شده در تحقیق، رس-لوم و دانه‌بندی غالب آن لوم بود. در طول آزمایش، میانگین دمای هوا حدود ۲۷°C و میانگین بارش حدود یک میلی‌متر در روز بود.

آزمایشهای تحقیق به صورت طرح فاکتوریل اسپلیت، در زمان کاملاً تصادفی با سه تکرار انجام شد. برای آلوده نمودن خاک به سیانور خاک با محلول سیانید پتاسیم (KCN) مخلوط و دوغاب سیانور تهیه شد. لازم به ذکر است برای جلوگیری از فرار سیانور به جو و برای افزایش ایمنی، ابتدا pH آب مصرفی برای تهیه دوغاب سیانور، به کمک آهک از مقدار ۷/۲ به حدود ۱۱ افزایش داده شد.

برای بررسی متغیر نسبت سطح رویی به عمق (متغیر R)، سه وضعیت مختلف شامل $R_1 = 0/129 \text{ m}^2/\text{m}$ ، $R_2 = 0/268 \text{ m}^2/\text{m}$ و $R_3 = 0/988 \text{ m}^2/\text{m}$ در نظر گرفته شد. برای بررسی تأثیر خاک‌ورزی (متغیر S) دو وضعیت مختلف در نظر گرفته شد که در حالت اول (S_1) خاک داخل پایلوت‌ها به طور هفتگی زیر و رو شد و در حالت دوم (S_2) خاک داخل پایلوت‌ها دست نخورده باقی ماند. برای بررسی تأثیر غلظت اولیه سیانور خاک (متغیر P)، دو سطح مختلف غلظت سیانور $P_1 = 20 \text{ mgCN/kgsoil}$ و $P_2 = 60 \text{ mgCN/kgsoil}$ به کار برده شد. برای بررسی تغییرات سیانور با گذشت زمان (متغیر t) چهار سطح ۰.۱۵، ۰.۳۰، ۰.۵۰ و ۰.۷۰ روز پس از شروع آزمایش در نظر گرفته شد.

از خاک پایلوت‌ها با استفاده از اوگر به قطر ۲ سانتی‌متر نمونه‌گیری شد. در هر زمان نمونه‌گیری، یک نمونه از هر پایلوت و مجموعاً ۳۶ نمونه و در کل زمان تحقیق (چهار مرحله زمانی نمونه‌برداری)، جمعاً ۱۴۴ نمونه خاک برداشت شد. هر نمونه خاک به صورت ستونی از خاک کل عمق پایلوت به قطر ۲ سانتی‌متر بود که در ظرف پلاستیکی نفوذناپذیر در محفظه تاریک نگهداری و بلافاصله به آزمایشگاه برای تعیین غلظت سیانور منتقل می‌گردید. در آزمایشگاه در ابتدا بر روی نمونه‌های خاک عمل تقطیر صورت گرفت و سپس سیانور کل محلول حاصل از تقطیر با استفاده از روش رنگ‌سنجی به کمک اسپکتوفتومتر اندازه‌گیری شد. اندازه‌گیری غلظت سیانور کل نمونه‌های خاک مطابق روشهای استاندارد صورت گرفت [۴]. دقت اندازه‌گیری دستگاه مورد استفاده (اسپکتوفتومتر) جهت تست سیانور ۰/۰۰۱ بود.

تحلیل و آزمونهای آماری داده‌های جمع‌آوری شده این مطالعه با استفاده از نرم‌افزارهای SAS^۱ و اکسل^۲ انجام شد. برای بررسی معنی‌داری اثر متغیرها و نیز تأثیر متقابل آنها بر راندمان حذف سیانور خاک، از روش آماری تحلیل واریانس^۳ و برای بررسی معنی‌داری تأثیر سطوح مختلف هر متغیر بر راندمان حذف سیانور خاک از آزمون آماری حداقل تفاوت معنی‌دار^۴ استفاده شد.

۳- نتایج و بحث

خلاصه آماری درصد حذف سیانور خاک در شرایط مختلف نمونه‌برداری در جدول ۱ ارائه شده است. همان‌طور که در این جدول مشاهده می‌شود، با گذشت زمان، با عملیات خاک‌ورزی، با افزایش آلودگی اولیه و با افزایش نسبت سطح به عمق، راندمان حذف سیانور خاک افزایش یافته است.

