

• بسم الله الرحمن الرحيم



دانشکده مهندسی معدن، نفت و ژئوفیزیک  
گروه مهندسی اکتشاف معدن

رساله دکتری

مطالعه توزیع فلزات سمی در خاک مناطق معدنی با استفاده از تلفیق روش‌های

ژئوشیمیایی، طیف‌سنجی و سنجش از دور

نگارنده:

وحید خسروی

استاد راهنما:

فرامرز دولتی ارده‌جانی

استاد مشاور:

سعید یوسفی

بهمن ۱۳۹۶

شماره: ۲۰۷۳ / ۹۶۹۶  
تاریخ: ۹۶/۱۱/۹  
ویرایش:

باسمه تعالی



مدیریت تحصیلات تکمیلی

فرم شماره ۱۲: صورت جلسه نهایی دفاع از رساله دکتری (Ph.D)  
(ویژه دانشجویان ورودی های ۹۴ و ما قبل)

بدینوسیله گواهی می شود آقای وحید خسروی دانشجوی دکتری رشته اکتشاف معدن به شماره دانشجویی ۹۱۲۷۲۲۵ ورودی بهمن ماه سال ۱۳۹۱ در تاریخ ۱۳۹۶/۱۱/۴ از رساله نظری  عملی  خود با عنوان: مطالعه توزیع فلزات سمی در خاک مناطق معدنی با استفاده از تلفیق روش های ژئوشیمیایی، طیفسنجی و سنجش از دور دفاع و با اخذ نمره ۱۹.۵ به درجه عالی نائل گردید.

<input type="checkbox"/> الف) درجه عالی: نمره ۱۹-۲۰ <input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/> ب) درجه بسیار خوب: نمره ۱۸/۹۹-۱۷
<input type="checkbox"/> ج) درجه خوب: نمره ۱۶/۹۹-۱۵	<input type="checkbox"/> د) غیر قابل قبول و نیاز به دفاع مجدد دارد
<input type="checkbox"/> ه) رساله نیاز به اصلاحات دارد	

ردیف	هیئت داوران	نام و نام خانوادگی	مرتبیه علمی	امضاء
۱	دکتر فرامرز دولتی ارده جانی	استاد راهنما	استاد	
۲	دکتر سعید یوسفی	مشاور	استادیار	
۳	دکتر احمد جمشیدی زنجانی	استاد مدعو خارجی	استادیار	
۴	دکتر منصور ضیایی	استاد مدعو داخلی	دانشیار	
۵	دکتر حمید آقاجانی	استاد مدعو داخلی	دانشیار	
۶	دکتر امین روشندل کاهو	سرپرست ( نماینده ) تحصیلات تکمیلی دانشکده	دانشیار	

مدیر محترم تحصیلات تکمیلی دانشگاه:

ضمن تأیید مراتب فوق مقرر فرمائید اقدامات لازم در خصوص انجام مراحل دانش آموختگی آقای وحید خسروی بعمل آید.

نام و نام خانوادگی رئیس دانشکده: دکتر علیرضا عرب امیری

تاریخ و امضاء و مهر دانشکده: ۹۶/۱۱/۹



به  
پدر و مادرم

پاس سال‌های رنج

و  
مهربانی

## قدردانی

خداوند متعال را سپاس که مرا در تمامی مراحل زندگی یار و یاور بوده و الطاف بیکران خویش را از من دریغ ننموده است. شاکرم که به من فرصتی عطا نمود تا از رهگذر تحصیل علم، بخشی از زندگی‌ام را با انسان‌های نازنین و فرهیخته سپری نمایم.

از پدر و مادرم، فرشتگان مهربانی که لحظات ناب بودن، لذت دانستن، جسارت خواستن، عظمت رسیدن و تمام تجربه‌های یکتا و زیبای زندگی‌ام مدیون حضور سبز آن‌هاست، سپاسگزارم. از خواهر و برادرانم نیز که همواره همراه و شریک تمامی لحظات تلخ و شیرین زندگی‌ام بوده‌اند، ممنونم.

از زحمات بی‌دریغ و حمایت‌های ارزنده علمی، فکری و معنوی استاد عزیزم، جناب آقای دکتر فرامرز دولتی ارده‌جانی که نه تنها شوق آموختن را در من انگیختند، درس اخلاق و صبوری را نیز به من آموختند، خاضعانه قدردانم. باشد که این یادآوری نمایان‌گر سپاس بی‌پایان من نسبت به کمک‌ها و راهنمایی‌های بی‌دریغ ایشان باشد.

از جناب آقای دکتر سعید یوسفی که زحمت خطیر مشاوره این پژوهش را پذیرفته و در تمامی مراحل انجام آن از هیچ مساعدتی دریغ نکردند، کمال تشکر را دارم.

از اساتید محترم داور که زحمت قضاوت این رساله را تقبل نمودند و همچنین نماینده محترم تحصیلات تکمیلی بسیار ممنونم.

از تمامی اساتید بزرگوار، کارشناسان و کارکنان دانشکده مهندسی معدن، نفت و ژئوفیزیک دانشگاه صنعتی شاهرود که در دوره تحصیل و در طول تحقیق و جمع‌آوری این رساله، اینجانب را یاری کردند، بسیار سپاسگزارم.

در پایان از همه دوستان و هم‌گروهی‌های عزیزم که همواره همراه و یاورم بوده‌اند، تشکر می‌نمایم.

برای همه این عزیزان آرزوی سلامتی و موفقیت روز افزون دارم.

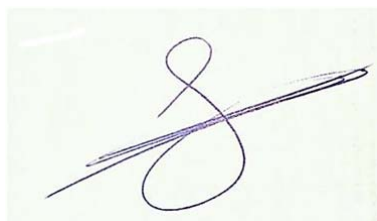
## تعهد نامه

اینجانب **وحید خسروی** دانشجوی دوره دکتری رشته مهندسی معدن- گرایش اکتشاف- دانشکده مهندسی معدن، نفت و ژئوفیزیک دانشگاه صنعتی شاهرود، نویسنده رساله **مطالعه توزیع فلزات سمی در خاک مناطق معدنی با استفاده از تلفیق روش‌های ژئوشیمیایی، طیف‌سنجی و سنجش از دور** تحت راهنمایی دکتر فرامرز دولتی ارده جانی متعهد می‌شوم.

- تحقیقات در این رساله توسط اینجانب انجام شده است و از صحت و اصالت برخوردار است.
- در استفاده از نتایج پژوهشهای محققان دیگر به مرجع مورد استفاده استناد شده است.
- مطالب مندرج در رساله تاکنون توسط خود یا فرد دیگری برای دریافت هیچ نوع مدرک یا امتیازی در هیچ جا ارائه نشده است.
- کلیه حقوق معنوی این اثر متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می‌باشد و مقالات مستخرج با نام « دانشگاه صنعتی شاهرود » و یا « Shahrood University of Technology » به چاپ خواهد رسید.
- حقوق معنوی تمام افرادی که در به دست آمدن نتایج اصلی پایان نامه تأثیرگذار بوده اند در مقالات مستخرج از رساله رعایت می‌گردد.
- در کلیه مراحل انجام این پایان نامه ، در مواردی که از موجود زنده ( یا بافتهای آنها ) استفاده شده است ضوابط و اصول اخلاقی رعایت شده است.
- در کلیه مراحل انجام این پایان نامه، در مواردی که به حوزه اطلاعات شخصی افراد دسترسی یافته یا استفاده شده است اصل رازداری ، ضوابط و اصول اخلاق انسانی رعایت شده است

تاریخ ۹۶/۱۱/۱۰

امضای دانشجو



## مالکیت نتایج و حق نشر

- کلیه حقوق معنوی این اثر و محصولات آن (مقالات مستخرج، کتاب، برنامه های رایانه ای، نرم افزارها و تجهیزات ساخته شده است ) متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می‌باشد. این مطلب باید به نحو مقتضی در تولیدات علمی مربوطه ذکر

\* متن این صفحه نیز باید در ابتدای نسخه های تکثیر شده رساله وجود داشته باشد

## چکیده

سرچشمه یکی از بزرگترین معادن مس پورفیری در جهان است که استخراج کان‌سنگ در آن به صورت روباز انجام شده و میزان سنگ باطله حاصل از استخراج و فرآوری، به دلیل عیار پایین مس در سنگ‌های میزبان بسیار بالاست. هوازگی و اکسایش کانی‌های سولفیدی موجود در باطله‌ها سبب ایجاد اختلال در غلظت ژئوشیمیایی طبیعی و افزایش نرخ انتقال عناصر آلاینده در محیط‌های مذکور می‌گردد. به منظور ارزیابی منبع، نوع و میزان گسترش آلودگی باید نمونه‌برداری و آنالیزهای آزمایشگاهی انجام گیرد. روش‌های استاندارد موجود برای تخمین غلظت کلی عناصر سمی در خاک به مخلوطی از چند اسید برای اجرای مراحل تجزیه اسیدی احتیاج دارد. این روش‌ها گران‌قیمت، زمان‌بر و همراه با مشقت بسیار هستند چرا که به آماده‌سازی نمونه‌ها و محلول‌ها با مواد شیمیایی مضر احتیاج دارند. با توجه به معایب روش‌های اندازه‌گیری کلاسیک یک روش سریع، کم‌هزینه و آسان برای ارزیابی و پایش پیوسته تغییرات عناصر در خاک منطقه مورد نیاز است.