با استفاده از تحلیل واریانس داده‌های جمع‌آوری شده، توزیع واریانس داده‌های راندمان حذف سیانور بین متغیرهای اصلی (سطح آلودگی اولیه، خاک‌ورزی، نسبت سطح به عمق و زمان)، اثر متقابل متغیرها و خطای تصادفی، در جدول ۲ نشان داده شده است. این تحلیل آماری در سطح اطمینان ۹۹ درصد (سطح معنی‌داری ۱ درصد) انجام گرفت. در جدول تحلیل واریانس، عدد F محاسبه شده هر متغیر حاصل تقسیم میانگین مربعات آن متغیر بر میانگین مربعات خطا^۵، عدد F بحرانی معرف عدد توزیع F در سطح معنی‌دار ۱ درصد و عدد P نیز احتمال محاسبه شده است. به منظور

¹ Statistical Analysis System (SAS)

² Excel

³ Analysis of Variance (ANOVA)

⁴ Least Significant Difference (LSD)

⁵ Mean Square Error

جدول ۱- خلاصه آماری داده‌های درصد حذف سیانور خاک در پایلوت‌های تحقیقاتی

انحراف معیار (درصد)	حداقل (درصد)	حداکثر (درصد)	میان (درصد)	میانگین (درصد)	تعداد	گروه داده‌ها (شرایط نمونه‌ها)
۲۴/۳	۲۴	۱۰۰	۶۵/۶	۶۴/۸	۱۴۴	کل داده‌ها
۹/۵۵	۲۴	۶۵/۶۲	۳۳/۵	۳۳/۸	۳۶	بعد از ۱۵ روز (t_1)
۱۳/۹	۳۳/۴۷	۸۱/۵۲	۵۹/۴	۶۵/۵	۳۶	بعد از ۳۰ روز (t_2)
۱۲/۶۷	۵۲/۹	۹۷/۶	۷۸/۶	۷۷/۲	۳۶	بعد از ۵۰ روز (t_3)
۵/۰۷	۸۰/۳۴	۱۰۰	۹۲/۴۵	۹۱/۷	۳۶	بعد از ۷۰ روز (t_4)
۲۲/۷۵	۳۱/۳۱	۱۰۰	۷۵/۹۳	۷۰/۸	۷۲	با عملیات خاک‌ورزی (S_1)
۲۴/۶۴	۲۴	۹۴/۳۳	۵۹/۶	۵۸/۵	۷۲	بدون عملیات خاک‌ورزی (S_2)
۲۴/۱	۲۴	۱۰۰	۵۶/۷	۵۹/۹	۷۲	با غلظت اولیه ۲۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم (P_1)
۲۳/۸۵	۲۴/۶۸	۹۸/۶۴	۷۷/۳	۶۹/۷	۷۲	با غلظت اولیه ۶۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم (P_2)
۲۴/۶۴	۲۴	۹۵/۸۵	۶۲/۶	۶۱/۱	۴۸	با نسبت سطح به عمق ۰/۱۲۹ (R_1)
۲۴/۴۱	۲۴/۵	۹۵/۹	۶۳	۶۲/۷	۴۸	با نسبت سطح به عمق ۰/۲۶۸ (R_2)
۲۳/۵۴	۲۵/۷	۱۰۰	۷۹/۲۴	۷۰/۵۴	۴۸	با نسبت سطح به عمق ۰/۹۸۸ (R_3)

نقصان می‌یابد (قانون اول فیک). این مشاهده شبیه نتایج تحقیق بوتز^۱ و میودر^۲ است که در آن پس از گذشت حدود ۹ ماه، غلظت سیانور باقیمانده در برکه باطله یک معدن طلا در آمریکای شمالی از ۱۷۰ میلی‌گرم سیانور در لیتر به کمتر از ۸۰ میلی‌گرم در لیتر، کاهش یافت [۱۰].

همان‌طور که در شکل ۲ مشاهده می‌شود، میانگین کاهش غلظت سیانور در پایلوت‌هایی که خاک‌ورزی شدند (۷۲/۶ درصد) بیشتر از مواردی است که خاک داخل آنها دست نخورده باقی ماند (۶۱/۹ درصد). با انجام عمل خاک‌ورزی دوره‌ای بر روی خاک، میزان خلل و فرج یا تخلخل خاک افزایش یافته و بنابراین امکان تماس لایه‌های زیرین با اتمسفر بیشتر می‌شود، که متعاقباً احتمال فرار گاز سیانید هیدروژن از طریق خلل و فرج خاک به اتمسفر بیشتر می‌شود. همچنین در اثر زیر و رو کردن خاک، هوادهی به لایه‌های زیرین افزایش یافته و لذا امکان تخریب بیولوژیکی سیانور توسط باکتری‌های هوازی بیشتر می‌شود. با توجه به نتیجه‌ای که از عمل خاک‌ورزی حاصل شد، انتظار می‌رود که با کوتاه شدن دوره تناوب خاک‌ورزی، راندمان حذف سیانور افزایش یابد. مقایسه میانگین غلظت سیانور در دو غلظت آلودگی اولیه نشان می‌دهد که درصد حذف سیانور، با افزایش غلظت آلودگی اولیه،