در این مطالعه، قابلیت روش‌های طیف‌سنجی مرئی، فروسرخ نزدیک و طول موج کوتاه و سنجش از دور به عنوان جایگزین روش‌های سنتی نمونه‌برداری و آنالیز شیمیایی در پیش‌بینی غلظت عناصر سمی مورد بررسی قرار گرفت. برای این منظور ۱۲۰ نمونه باطله از دمپ شماره ۳۱ معدن مس سرچشمه برداشته و آزمایش‌های مختلف به منظور تعیین وضعیت کانی‌شناسی و غلظت عناصر سمی در نمونه‌ها انجام شد. غلظت تمام عناصر از توزیع لاگ نرمال پیروی می‌کرد. ترکیب کانی‌شناسی نمونه‌ها از طریق آنالیز پراش اشعه X تعیین و در قالب کانی‌های اولیه، رسی و ثانویه دسته‌بندی گردید. بررسی شاخص‌های زیست‌محیطی عناصر سمی نشان از آلودگی بالای برخی عناصر به خصوص کادمیوم، مولیبدنیم، سرب، روی و مس در دمپ مورد مطالعه داشت. اندازه‌گیری طیف انعکاسی نمونه‌ها نیز در آزمایشگاه و با استفاده از طیف‌سنج قابل حمل با محدوده خوانش (۳۵۰ تا ۲۵۰۰ نانومتر) صورت گرفت. پس از انجام پیش‌پردازش‌های مشتق اول و دوم بر روی طیف خام نمونه‌ها، پیش‌بینی غلظت عناصر سمی به همراه بررسی مکانیزم پیش‌بینی و گونه‌پذیری عناصر انجام شد. بر

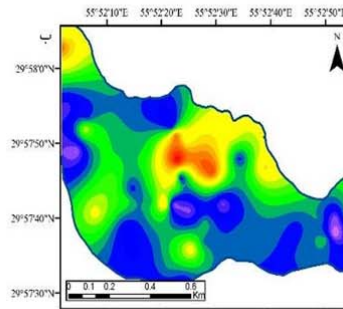
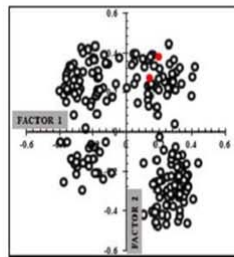
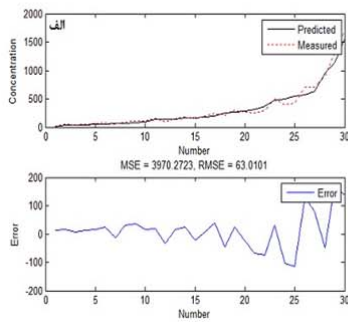
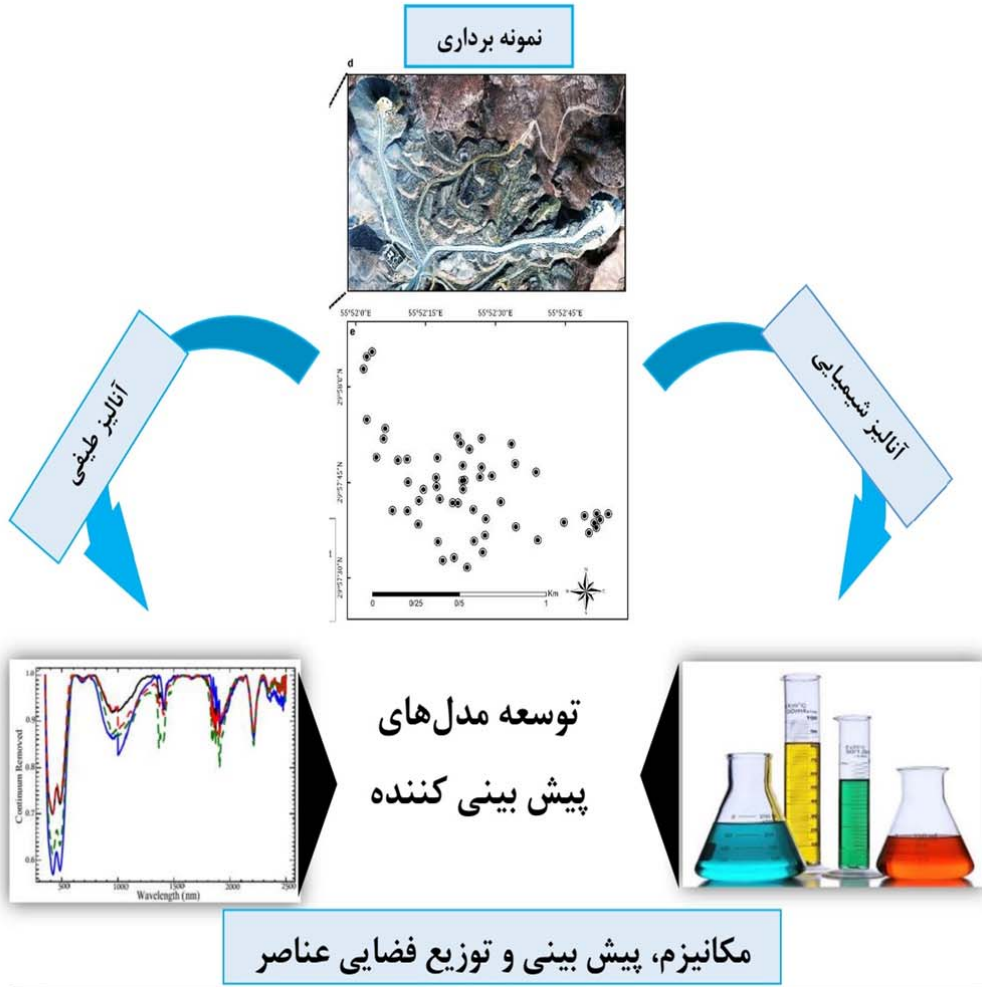
اساس نتایج مکانیزم و گونه‌پذیری، نه عنصر سمی مورد مطالعه به دو گروه مرتبط با اکسی/هیدروکسیدهای آهن (شامل عناصر آرسنیک، کادمیوم، کبالت و نیکل) و مرتبط با کانی‌های رسی شامل (مس، کروم، مولیبدنیم، سرب و روی) تقسیم گردیدند. طبق این نتایج، بعضی از فازهای مهم در کنترل عناصر سمی موجود در باطله‌های دمپ را می‌توان با کمک طیف‌سنجی به درستی تعیین نمود. با توجه به نتایج ارزیابی مدل‌های رگرسیونی، روش‌های غیر خطی بیشترین حضور در میان برترین روش‌های سه‌گانه تخمین غلظت عناصر را داشتند. بیشترین رتبه‌های اول پیش‌بینی هم مربوط به روش‌های غیر پارامتری بود. همچنین در میان روش‌های پیش‌پردازش نیز تبدیل مشتق اول برای هفت عنصر آرسنیک، مس، نیکل، کبالت، کادمیوم، سرب و روی بهترین نتایج را ارائه نمود. در بخش سنجش از دور، بهترین مدل‌های رگرسیون خطی به دست آمده برای هر عنصر در طیف‌سنجی، به تصاویر اعمال و تصاویر حاصل با تابع برازش دو دویی طبقه‌بندی گردید. تصاویر طبقه‌بندی شده سنیتل ۲، OLI و ترکیب OLI و ALI با نقشه‌های توزیع پراکندگی عناصری که ارتباط بالایی با اکسی/هیدروکسیدهای آهن دارند، مشابهت بیشتری داشت. همچنین مطابقت تصاویر طبقه‌بندی شده استر، هایپریون و هایپریون-ALI، با نقشه‌های توزیع عناصری که در ارتباط نزدیک با کانی‌های رسی هستند، بیشتر بود. به علت قدرت تفکیک مکانی بهبود یافته تصویر ترکیبی هایپریون و ALI و توانایی تفکیک طیفی بالاتر، میزان مطابقت آن با نقشه برای بیشتر عناصر قابل قبول بود. این مطابقت برای عناصر مرتبط با محدوده SWIR بیشتر بود، به طوری که بهترین نتایج پیش‌بینی عناصر، برای کروم، مس و سرب با اعمال مدل‌های رگرسیونی به تصاویر فراطیفی ترکیبی به دست آمد. نتایج این تحقیق نشان داد که طیف‌سنجی (آزمایشگاهی و تصویری) می‌تواند به عنوان روشی جدید بر مبنای نمونه‌گیری و آنالیزهای شیمیایی، به منظور اندازه‌گیری غلظت عناصر سمی در محیط‌های بسیار ناهمگن تلقی گردد.

کلمات کلیدی: معدن مس سرچشمه، دمپ باطله، غلظت عناصر سمی، ژئوشیمی، طیف‌سنجی

مرئی فرورسرخ نزدیک و طول موج کوتاه، سنجش از دور



# چکیده تصویری



## مقالات مستخرج

- 1- Khosravi, V., Doulati Ardejani, F., Yousefi, S., & Aryafar, A. (2018). Monitoring soil lead and zinc contents via combination of spectroscopy with extreme learning machine and other data mining methods. *Geoderma*, 318, 29-41.
- 2- Khosravi, V., Doulati Ardejani, F. , & Yousefi, S. (2017). Spectroscopic-based assessment of the content and geochemical behaviour of arsenic in a highly heterogeneous sulphide-rich mine waste dump. *Environmental earth sciences*, 76(13), 459.
- 3- Khosravi, V., Doulati Ardejani, F., & Yousefi, S. (2017). Spectroscopic Based Quantitative Mapping of Contaminant Elements in Dumped Soils of a Copper Mine. *Geopersia*, 7(1), 71-84.
- 4- Khosravi, V., Doulati Ardejani, F. and Yousefi, S. A Spectroscopic Approach for Study of Soil Arsenic in Sarcheshmeh Porphyry Copper Mine Waste Dump, 6<sup>th</sup> Iranian mining engineering conference, 6-8 November 2016, Tehran, Iran.

۵- خسروی، و، دولتی ارده‌جانی، ف. و یوسفی س.، ارائه روشی جدید به منظور تعیین غلظت و مکانیزم جذب کروم موجود در خاک دمپ باطله معدن مس سرچشمه با استفاده از طیف‌سنجی، هشتمین همایش ملی و نمایشگاه تخصصی محیط زیست، ۱۷ الی ۱۸ آبان ماه ۹۵، دانشگاه تهران.

۶- خسروی، و، دولتی ارده‌جانی، ف. و یوسفی س.، کاربرد سنجش از دور در پایش زهاب اسیدی معدن، هشتمین همایش ملی و نمایشگاه تخصصی محیط زیست، ۱۷ الی ۱۸ آبان ماه ۹۵، دانشگاه تهران.

۷- خسروی، و، دولتی ارده‌جانی، ف. و یوسفی س.، کاربرد سنجش از دور در پایش آلودگی فلزات سمی، هشتمین همایش ملی و نمایشگاه تخصصی محیط زیست، ۱۷ الی ۱۸ آبان ماه ۹۵، دانشگاه تهران.

## فهرست مطالب

- ۱- فصل اول: کلیات ..... ۱
- ۱-۱- مقدمه ..... ۲
- ۲-۱- مسائل زیست محیطی مرتبط با معادن مس پورفیری ..... ۵
- ۳-۱- عناصر سمی ..... ۶
- ۱-۳-۱- مشکلات سلامتی ..... ۷
- ۲-۳-۱- دسترس پذیری زیستی و گونه پذیری عناصر سمی ..... ۱۰
- ۳-۳-۱- روش های پایش ..... ۱۲
- ۴-۱- طیف سنجی ..... ۱۳
- ۱-۴-۱- رطوبت، بافت و ساخت خاک ..... ۱۶
- ۲-۴-۱- کانی های خاک ..... ۱۷
- ۳-۴-۱- ماده آلی ..... ۲۰
- ۴-۴-۱- طیف سنجی آزمایشگاهی ..... ۲۰
- ۵-۴-۱- طیف سنجی تصویری (سنجش از دور) ..... ۲۱
- ۵-۱- پیشینه استفاده از طیف سنجی و سنجش از دور در مطالعات زیست محیطی ..... ۲۳
- ۱-۵-۱- زهاب اسیدی معدن ..... ۲۴
- ۲-۵-۱- عناصر سمی ..... ۲۷
- ۱-۶- تعریف مسأله و سوالات اصلی ..... ۳۵
- ۷-۱- ضرورت انجام پژوهش ..... ۳۶
- ۸-۱- اهداف و فرضیه های پژوهش ..... ۳۷

۳۹	۹-۱- سازماندهی رساله.....
۴۳	۲- فصل دوم: ویژگی‌های عمومی، زمین شناسی و معدنی منطقه سرچشمه.....
۴۲	۲-۱- مقدمه.....
۴۳	۲-۲- موقعیت و اقلیم منطقه سرچشمه.....
۴۴	۲-۳- زمین شناسی قوس ماگمایی سنوزوئیک کرمان و منطقه مورد مطالعه.....
۴۸	۲-۴- دگرسانی‌های اطراف محدوده معدنی مس سرچشمه.....
۴۹	۲-۴-۱- دگرسانی پتاسیک.....
۴۹	۲-۴-۲- دگرسانی بیوتیتی.....
۴۹	۲-۴-۳- دگرسانی فلیک.....
۵۰	۲-۴-۴- دگرسانی پروپلیتی.....
۵۰	۲-۴-۵- دگرسانی آرژیلیتی.....
۵۱	۲-۵- کانی‌زایی.....
۵۲	۲-۶- تاریخچه فعالیت‌های معدنی.....
۵۳	۲-۷- مشکلات زیست محیطی و دمپ‌های باطله.....
۵۶	۲-۸- مروری بر مطالعات زیست محیطی در سرچشمه.....
۵۷	۲-۹- جمع‌بندی.....
۵۹	۳- فصل سوم: روش تحقیق.....
۶۰	۳-۱- مقدمه.....
۶۲	۳-۲- ژئوشیمی.....
۶۲	۳-۲-۱- نمونه‌برداری.....
۶۵	۳-۲-۲- آماده‌سازی نمونه‌ها و اندازه‌گیری.....

- ۳-۲-۳- شاخص‌های زیست محیطی ..... ۶۹
- ۳-۲-۴- مقدار زمینه طبیعی عناصر مختلف ..... ۷۲
- ۳-۲-۵- روش‌های آماری ..... ۷۳
- ۳-۳- طیف‌سنجی ..... ۷۴
- ۳-۳-۱- اندازه‌گیری طیفی ..... ۷۴
- ۳-۳-۲- پیش‌پردازش طیفی ..... ۷۶
- ۳-۳-۳- مکانیزم پیش‌بینی ..... ۸۰
- ۳-۳-۴- گونه‌پذیری ..... ۸۷
- ۳-۳-۵- روش‌های مدل‌سازی ..... ۸۸
- ۳-۳-۶- معیارهای اعتبارسنجی ..... ۱۰۲
- ۳-۳-۷- توزیع فضایی ..... ۱۰۳
- ۳-۴- سنجش از دور ..... ۱۰۶
- ۳-۴-۱- تصاویر مورد استفاده ..... ۱۰۷
- ۳-۴-۲- روش کار ..... ۱۱۴
- ۳-۴-۵- نرم افزارهای مورد استفاده در این رساله ..... ۱۱۹
- ۳-۴-۶- جمع‌بندی ..... ۱۲۰
- ۴- فصل چهارم: تجزیه و تحلیل داده‌ها و تفسیر نتایج ..... ۱۲۳
- ۴-۱- ژئوشیمی ..... ۱۲۴
- ۴-۱-۱- ترکیب کانی‌شناسی نمونه‌های خاک ..... ۱۲۴
- ۴-۱-۲- غلظت عناصر سمی ..... ۱۲۵
- ۴-۱-۳- شاخص‌های زیست محیطی عناصر سمی ..... ۱۲۶