بررسی اثر هر متغیر روی درصد حذف سیانور خاک، لازم است F محاسبه شده آن با مقدار F بحرانی آن مورد مقایسه قرار گیرد. در صورتی که F محاسبه شده کوچکتر از عدد F بحرانی باشد، آن متغیر اثر معنی‌داری روی راندمان حذف سیانور نداشته است و اختلاف مشاهده شده مربوط به خطاهای تصادفی است. خطاهای تصادفی شامل همه عوامل کنترل نشده همچون تغییرات جوی در زمان نمونه‌برداری و خطاهای آزمایشگاهی در اندازه‌گیری سیانور نمونه‌هاست. در جدول ۲ ملاحظه می‌شود که تمام متغیرهای اصلی از لحاظ آماری اثر معنی‌داری روی درصد حذف سیانور خاک نداشته‌اند. میانگین غلظت سیانور و درصد حذف سیانور در شرایط و سطوح مختلف متغیرهای زمان، حالت خاک‌ورزی، غلظت آلودگی اولیه و نسبت سطح به عمق، به ترتیب در شکلهای ۱، ۲، ۳ و ۴ ارائه شده است.

همان‌طور که شکل ۱ نشان می‌دهد، میانگین غلظت سیانور در زمانهای مختلف با گذشت زمان روند کاهشی دارد؛ ولی با توجه به جدول ۳ ملاحظه می‌شود که سرعت کاهش سیانور در روزهای اولیه آزمایش بیش از سرعت آن در طولانی مدت است. علت عمده کاهش سرعت زوال سیانور در مقابل زمان مربوط به کاهش گرادیان غلظت سیانور باقیمانده در خاک است. با گذشت زمان مقدار سیانور باقیمانده در خاک کاهش یافته و متعاقباً گرادیان غلظت بین فاز خاک و هوا کاهش می‌یابد. با کاهش گرادیان غلظت سیانور بین دو محیط، آهنگ انتقال سیانور از خاک به محیط هوا