- ۴-۱-۴- بررسی ارتباط ژئوشیمیایی بین عناصر با روش تحلیل همبستگی ..... ۱۳۰
- ۴-۲- نتایج طیف‌سنجی ..... ۱۳۲
- ۴-۲-۱- شکل کلی طیف‌ها و پیش‌پردازش ..... ۱۳۲
- ۴-۲-۲- آرسنیک ..... ۱۳۶
- ۴-۲-۳- کروم ..... ۱۴۶
- ۴-۲-۴- مس ..... ۱۵۴
- ۴-۲-۵- کادمیوم ..... ۱۶۰
- ۴-۲-۶- کبالت و نیکل ..... ۱۶۷
- ۴-۲-۷- سرب و روی ..... ۱۷۵
- ۴-۲-۸- مولیبدنیم ..... ۱۸۷
- ۴-۲-۹- کتابخانه طیفی ..... ۱۹۳
- ۴-۲-۱۰- بررسی کلی نتایج طیف‌سنجی ..... ۱۹۳
- ۴-۳- سنجش از دور ..... ۱۹۸
- ۴-۳-۲- اعمال به تصاویر و طبقه‌بندی ..... ۲۰۱
- ۴-۳-۳- بررسی کلی نتایج سنجش از دور ..... ۲۱۳
- ۴-۴- جمع‌بندی ..... ۲۱۴
- ۵- فصل پنجم: نتیجه‌گیری و پیشنهادها ..... ۲۱۹
- ۵-۱- نتایج ..... ۲۲۰
- ۵-۱-۱- نتایج بخش ژئوشیمی ..... ۲۲۰
- ۵-۱-۲- نتایج بخش طیف‌سنجی ..... ۲۲۱
- ۵-۱-۳- نتایج بخش سنجش از دور ..... ۲۲۲

- ۲۲۴.....۲-۵- نوآوری تحقیق
- ۲۲۵.....۳-۵- پیشنهادهایی برای پژوهش‌های آینده
- ۲۳۱.....۶- فصل ششم: پیوست‌ها
- ۲۳۲.....۱-۶- پیوست الف: نمودارهای هیستوگرام فراوانی و p-p پلات غلظت عناصر سمی
- ۲۳۵.....۲-۶- پیوست ب: عکس و طیف حذف پیوستار شده ۲۰ نمونه منتخب
- ۲۳۹.....۳-۶- پیوست ج: نمودارهای پراکندگی نتایج پیش‌بینی غلظت عناصر مختلف
- ۲۴۱.....۷- منابع
- ۲۴۲.....۱-۷- منابع فارسی
- ۲۴۴.....۲-۷- منابع لاتین

## فهرست شکل‌ها

- شکل ۱-۱- طیف VNIR/SWIR ثبت شده از نمونه خاک ..... ۱۵
- شکل ۲-۱- منحنی بازتاب طیفی انواع خاک با میزان رطوبت مختلف ..... ۱۶
- شکل ۳-۱- طیف بازتابی برخی از اکسی/هیدروکسیدهای آهن و کانیهای رسی ..... ۱۹
- شکل ۴-۱- شرایط هندسی تابش اشعه و ابزار تابش ..... ۲۱
- شکل ۱-۲- موقعیت معدن مس سرچشمه و راه‌های ارتباطی ..... ۴۴
- شکل ۲-۲- نقشه زمین‌شناسی قوس ماگمایی سنوزوئیک کرمان ..... ۴۶
- شکل ۳-۲- نقشه زمین‌شناسی منطقه سرچشمه ..... ۴۸
- شکل ۴-۲- نقشه آلتراسیونی نهشته مس سرچشمه ..... ۵۰
- شکل ۵-۲- موقعیت برخی از دمپ‌های باطله معدن مس سرچشمه، با تغییرات ..... ۵۵
- شکل ۱-۳- فلوجارت مراحل تحقیق ..... ۶۱
- شکل ۲-۳- دمپ باطله و موقعیت نقاط نمونه‌برداری (نقاط زرد رنگ: محل برداشت نمونه‌ها) ..... ۶۳
- شکل ۳-۳- دستگاه طیف‌سنج فیلدسپک ۳ و لپ‌تاپ و سایر تجهیزات همراه ..... ۷۵
- شکل ۴-۳- اشکال مختلف تشکیل کمپلکس بین کاتیون‌های فلزی و مواد آلی خاک ..... ۸۳
- شکل ۵-۳- نمودار ضرایب همبستگی بین غلظت عناصر سمی و طیف VNIR/SWIR ..... ۸۴
- شکل ۶-۳- تغییرات طیفی در محدوده‌های VNIR و SWIR ..... ۸۶
- شکل ۷-۳- ساختار یک شبکه عصبی مصنوعی ..... ۹۹
- شکل ۸-۳- موقعیت باندی حسگرهای فرا/چند طیفی مورد استفاده در این مطالعه ..... ۱۱۲
- شکل ۹-۳- سطوح پردازشی در ترکیب تصاویر ..... ۱۱۸
- شکل ۱-۴- نمودار هیستوگرام و توزیع احتمال (P-P) مربوط به غلظت آرسنیک ..... ۱۲۸
- شکل ۲-۴- توزیع آماری عناصر مختلف در نمونه‌های خاک با استفاده از نمودار جعبه‌ای ..... ۱۲۸



- شکل ۳-۴- الف) طیف بازتابی خام و ب) حذف پیوستار به همراه تصویر برخی از نمونه‌ها..... ۱۳۲
- شکل ۴-۴- نمودار امتیازی دو بعدی دو مؤلفه اول حاصل از تحلیل اجزای اصلی طیف جذبی..... ۱۳۳
- شکل ۵-۴- طیف جذبی خام، مشتق اول و دوم هشت نمونه خاک،..... ۱۳۵
- شکل ۶-۴- همبستگی بین مشتق اول طیف جذبی VNIR/SWIR ..... ۱۳۷
- شکل ۷-۴- نمودارهای به دست آمده با کمک روش PLSR ..... ۱۴۳
- شکل ۸-۴- نمودارهای پراکندگی میزان آرسنیک پیش‌بینی شده و اندازه‌گیری شده..... ۱۴۴
- شکل ۹-۴- نقشه توزیع فضایی آرسنیک..... ۱۴۶
- شکل ۱۰-۴- ضرایب همبستگی بین داده‌های جذبی حاصل از مشتق مرتبه اول ..... ۱۴۷
- شکل ۱۱-۴- الف) طول موج‌های منتخب با روش‌های PLSR و GA، ب) نمودار بارهای..... ۱۵۱
- شکل ۱۲-۴- نقشه توزیع فضایی کروم الف) اندازه‌گیری شده، ب) پیش‌بینی شده..... ۱۵۳
- شکل ۱۳-۴- همبستگی بین مشتق اول طیف جذبی VNIR/SWIR و محتوای Cu..... ۱۵۵
- شکل ۱۴-۴- نقشه توزیع فضایی مس، الف) اندازه‌گیری شده، ب) پیش‌بینی شده..... ۱۶۰
- شکل ۱۵-۴- همبستگی بین مشتق اول طیف جذبی VNIR/SWIR و محتوای Cd..... ۱۶۲
- شکل ۱۶-۴- نقشه توزیع فضایی کادمیوم، الف) اندازه‌گیری شده، ب) پیش‌بینی شده..... ۱۶۷
- شکل ۱۷-۴- الگوی همبستگی بین مشتق اول طیف جذبی و محتوای Ni و Co خاک..... ۱۶۹
- شکل ۱۸-۴- نقشه توزیع فضایی کبالت و نیکل..... ۱۷۵
- شکل ۱۹-۴- الگوی همبستگی بین مشتق اول طیف جذبی و محتوای Zn و Pb خاک..... ۱۷۶
- شکل ۲۰-۴- مقایسه بین مقادیر اندازه‌گیری شده و پیش‌بینی شده سرب و روی..... ۱۸۱
- شکل ۲۱-۴- الف) مقایسه طول موج‌های مهم به دست آمده..... ۱۸۳
- شکل ۲۲-۴- نقشه توزیع فضایی سرب و روی..... ۱۸۶
- شکل ۲۳-۴- همبستگی بین مشتق اول طیف جذبی VNIR/SWIR و محتوای Mo..... ۱۸۷
- شکل ۲۴-۴- نقشه توزیع فضایی مولیبدنیم..... ۱۹۳

- شکل ۴-۲۵- ضریب همبستگی آهن و کانی‌های رسی با مشتق اول طیف جذبی ..... ۱۹۵
- شکل ۴-۲۶- طیف آزمایشگاهی کامل (a) و بازنویسی شده به ۹ باند استر ..... ۲۰۲
- شکل ۴-۲۷- مقایسه تصویر طبقه‌بندی شده استر و نقشه غلظت واقعی عناصر ..... ۲۰۳
- شکل ۴-۲۸- طیف آزمایشگاهی کامل (a) و بازنویسی شده به ۱۹۱ باند هایپریون (b) ..... ۲۰۴
- شکل ۴-۲۹- مقایسه تصویر طبقه‌بندی شده هایپریون و نقشه غلظت اندازه‌گیری شده عناصر ..... ۲۰۵
- شکل ۴-۳۰- طیف آزمایشگاهی کامل (a) و بازنویسی شده به ۱۳ باند سنتینل ..... ۲۰۶
- شکل ۴-۳۱- مقایسه تصویر طبقه‌بندی شده سنتینل ۲ و نقشه غلظت اندازه‌گیری شده ..... ۲۰۷
- شکل ۴-۳۲- طیف آزمایشگاهی کامل (a) و بازنویسی شده به ۸ باند OLI ..... ۲۰۸
- شکل ۴-۳۳- مقایسه تصویر طبقه‌بندی شده OLI ..... ۲۰۹
- شکل ۴-۳۴- مقایسه تصویر ترکیبی طبقه‌بندی شده هایپریون و ALI ..... ۲۱۱
- شکل ۴-۳۵- مقایسه تصویر ترکیبی طبقه‌بندی شده OLI و ALI ..... ۲۱۲

## فهرست جدول‌ها

- جدول ۱-۱ - منتخبی از مطالعات انجام شده به منظور تخمین غلظت عناصر سمی..... ۳۰
- جدول ۱-۳ - نام و مختصات نمونه‌های برداشت شده از دمپ شماره ۳۱..... ۶۴
- جدول ۲-۳ - حد آشکارسازی و روش سنجش عناصر مختلف در نمونه‌های خاک..... ۶۸
- جدول ۳-۳ - شدت آلودگی در نمونه‌های خاک بر اساس شاخص زمین انباشت (Igeo)..... ۷۱
- جدول ۴-۳ - گروه‌های مختلف آلودگی بر اساس شاخص اصلاح شده درجه آلودگی..... ۷۲
- جدول ۵-۳ - برخی خصوصیات فنی دستگاه فیلدسپک ۳..... ۷۶
- جدول ۶-۳ - مقایسه مشخصات برخی تصاویر مورد استفاده در این مطالعه..... ۱۱۳
- جدول ۷-۳ - نرم افزارهای به کار رفته در این رساله..... ۱۲۰
- جدول ۱-۴ - آمار توصیفی نتایج کانی شناسی نمونه‌های دمپ باطله شماره ۳۱ معدن..... ۱۲۷
- جدول ۲-۴ - آمار توصیفی غلظت عناصر سمی ( $\text{mg.kg}^{-1}$ ) در نمونه‌های برداشت شده..... ۱۲۷
- جدول ۳-۴ - ماتریس همبستگی بین عناصر سمی، اکسی/هیدروکسیدهای آهن و کانی‌های رسی..... ۱۳۱
- جدول ۴-۴ - ضرایب همبستگی پیرسون بین آرسنیک، اکسی/هیدروکسیدهای آهن و محتوای رس..... ۱۳۸
- جدول ۵-۴ - میانگین خطای نسبی مطلق به منظور بررسی تأثیر محتوای اجزای طیفی نمونه‌ها..... ۱۳۹
- جدول ۶-۴ - مقادیر همبستگی بین آرسنیک و متغیرهای مهم در گونه‌پذیری در p.pH مختلف..... ۱۴۰
- جدول ۷-۴ - نتایج پیش‌بینی غلظت آرسنیک با روش‌های مختلف (داده‌های اعتبارسنجی)..... ۱۴۱
- جدول ۸-۴ - پارامترهای مدل نیمه واریوگرام کریجینگ معمولی برای غلظت آرسنیک..... ۱۴۵
- جدول ۹-۴ - ضرایب همبستگی پیرسون بین محتوای کروم، اکسی/هیدروکسیدهای آهن و رس..... ۱۴۷
- جدول ۱۰-۴ - میانگین خطای نسبی مطلق به منظور بررسی تأثیر محتوای اجزای طیفی..... ۱۴۸
- جدول ۱۱-۴ - مقادیر همبستگی بین کروم و متغیرهای مهم در گونه‌پذیری در p.pH مختلف..... ۱۴۹
- جدول ۱۲-۴ - نتایج پیش‌بینی غلظت کروم با روش‌های مختلف (داده‌های اعتبارسنجی)..... ۱۴۹
- جدول ۱۳-۴ - مشخصه‌های طیفی و ضرایب مربوط به معادله رگرسیون خطی غلظت کروم..... ۱۵۰
- جدول ۱۴-۴ - پارامترهای مدل نیمه واریوگرام کریجینگ معمولی برای غلظت کروم..... ۱۵۳

- جدول ۴-۱۵- ضرایب همبستگی پیرسون بین مس، اکسی/هیدروکسیدهای آهن و محتوای رس ..... ۱۵۵
- جدول ۴-۱۶- میانگین خطای نسبی مطلق به منظور بررسی تأثیر محتوای اجزای طیفی نمونه‌ها ..... ۱۵۶
- جدول ۴-۱۷- مقادیر همبستگی بین مس و متغیرهای مهم در گونه‌پذیری در pH مختلف ..... ۱۵۶
- جدول ۴-۱۸- مشخصه‌های طیفی و ضرایب مربوط به معادله رگرسیون خطی غلظت مس ..... ۱۵۸
- جدول ۴-۱۹- نتایج پیش‌بینی غلظت مس با روش‌های مختلف (داده‌های اعتبارسنجی) ..... ۱۵۷
- جدول ۴-۲۰- پارامترهای مدل نیمه واریوگرام کریجینگ معمولی برای غلظت مس ..... ۱۶۰
- جدول ۴-۲۱- ضرایب همبستگی پیرسون بین کادمیوم، اکسی/هیدروکسیدهای آهن و محتوای رس ..... ۱۶۲
- جدول ۴-۲۲- میانگین خطای نسبی مطلق به منظور بررسی تأثیر محتوای اجزای طیفی نمونه‌ها ..... ۱۶۳
- جدول ۴-۲۳- مقادیر همبستگی بین کادمیوم و متغیرهای مهم در گونه‌پذیری در pH مختلف ..... ۱۶۳
- جدول ۴-۲۴- نتایج پیش‌بینی غلظت کادمیوم با روش‌های مختلف (داده‌های اعتبارسنجی) ..... ۱۶۵
- جدول ۴-۲۵- مشخصه‌های طیفی و ضرایب مربوط به معادله رگرسیون خطی غلظت کادمیوم ..... ۱۶۵
- جدول ۴-۲۶- پارامترهای مدل نیمه واریوگرام کریجینگ معمولی برای غلظت کادمیوم ..... ۱۶۷
- جدول ۴-۲۷- ضرایب همبستگی پیرسون بین کبالت و نیکل، اکسی/هیدروکسیدهای آهن ..... ۱۶۸
- جدول ۴-۲۸- میانگین خطای نسبی مطلق به منظور بررسی تأثیر محتوای اجزای طیفی نمونه‌ها ..... ۱۷۰
- جدول ۴-۲۹- مقادیر همبستگی بین کبالت و متغیرهای مهم در گونه‌پذیری در pH مختلف ..... ۱۷۱
- جدول ۴-۳۰- مقادیر همبستگی بین نیکل و متغیرهای مهم در گونه‌پذیری در pH مختلف ..... ۱۷۱
- جدول ۴-۳۱- نتایج پیش‌بینی غلظت‌های کبالت و نیکل با روش‌های مختلف ..... ۱۷۲
- جدول ۴-۳۲- پارامترهای مدل نیمه واریوگرام کریجینگ معمولی برای غلظت کبالت و نیکل ..... ۱۷۵
- جدول ۴-۳۳- ضرایب همبستگی پیرسون بین سرب، روی، اکسی/هیدروکسیدهای آهن ..... ۱۷۷
- جدول ۴-۳۴- میانگین خطای نسبی مطلق به منظور بررسی تأثیر محتوای اجزای طیفی نمونه‌ها ..... ۱۷۸
- جدول ۴-۳۵- مقادیر همبستگی بین سرب و متغیرهای مهم در گونه‌پذیری در pH مختلف ..... ۱۷۹
- جدول ۴-۳۶- مقادیر همبستگی بین روی و متغیرهای مهم در گونه‌پذیری در pH مختلف ..... ۱۷۹
- جدول ۴-۳۷- نتایج پیش‌بینی غلظت‌های سرب و روی با روش‌های مختلف ..... ۱۸۲
- جدول ۴-۳۸- مشخصه‌های طیفی و ضرایب مربوط به معادله رگرسیون خطی غلظت سرب ..... ۱۸۴