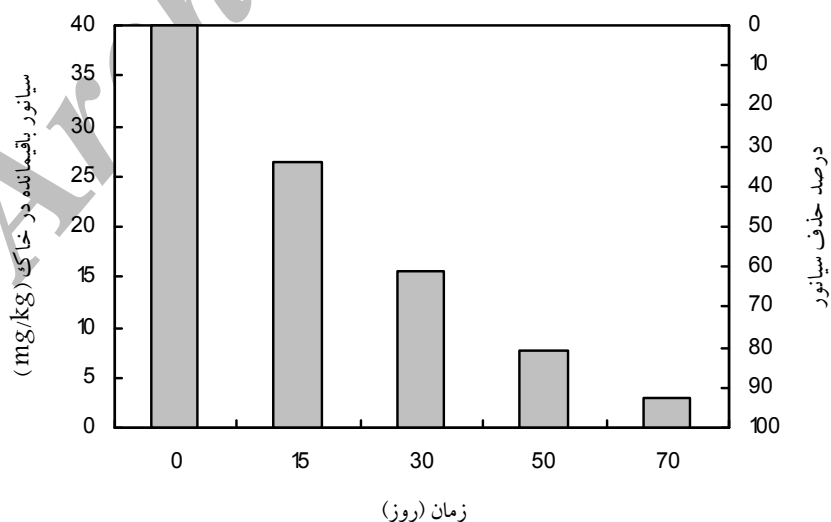
¹ Botz

² Mudder

جدول ۲- نتایج آماری تحلیل واریانس درصد کاهش سیانور خاک در پایلوت‌های تحقیقاتی

منبع تغییر	درجات آزادی	مجموع مربعات	میانگین مربعات	F محاسبه شده	احتمال (عدد P)	F ⁺ بحرانی
مدل	۷۱	۸۳۷۱۴	۱۱۷۹/۱	۶۳/۷۴	<۰/۰۰۰۱	۱/۷
خاک‌ورزی	۱	۵۲۰۱/۲۷	۵۲۰۱/۲۷	۲۸۱/۲	<۰/۰۰۰۱**	۷/۸۲
سطح آلودگی اولیه	۱	۳۴۱۶/۱	۳۴۱۶/۱	۱۸۴/۷	<۰/۰۰۰۱**	۷/۸۲
نسبت سطح به عمق	۲	۲۴۴۵/۲	۱۲۲۲/۶	۶۶/۱	<۰/۰۰۰۱**	۵/۶۱
خاک‌ورزی × سطح آلودگی اولیه	۱	۲۶۳/۶	۲۶۳/۶	۱۴/۲۵	۰/۰۰۰۳**	۷/۸۲
خاک‌ورزی × نسبت سطح به عمق	۲	۱۵۰/۷	۷۵/۴	۴/۰۷	۰/۰۲۱۱*	۵/۶۱
سطح آلودگی اولیه × نسبت سطح به عمق	۲	۲۸/۶	۱۴/۳	۰/۷۷	۰/۴۶۵۲	۵/۶۱
خاک‌ورزی × سطح آلودگی اولیه × نسبت سطح به عمق	۲	۲/۹	۱/۴	۰/۰۸۰	۰/۹۲۵۴	۵/۶۱
تکرار (خاک‌ورزی × سطح آلودگی اولیه × نسبت سطح به عمق)	۲۴	۷۴۵/۶	۳۱/۱	۱/۶۸	۰/۰۴۸	۲/۶۶
زمان	۳	۶۸۵۷۱	۲۲۸۵۷	۱۲۳۵/۷	<۰/۰۰۰۱**	۴/۰۷
زمان × نسبت سطح به عمق	۶	۲۳۱/۱	۳۸/۵	۲/۱	۰/۰۶۵۷	۳/۰۶
زمان × سطح آلودگی اولیه	۳	۱۸۶۹/۶	۶۲۳/۲	۳۳/۷	۰/۰۰۰۱**	۴/۰۷
زمان × خاک‌ورزی	۳	۲۸۹/۶	۹۶/۵	۵/۲۲	۰/۰۰۲۶**	۴/۰۷
زمان × سطح آلودگی اولیه × نسبت سطح به عمق	۶	۱۳۸/۲	۲۳	۱/۲۴	۰/۲۹۳۹	۳/۰۶
زمان × خاک‌ورزی × نسبت سطح به عمق	۶	۱۶۲/۷	۲۷/۱	۱/۴۷	۰/۲۰۲۲	۳/۰۶
زمان × خاک‌ورزی × سطح آلودگی اولیه	۳	۱۸۹/۱	۶۳	۳/۴۱	۰/۰۲۲۱*	۴/۰۷
زمان × خاک‌ورزی × سطح آلودگی اولیه × نسبت سطح به عمق	۶	۸/۷	۱/۴	۰/۰۸	۰/۹۹۸۱	۳/۰۶
خطا	۷۲	۱۳۳۱/۸	۱۸/۵			
کل	۱۴۳	۸۵۰۴۵/۷				

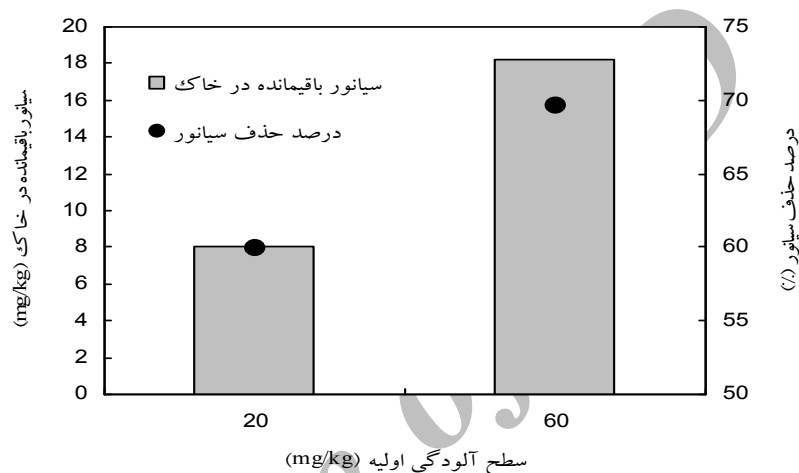
** معنی‌دار در سطح احتمال ۱ درصد
* معنی‌دار در سطح احتمال ۵ درصد
F⁺ بحرانی در سطح ۱ درصد است



شکل ۱- میانگین غلظت سیانور باقیمانده و نیز درصد حذف سیانور خاک در مقابل زمان



شکل ۲- میانگین غلظت سیانور باقیمانده و نیز درصد حذف سیانور خاک در دو حالت خاک ورزی