- جدول ۳۹-۴- مشخصه‌های طیفی و ضرایب مربوط به معادله رگرسیون خطی غلظت روی..... ۱۸۴
- جدول ۴۰-۴- پارامترهای مدل نیمه واریوگرام کریجینگ معمولی برای غلظت‌های سرب و روی..... ۱۸۶
- جدول ۴۱-۴- ضرایب همبستگی پیرسون بین مولیبدنیم، اکسی/هیدروکسیدهای آهن..... ۱۸۸
- جدول ۴۲-۴- میانگین خطای نسبی مطلق به منظور بررسی تأثیر محتوای اجزای طیفی نمونه‌ها..... ۱۸۹
- جدول ۴۳-۴- مقادیر همبستگی بین مولیبدنیم و متغیرهای مهم در گونه‌پذیری در p.pH مختلف..... ۱۹۰
- جدول ۴۴-۴- نتایج پیش‌بینی غلظت مولیبدنیم با روش‌های مختلف (داده‌های اعتبارسنجی)..... ۱۹۱
- جدول ۴۵-۴- پارامترهای مدل نیمه واریوگرام کریجینگ معمولی برای غلظت مولیبدنیم..... ۱۹۲
- جدول ۴۶-۴- طول موج‌هایی که عناصر سمی حداکثر همبستگی را با مشتق اول..... ۱۹۴
- جدول ۴۷-۴- همبستگی بین برخی از مهمترین باندهای طیفی نمونه‌های زمینی و غلظت عناصر..... ۱۹۸
- جدول ۴۸-۴- نتایج بررسی مشابهت طیفی نمونه‌های زمینی و تصاویر با روش SAM..... ۱۹۹
- جدول ۴۹-۴- نتایج روش آنووا یک طرفه بین باندهای طیفی آزمایشگاهی و تصاویر مختلف..... ۲۰۰
- جدول ۵۰-۴- نتایج حاصل از پیش‌بینی غلظت عناصر سمی با کمک طیف تصاویر..... ۲۱۳

## فهرست علائم و اختصارات

$\mu\text{m}$	Micrometer	ENET	Elastic net
ACO	Ant colony optimisation	EnMAP	Environmental mapping and analysis program
ALI	Advanced land imager	ENVI	Environment for visualizing Images
AMD	Acid mine drainage	EO-1	Earth observing mission 1
ANN	Artificial neural networks	ESA	European space agency
ANOVA	Analysis of variance	ESRI	Environmental systems research institute
ASD	Analytical Spectral Devices	FD	First derivative
ASTER	Advanced spaceborne thermal emission and reflection radiometer	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	Iron(III) oxide
AVIRIS	Airborne visible / infrared imaging spectrometer	$\text{FeOOH}$	Iron oxy/ hydroxide
$\text{BaSO}_4$	Barium sulfate	GA	Genetic algorithm
BCR	Community bureau of reference	GIS	Geographic information system
BPNN	Back propagation neural networks	GPS	Global positioning system
BRT	Boosted regression tree	IBM	International business machines corporation
CART	Classification and regression trees	ICP-AES	Inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy
CF	Contamination factor	ICP-MS	Inductively coupled plasma mass spectroscopy
$\text{CO}_3$	Carbonate	IDL	Interactive Data Language
CR	Continuum removed	IDW	Inverse distance weighting
DE	Differential evolution	$I_{\text{geo}}$	Geoaccumulation index
DEM	Digital elevation model	IHS	Intensity, hue, saturation
DSM	Digital soil mapping	KCMA	Kerman cenozoic magmatic arc
EMLR	Enter multiple linear regression	LASSO	Least absolute shrinkage and selection operator

LiDAR	Light detection and ranging	RE	Relative error
MARE	Mean absolute relative error	RGB	Red, green, blue
MARS	Multivariate adaptive regression splines	RMSE	Root mean square error
MATLAB	Matrix laboratory	RPD	Residual prediction deviation
MBL	Memory based learning	RSD	Relative standard deviation
MIR	Mid infrared	SAM	Spectral angle mapper
MLP	Multi-layer perceptron	SD	Second derivative
MSC	Multiplicative scatter correction	SE	Simulated annealing
NEF	Normalized enrichment factor	SG	Savitzky-Golay
nm	Nanometer	SMLR	Stepwise multiple linear regression
NN	Nearest neighbours	SPA	Successive projection algorithm
OH	Hydroxide	SPSS	Statistical package for the social sciences
OK	Ordinary kriging	SSE	Sum of squared errors of prediction
OLI	Operational land imager	SVMR	Support vector machines regression
P.pH	Paste pH	SWIR	Shortwave infrared
PCA	Principal component analysis	UR	Univariate regression
PCR	Principal component regression	USGS	United states geological survey
PLI	Pollution load index	UVE	Uninformative variable elimination
PLSR	Partial least square regression	VIP	Variable importance for projection
PRISM	Processing routines in IDL for spectroscopic measurements	VNIR	Visible and near infrared
PSO	Particle swarm optimization	XRD	X-Ray diffraction
RBF	Radial basis function		





فصل اول

---

# کلیات

## ۱-۱- مقدمه

رها شدن عمدی و یا تصادفی مواد خطرناک در طبیعت یکی از نتایج غیر قابل اجتناب صنعتی شدن، افزایش جمعیت و توسعه جوامع انسانی است. فعالیت‌های صنعتی، بازرگانی، معدنی، نظامی و حتی کشاورزی سبب تسریع در آلودگی محیط زیست شده و مشکلات فراوانی برای گیاهان، گونه‌های جانوری و در نهایت انسان پدید می‌آورد (Achary *et al.*, 2016).

معدن کاری و صنایع وابسته به آن از جمله مهمترین عوامل آلوده کننده محیط زیست به شمار می‌روند به طوری که معادن مختلف در طول فعالیت خود و پس از آن همواره عامل ایجاد آلودگی هستند. زهاب اسیدی معدن<sup>۱</sup> (AMD) شاید بدترین مشکل زیست محیطی ناشی از فعالیت‌های معدنی بوده که اثرات منفی و زیان‌باری بر روی کیفیت آب‌های سطحی و زیرزمینی و خاک محیط پیرامون معادن دارد (دولتی ارده‌جانی و همکاران، ۱۳۸۴). آب‌های اسیدی از اکسایش کانی‌های سولفیدی همچون پیریت و پیروتین ایجاد شده و در مسیر حرکت خود عناصر سمی -همچون آرسنیک، جیوه، مس، سرب، روی، کروم و کادمیوم- را از سنگ‌های اطراف می‌شوید. سرعت تولید زهاب در مناطق معدنی به دلیل افزایش سرعت اکسایش کانی‌های سولفیدی و همچنین با حضور باکتری‌های خاص به طرز چشمگیری افزایش می‌یابد (دولتی ارده‌جانی و همکاران، ۱۳۸۴). در ادامه و با جریان زهاب در طبیعت و تغییراتی که در خواص شیمیایی و میزان اسیدیته آن ایجاد می‌شود، عناصر سمی موجود در آن وارد خاک و یا آب‌های سطحی و زیرزمینی می‌گردد.

به دلیل تأثیر منفی بر کیفیت محیط زیست و سلامتی انسان و سایر موجودات زنده، آلودگی خاک به عناصر سمی، یکی از نگرانی‌های اساسی کشورها و جوامع مختلف به حساب می‌آید. تجمع عناصر سمی در افق بالایی خاک<sup>۲</sup> و ورود آن‌ها به زنجیره غذایی تأثیر زیادی بر بازده محصول، کیفیت غذا و

<sup>1</sup> Acid Mine Drainage

<sup>2</sup> Topsoil

گروه‌های میکروبی موجود در خاک دارد (Yang *et al.*, 2013). خاک نواحی معدنی و مناطق همجوار نیز همواره تحت تأثیر مشکلات ناشی از آلودگی عناصر سمی بوده است.

عناصر سمی، به دلیل مشکلاتی که برای سلامتی ایجاد می‌کنند و همچنین مدت زمان زیادی که در طبیعت باقی می‌مانند، همواره یکی از دغدغه‌های پژوهشگران عرصه محیط زیست بوده‌اند. از این رو برای شناسایی این عناصر در مراحل اولیه، پایش‌های زیست محیطی مورد توجه قرار گرفته‌اند. از آنجایی که اندازه‌گیری غلظت این عناصر در خاک می‌تواند اطلاعات بنیادی برای طرح‌های زیست محیطی فراهم نماید، تاکنون مطالعات زیادی بر پایه نمونه‌برداری و آنالیز شیمیایی انجام شده است. روش‌های استاندارد موجود برای تخمین غلظت کلی عناصر سمی در خاک به مخلوطی از چند اسید از جمله (HNO<sub>3</sub>, HClO<sub>4</sub>, HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HF) برای اجرای مراحل تجزیه اسیدی احتیاج دارد. این روش‌ها گران‌قیمت، زمان‌بر و همراه با مشقت بسیار هستند، چرا که به آماده‌سازی نمونه‌ها و محلول‌ها با مواد شیمیایی مضر احتیاج دارند. با توجه به معایب روش‌های اندازه‌گیری، روشی سریع، کم هزینه و آسان برای ارزیابی و پایش پیوسته تغییرات عناصر در خاک‌های مناطق آلوده مورد نیاز است.

به دلیل سرعت، ارزانی و غیر مخرب بودن، طیف‌سنجی انعکاسی مرئی، فرو سرخ نزدیک و فرو سرخ طول موج کوتاه<sup>1</sup> (VNIR/SWIR)، با دامنه ۲۵۰۰-۳۵۰ نانومتر<sup>۲</sup> (nm) به همراه روش‌های مدل‌سازی توسط محققین بسیاری به منظور تخمین میزان خصوصیات فعال طیفی نمونه‌های خاک و رسوب مانند رطوبت (Gill *et al.*, 2006)، مواد آلی (Conforti *et al.*, 2015)، رس (Nawar *et al.*, 2016) و آهن (Hong-Yan *et al.*, 2009) مورد استفاده قرار گرفته‌اند. عناصر سمی موجود در خاک در غلظت‌های متوسط تا پایین از لحاظ طیفی فعال نیستند، با این حال وجود همبستگی بین آن‌ها و اجزای فعال طیفی خاک می‌تواند در پایش‌بینی غیر مستقیم غلظت این عناصر کمک زیادی نماید.

<sup>1</sup> Visible, Near Infrared and Shortwave Infrared Reflectance Spectroscopy

<sup>2</sup> Nanometer

استفاده از سنجش از دور<sup>1</sup> یا دورسنجی برای به نقشه در آوردن تغییرات مکانی ویژگی‌های فیزیکی، شیمیایی و بیوژئوشیمیایی خاک، برای اهداف مدیریت منابع طبیعی و محیط زیست به طور فزاینده‌ای در حال گسترش است. ویژگی‌های مذکور، تغییرات مکانی بسیار زیادی را در هر چشم اندازی نشان می‌دهند و این به دلیل تغییر ویژگی‌های ریخت شناسی خاک در ارتباط با محیطی است که در آن شکل گرفته است. مدیریت مؤثر منابع خاک نیازمند داده‌های مکانی در مقیاس‌های مختلف است تا بتوان الگوهای کاربری زمین، ریخت شناسی، توپوگرافی، پوشش گیاهی و سایر پارامترهای فیزیکی، شیمیایی و بیوشیمیایی را از آن‌ها استخراج کرد. دورسنجی شاید تنها ابزار ممکن برای فراهم کردن داده‌های مکانی فوق در مقیاس‌های مختلف و بر مبنایی پایدار و به موقع باشد. پایه و اساس دورسنجی، آگاهی از ویژگی‌های طیفی اجزای مختلف خاک بوده و این موضوع اهمیت بالای مطالعات طیفی را نشان می‌دهد. با توجه به وجود ارتباط بین عناصر سمی و اجزای طیفی خاک، با کمک دورسنجی نیز می‌توان به تخمین غلظت این عناصر در مقیاس وسیع پرداخت.

معادن مس سرچشمه، بزرگترین معدن ایران و یکی از بزرگترین معادن مس پورفیری در جهان است. وجود دمپ‌های باطله متعدد و زهاب اسیدی تولید شده در آن‌ها و سایر بخش‌های معدن سبب گسترش عناصر سمی در خاک اطراف گردیده است. در این رساله به بررسی و مطالعه این عناصر به کمک روش‌های ژئوشیمی، طیف‌سنجی و سنجش از دور پرداخته خواهد شد.

در ادامه این فصل، مسائل زیست محیطی مرتبط با معادن مس پورفیری به همراه عناصر سمی و خواص و مشکلات، دسترس‌پذیری زیستی و گونه‌پذیری‌شان مورد بررسی قرار خواهد گرفت. سپس طیف‌سنجی و سنجش از دور به طور اجمالی معرفی شده و مطالعاتی که در آن‌ها به معضل زهاب اسیدی معادن و عناصر سمی با کمک طیف‌سنجی و سنجش از دور پرداخته شده است، مرور خواهند شد. تعریف مسأله و سؤالات اصلی، ضرورت انجام پژوهش، اهداف و فرضیه‌های آن و در نهایت سازماندهی رساله از دیگر موارد مطرح شده در این فصل خواهند بود.

---

<sup>1</sup> Remote sensing

## ۱-۲- مسائل زیست محیطی مرتبط با معادن مس پورفیری

معادن مس پورفیری از جمله مهم‌ترین منابع تأمین‌کننده مس و مولیبدنیم جهان هستند که معمولاً از ماگمای کالک آلکالن در محل زون‌های فروروانش تشکیل شده‌اند. ترکیبشان از دیوریت حاوی هورنبلند و بیوتیت تا مونزوگرانودیوریت تغییر کرده و در مواردی نیز سینوگرانیت، کوارتز مونزونیت، مونزودیوریت و دیوریت نیز در آن‌ها گزارش شده است (Cooke et al., 1998).

استخراج کان‌سنگ به صورت روباز انجام شده و میزان سنگ باطله حاصل از استخراج و فرآوری، به دلیل عیار پایین مس در سنگ‌های میزبان بسیار بالا است. از این رو با توجه به عمق کانسار، شکل هندسی و ویژگی‌های سنگ‌های مجاور آن، فعالیت‌های معدن‌کاری و فرآوری مس در کانسارهای مذکور سبب جابجایی و تولید حجم عظیمی از باطله‌ها می‌شود به طوری که به ازای هر تن سنگ با ارزش اقتصادی، به طور متوسط حدود ۱/۵ تن باطله خارج می‌گردد (Phillips and Niemuth, 1993).

به منظور کاهش اثرات زیست محیطی باطله‌های تولید شده، روش‌های دفن، محل دفن و تجهیزات آن باید به خوبی مدیریت گردد. باطله‌های تولید شده در عملیات معدن‌کاری و فرآوری را می‌توان به چهار گروه سنگ باطله<sup>۱</sup>، روباره یا مواد هوازده سطحی<sup>۲</sup>، باطله‌های باقیمانده از فرآیند شستشوی توده‌ای در ساختار هیپ و دامپ<sup>۳</sup> و باطله‌های فرآوری<sup>۴</sup> تقسیم نمود.