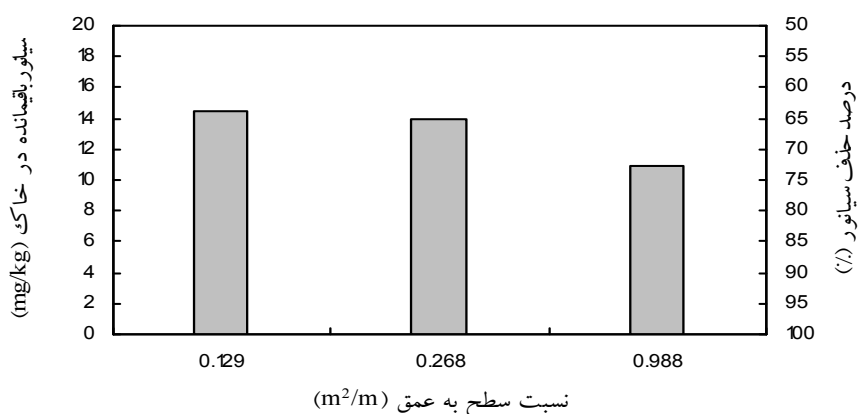
شکل ۳- میانگین غلظت سیانور باقیمانده و نیز درصد حذف سیانور خاک در دو سطح آلودگی اولیه

مثل فروسیانید و فری سیانید آهن موجود در خاک می شود. نتایج تحقیق سیمو یک نیز نشان داد که با افزایش نسبت سطح به حجم، مقدار ثابت واکنش مرتبه یک (k) افزایش یافته و سرعت زوال سیانور در محلول بیشتر می شود [۱۲ و ۱۳]. مهلینگ^۱ و براتون^۲ در یک معدن طلا ملاحظه نمودند که با افزایش عمق، مقدار غلظت سیانور کل باقیمانده در خاک افزایش یافت [۱۱]. همچنین نتایج تحقیق تائی و همکاران در دشت موته مجاور کارخانه طلای موته نشان داد که در یک سایت آلوده، با افزایش عمق از سطح زمین، غلظت سیانور خاک روند افزایشی دارد [۱۴]. از مقایسه F محاسبه شده با F بحرانی در جدول ۲ ملاحظه می شود که به طور کلی اثرات متقابل متغیرها، تأثیر کمتری نسبت به خود متغیرها در تغییرات راندمان حذف سیانور خاک دارند. اثر متقابل "زمان ×

بیشتر می شود، به طوری که میانگین درصد کاهش سیانور خاک در غلظت آلودگی اولیه ۲۰ میلی گرم بر کیلوگرم برابر ۵۹/۹ درصد و در سطح آلودگی اولیه ۶۰ میلی گرم بر کیلوگرم برابر ۶۹/۷ درصد شد (شکل ۳). علت این رخداد نیز با توجه به قانون اول فیک مربوط به اختلاف در گرادیان غلظت است به طوری که در آلودگی اولیه بیشتر، گرادیان غلظت نیز بیشتر می شود و در نتیجه انتقال جرم سیانور از محیط خاک به هوا افزایش می یابد. با افزایش نسبت سطح به عمق، راندمان حذف سیانور بیشتر شد (شکل ۴)، زیرا هرچه نسبت سطح به عمق افزایش یابد، احتمال تماس سیانور با اتمسفر بیشتر می شود و در نتیجه امکان فرار گاز سیانید هیدروژن (فرآیند فراریت) افزایش می یابد. در ضمن با افزایش نسبت سطح به عمق، وزش باد بر روی سطح نیز به فرآیند فراریت سرعت می بخشد. یکی دیگر از اثرات مؤثر و مثبت افزایش نسبت سطح به عمق، افزایش تابش اشعه خورشید بر روی سطح خاک است که باعث افزایش سرعت تجزیه نوری بعضی از کمپلکس های سیانور

¹ Mehling

² Broughton



شکل ۴- میانگین غلظت سیانور باقیمانده و نیز درصد حذف سیانور خاک در مقابل نسبت سطح به عمق

جدول ۳- درصد و آهنگ کاهش سیانور در بازه‌های زمانی مختلف

زمان	درصد حذف شده	متوسط آهنگ کاهش سیانور (درصد در روز)
روز ۰	۰	
روز ۱۵ ام	۳۳/۸	$(۳۸/۸-۰)/۱۵=۲/۲۵$
روز ۳۰ ام	۵۶/۵	$(۵۶/۵-۳۳/۸)/۱۵=۱/۵۱$
روز ۵۰ ام	۷۷/۲	$(۷۷/۲-۵۶/۵)/۲۰=۱/۰۳۵$
روز ۷۰ ام	۹۱/۷	$(۹۱/۷-۷۷/۲)/۲۰=۰/۷۲۵$

به عنوان مناسب‌ترین مدل برای تغییرات غلظت سیانور نسبت به زمان انتخاب گردید:

$$C = a \log(t) + b \quad (۳)$$

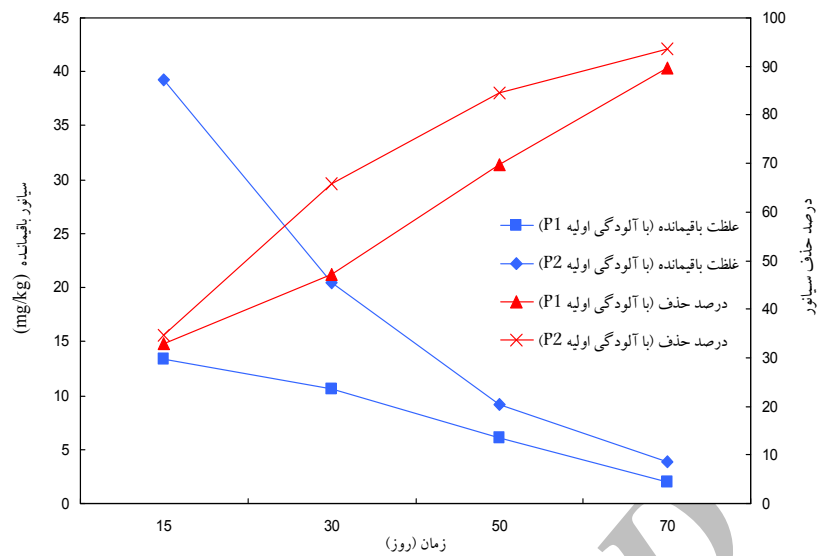
که در آن: C، غلظت سیانور باقیمانده در خاک بر حسب میلی‌گرم CN در هر کیلوگرم خاک (mg/kg) و t، زمان از شروع آزمایشها بر حسب روز است. ضرایب a و b بستگی به نوع خاک ورزی، سطح آلودگی اولیه و نسبت سطح به عمق دارد که در هر شرایط با برازش رابطه ۳ به داده‌های مربوطه به دست می‌آیند. برای بررسی تغییرات غلظت سیانور نسبت به متغیر نسبت سطح به عمق، با برازش مدل‌های رگرسیون مختلف به داده‌ها، مدل‌هایی زیر به عنوان مناسب‌ترین مدل انتخاب گردید:

$$C = me^{nR} \quad (۴)$$

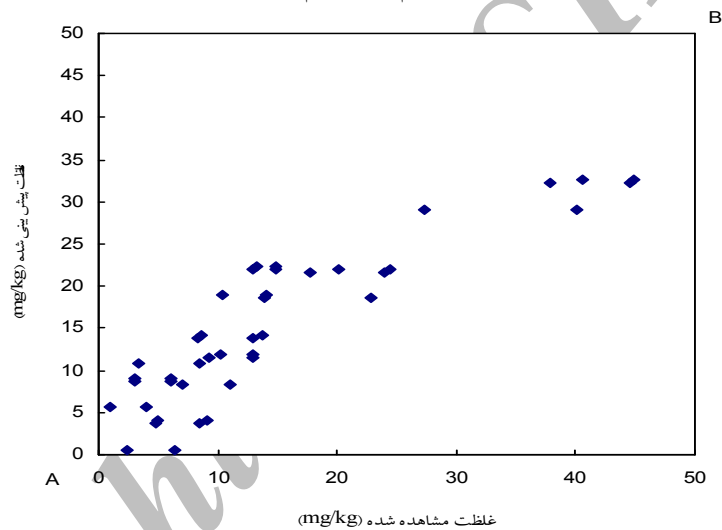
که در آن R، نسبت سطح به عمق است. ضرایب m و n بستگی به نوع خاک ورزی، سطح آلودگی اولیه و زمان نمونه برداری دارد که از برازش رابطه ۴ به داده‌های مربوطه به دست می‌آیند.

غلظت آلودگی اولیه "بیشترین اثر متقابل متغیرها را بر کاهش غلظت سیانور خاک دارد. مقایسه اثر متقابل "زمان غلظت آلودگی اولیه" بر میانگین غلظت سیانور باقیمانده در خاک و همچنین درصد کاهش سیانور در شکل ۵ نشان داده شده است. آنچه که باعث معنی داری اثر متقابل این دو متغیر شده است، مربوط به تقاطع اثر نیست، بلکه مربوط به شدت اثرات در ترکیبهای مختلف دو متغیر است؛ زیرا در شکل ۵ ملاحظه می‌شود که دو منحنی مربوط به دو غلظت آلودگی اولیه مختلف، موازی هم نیستند و در زمانهای میانی (۳۰ و ۵۰ روز) فاصله بیشتری از همدیگر نسبت به زمانهای نمونه برداری اول و آخر (۱۵ روز و ۷۰ روز) دارند.

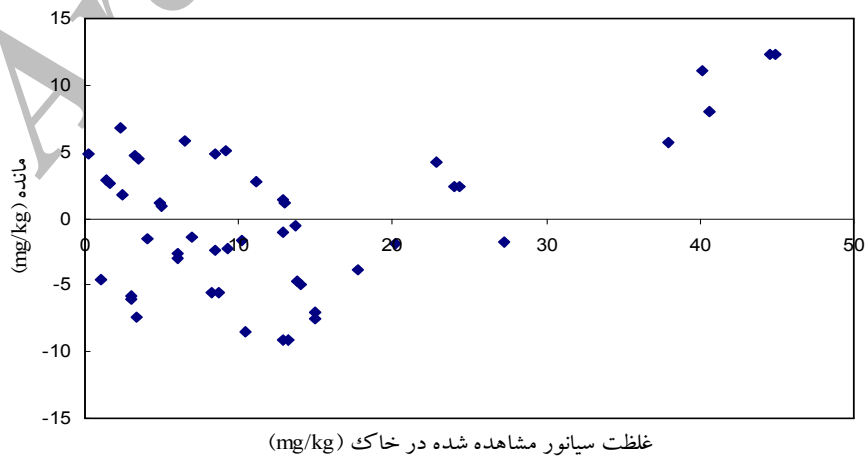
برای تعیین رابطه تغییرات غلظت سیانور خاک نسبت به متغیرهای مورد ارزیابی از تحلیل رگرسیون استفاده شد. روشهای رگرسیونی ابزاری برای شناسایی رابطه بین یک متغیر وابسته با یک یا چند متغیر توضیحی (که به آنها متغیرهای مستقل نیز می‌گویند) هستند. با برازش مدل‌های رگرسیون مختلف به داده‌ها، مدل لگاریتمی زیر



شکل ۵- میانگین غلظت سیانور باقیمانده خاک و درصد کاهش آن در مقابل زمان، در دو سطح آلودگی اولیه $P_1=20$ میلی گرم بر کیلوگرم و $P_2=60$ میلی گرم بر کیلوگرم



شکل ۶- غلظت سیانور خاک پیش‌بینی شده توسط مدل در مقابل غلظت سیانور خاک مشاهده شده



شکل ۷- مقدار مانده در مقابل غلظت سیانور مشاهده شده

۱- درصد حذف سیانور خاک با گذشت زمان روندی افزایشی دارد، ولی آهنگ درصد حذف سیانور در روزهای اولیه آزمایش بیشتر از آهنگ حذف سیانور در طولانی مدت است. کاهش غلظت سیانور خاک نسبت به زمان از مدل لگاریتمی (رابطه ۳) تبعیت می‌کند.

۲- درصد حذف سیانور خاک با عمل خاک‌ورزی افزایش می‌یابد و انتظار می‌رود که هرچه دوره تناوب زیر و رو کردن (شخم زدن) خاک کمتر شود، فرار سیانور از خاک به جو افزایش یابد.

۳- با افزایش سطح آلودگی اولیه، درصد راندمان حذف طبیعی سیانور افزایش می‌یابد.

۴- برای یک حجم ثابت خاک آلوده به سیانور، با افزایش نسبت سطح به عمق، راندمان حذف سیانور خاک افزایش می‌یابد. غلظت سیانور باقیمانده خاک با افزایش نسبت سطح به عمق به طور نمایی (رابطه ۴) کاهش می‌یابد.

۵- اثرات متقابل شدیدی بین متغیرهای مورد مطالعه ملاحظه نشد و اثرات متقابل مشاهده شده نیز بیشتر مربوط به اختلاف در شدت اثرات است و نه در اثر متقاطع آنها.

۶- مدل رگرسیون سه متغیره با ترکیبی از جملات لگاریتمی برای زمان، خطی، برای غلظت آلودگی اولیه خاک و نمایی، برای نسبت سطح به عمق (رابطه ۵)، با تقریب نسبتاً خوبی قادر به پیش‌بینی غلظت سیانور خاک است.

با توجه به تحلیل واریانس داده‌ها (جدول ۲) و رابطه‌های ۳ و ۴، برای پیش‌بینی تغییرات غلظت سیانور خاک نسبت به متغیرهای زمان، نسبت سطح به عمق و آلودگی اولیه، مدل‌های رگرسیونی مختلفی به داده‌های این تحقیق برازش شد که رابطه ۵ شامل جملات لگاریتمی برای متغیر زمان، نمایی برای متغیر نسبت سطح به عمق و خطی برای متغیر غلظت آلودگی اولیه، با ضریب تبیین $r^2=0.781$ ، مناسب‌ترین و ساده‌ترین مدل تشخیص داده شد:

$$C = -35/0.9 \text{Logt} - 2/25 \exp(R) + 61/12 + 0/26P \quad (5)$$

مقادیر غلظت واقعی در مقابل مقادیر پیش‌بینی شده توسط مدل در شکل ۶ رسم شده است. ملاحظه می‌شود که این مدل به خصوص در مقادیر غلظت سیانور خاک کمتر از ۳۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم از دقت بیشتری برخوردار است. همچنین نمودار مقادیر مانده (تفاوت غلظت مشاهده شده و غلظت پیش‌بینی شده) در مقابل غلظت‌های اندازه‌گیری شده در شکل ۷ ارائه شده است. همان‌طور که در شکل ۷ مشاهده می‌شود، پراکندگی نقاط حول محور افقی با مانده صفر از روند خاصی برخوردار نیستند، که این مؤید رضایت‌بخشی نتایج مدل به خصوص در مقادیر غلظت کمتر از ۳۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم است.

۴- نتیجه‌گیری

از اجرای این تحقیق، موارد زیر نتیجه‌گیری می‌شود:

¹ Residual

۵- مراجع

- 1- Department of the Environment and Heritage, Canberra, ACT, Australia. (2003). "Cyanide management." <<http://www.deh.gov.au/industry/industryperformance/minerals/booklets/cyanide/>> (March 10, 2004).
- 2- Ellis, D. (1997). "Investigation and modeling of the natural decay of cyanide in a gold mine tailings pond." MS. thesis, University of Western Australia, Australia.
- 3- Knowles, C.J. (1988). *Cyanide compounds in biology, section: Cyanid utilization and degradation by microorganismis*, Ciba Foundation, John Wiley and Sons Ltd., Chichester, UK, 3-9.
- 4- Clesceri, L.S., Greenberg, A.E., and Eaton, A.D., eds. (1998). *Standard methods for the examination of water and wastewater*, 20th Ed., APHA, AWWA, WEF, Washington DC.
- 5- Scott, J.S. (1989). "An overview of gold mill effluent treatment." *Proc. The Gold Mining Effluent Treatment Seminars*, Vancouver, British Columbia, Canada, 1-22.
- 6- 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*, Society of Economic Geologists, Littleton, CO, 229-248.
- 7- Chatwin, T.D., and Trepanowski, J.J. (1987). "Utilization of soils to migrate cyanide releases." *Proc. The 3rd Western Regional Conference on Precious Metals, Coal and Environment*, C.Kliche &

K.Han, eds., South Dakota School of Mines and Technology, Rapid City, South Dakota, USA, 201-211.

8- Simovic, L. (1984). "Kinetics of natural degradation of cyanide from gold mill effluents." MS. thesis, McMaster University, Hamilton, Ontario, Canada.

9- Fuller, W.H. (1984). "Cyanides in the environment with particulate attention to the Soil." *Proc. The Conference on Cyanide and the Environment*, Vol. 1, D. Van Zyl, ed., Tucson, Arizona, 19-46.

10- Botz, M.M., and Mudder, T.I. (2000). "Modeling of natural cyanide attenuation in tailings impoundments." *Minerals and Metallurgical Processing*, 17, 228-233.

11- Mehling, P., and Broughton, L. (1989). "Fate of cyanide in abandoned tailings ponds." *Proc. The International Symposium on Tailings and Effluent Management*, M.E. Chalkley, B. R. Conard, V. I. Lakshmanan, & K. G. Wheeland, eds., Halifax, Canada, 269-279.

12- Simovic, L., and Snodgrass, W.J. (1989). "Tailings pond design for cyanide control at gold mills using natural degradation." *Proc. The Gold Mining Effluent Treatment Seminars*, Vancouver, British Columbia, Canada, 57-81.

13- Simovic, L., Snodgrass, W.J., Murphy, K.L., and Schmidt J.W. (1984). "Development of a model to describe the natural degradation of cyanide in gold mill effluents." *Proc. The Conference on Cyanide and the Environment*, Vol. 2, D. Van Zyl, ed., Tucson, Arizona, 413-432.

۱۴- تائبی، ا.، زاده بافقی، ع. ر.، و سرتاج، م. (۱۳۸۴). "انتقال و زوال طبیعی سیانور در خاک: مطالعه موردی دشت موته." *م. آب و فاضلاب*، ۵۶، ۲۱-۲۹.