محیط‌های آب، رسوب و خاک به نوعی بستر رشد و منبع تأمین عناصر مورد نیاز موجودات زنده در طبیعت محسوب می‌شوند. هوازده‌گی و اکسایش کانی‌های سولفیدی موجود در باطله‌ها سبب برهم زدن و ایجاد اختلال در غلظت ژئوشیمیایی طبیعی عناصر و افزایش نرخ انتقال عناصر آلاینده در محیط‌های مذکور می‌گردد. این موضوع خطری جدی برای موجودات آبی، موجودات مصرف‌کننده

<sup>1</sup> Waste rock

<sup>2</sup> Overburden

<sup>3</sup> Heap and dump leach wastes

<sup>4</sup> Tailing

آب و همچنین منابع تأمین آب شرب به حساب می‌آید. اکسایش کانی‌های سولفیدی همچنین می‌تواند سبب تشکیل برخی کانی‌های ثانویه از قبیل هیدروکسیدهای منگنز، گوئیتیت، فری هیدریت، ژاروسیت، شوارتمانیت، کوولیت، رس‌های اتوژنیک، بوناتیت، آزوریت، کالکانتیت و ملانتریت گردد.

### ۳-۱- عناصر سمی

فعالیت‌های معدن‌کاری مس پورفیری در تمام نقاط جهان سبب آزادسازی عناصر سمی می‌شود. عناصر سمی<sup>۱</sup> زیر مجموعه‌ای از عناصر هستند که تعاریف زیادی برای آن‌ها بر اساس چگالی، عدد اتمی، وزن اتمی، برخی خصوصیات شیمیایی و همچنین سمی بودن آن‌ها ارائه گردیده است. این عناصر سبب آلودگی محیط زیست شده و مشکلاتی نیز برای سلامتی جانداران ایجاد می‌نمایند. وجود برخی از آن‌ها برای تغذیه گیاهان ضروری است؛ اما در غلظت‌های بالاتر سبب ایجاد مسمومیت می‌گردند. گاهی واژه فلزات سنگین<sup>۲</sup> نیز برای این گروه از عناصر به کار رفته که هیچ موقع مورد توافق جمعی نبوده است. آرسنیک، منگنز، مس، سرب، روی، قلع، نیکل، مولیبدنیم، تنگستن، جیوه، کادمیوم و کروم از جمله عناصر سمی هستند (Alloway, 2013). عناصر سمی دارای دو منبع طبیعی و انسانی بوده که نوع انسانی آن بر اثر فعالیت‌های انسانی از قبیل معدن‌کاری و ذوب، کشاورزی (کودهای شیمیایی، آفت‌کش‌ها و ...)، احتراق سوخت‌های فسیلی، صنایع شیمیایی و متالورژی و صنایع نظامی ناشی می‌گردد (Alloway, 2013).

همه خاک‌ها کم و بیش مجموعه کاملی از عناصر سمی موجود در جدول تناوبی را در خود دارند. مقدار این عناصر در خاک‌های مختلف بسیار متغیر و از پایین‌تر از حد تشخیص دستگاه تا بالاتر از حد مجاز برای محیط زیست در نوسان است. غلظت عناصر در خاک‌ها به نوع کلی و در دسترس تقسیم می‌شود که نوع در دسترس، بخشی از غلظت کلی بوده که می‌تواند توسط گیاهان جذب گردد.

<sup>1</sup> Toxic elements

<sup>2</sup> Heavy metals

### ۱-۳-۱- مشکلات سلامتی

عناصر سمی به دو صورت طبیعی و یا انسانی<sup>۱</sup> در آب، خاک و هوا پراکنده می‌شوند. به دلیل مضرات زیادی که حضور این عناصر در محیط زیست برای سلامت جانداران دارد، انگیزه‌ها برای کنترل غلظت آن‌ها در طبیعت زیاد است. برخی از این عناصر در مقدار بسیار کم برای انسان لازم هستند (نیکل، کروم، مس و کبالت)، در حالی که بقیه سرطان‌زا یا سمی بوده و یا بر سیستم اعصاب مرکزی (جیوه، آرسنیک و سرب)، کلیه‌ها و کبد (مس، کادمیوم، سرب و جیوه)، پوست، استخوان و یا دندان‌ها (کادمیوم، کروم و نیکل) آسیب می‌رسانند (Baird and Cann, 2012).

### ۱-۱-۳-۱- آرسنیک

قرار گرفتن در معرض آرسنیک می‌تواند منجر به تعدادی از سرطان‌ها، ضایعات پوستی، بیماری‌های قلبی عروقی، فشار خون، دیابت نوع یک، از دست دادن شنوایی و اختلالات رشدی، هماتولوژیک، گوارشی، کلیوی و تنفسی (Centeno *et al.*, 2007) گردد. قرار گرفتن طولانی مدت در معرض آرسنیک، می‌تواند از طریق مصرف آب و غذای آلوده و همچنین استنشاق گرد و غبار صورت گیرد. همچنین قرار گرفتن در معرض آرسنیک موجود در خاک و دُمپ باطله معادن نیز باعث بروز برخی سرطان‌ها شده است (Pearce *et al.*, 2012). طبق برآوردها، ۳۰ تا ۸۰ درصد آرسنیک جذب شده توسط انسان از خاک آلوده به مقادیر بالاتر از ۱۰۰ mg/kg از این عنصر است (Diazbarriga *et al.*, 1993; Hinwood *et al.*, 2004).

### ۱-۲-۳-۱- کادمیوم

کادمیوم فلزی بسیار سمی و سرطان‌زا است که می‌تواند موجب سرطان ریه، تنگی نفس، اختلال عملکردی کلیه‌ها، کاهش وزن، آسیب جدی به پروستات و بافت‌های استخوانی گردد. از طرف سازمان

---

<sup>۱</sup> Antropogenic

بهداشت جهانی، مقدار مجاز ورود و جذب آن به بدن ۰/۴ تا ۰/۵ میلی‌گرم در هفته اعلام شده است (Wase and Wase, 2002).

#### ۱-۳-۱-۳-۱- کروم

به دلیل میزان سمیت بالای کروم، آژانس حفاظت از محیط زیست آمریکا آن را در لیست آلاینده‌های بسیار مهم قرار داده است. این فلز می‌تواند به دو صورت سه و شش ظرفیتی حضور داشته باشد که نوع شش ظرفیتی آن از طرف آژانس بین‌المللی تحقیقات سرطان و آژانس حفاظت از محیط زیست آمریکا، عاملی سرطان‌زا شناخته شده است (Wase and Wase, 2002). تومورهای ریوی و آماس‌های پوستی از جمله مهمترین عوارض کروم هستند (Sud et al., 2008).

#### ۱-۳-۱-۴-۱- کبالت

کبالت عموماً عنصری مضر برای طبیعت شناخته نمی‌شود. به دلیل فقدان اطلاعات در مورد سمیت کبالت، در معیارهای کیفی آژانس حفاظت از محیط زیست آمریکا به این فلز اشاره ای نشده است (Wase and Wase, 2002). با این حال به دلیل حضور در محیط دمپ باطله، این عنصر نیز به همراه سایر عناصر سمی مورد مطالعه قرار گرفته است.

#### ۱-۳-۱-۵-۱- مس

مس فلزی ضروری برای سلامتی و تنظیم فرآیندهای زیستی بدن است. با این حال مقادیر بالای آن می‌تواند مضر و حتی کشنده باشد. جذب مقادیر بالای مس و تجمع آن در مغز، عضلات قلب، کبد، پوست و پانکراس می‌تواند سبب ابتلا به بیماری ویلسون<sup>۱</sup> گردد (Volesky, 1990). علاوه بر این سردرد، سرگیجه، شکم درد، اسهال و تحریک و سوزش گوش و حلق و بینی از دیگر عوارض قرار گرفتن بیش از حد در معرض مس است (Sud et al., 2008).

---

<sup>1</sup> Wilson



### ۱-۳-۱-۶- سرب

قرار گرفتن در معرض سرب سبب پوکی استخوان، کاهش اشتها، اختلالات روانی مانند هیجان، افسردگی و کج خلقی، کم خونی، کاهش ضریب هوشی، آسیب‌های مغزی و عصبی، فشار خون بالا و مشکلات کلیوی می‌شود (Sud et al., 2008).

### ۱-۳-۱-۷- نیکل

نیکل در انسان سبب عوارضی همچون آسم، سرطان ریه، برونشیت مزمن، نفخ و عفونت سینوس‌ها می‌گردد (Sud et al., 2008). همچنین وجود این عنصر در خاک می‌تواند برای گیاهان نیز مسمومیت‌های قابل توجهی ایجاد کند. به علاوه این فلز به ماهی‌ها به خصوص آن‌هایی که در آب‌های شیرین زندگی می‌کنند می‌تواند آسیب‌هایی وارد کند (Wase and Wase, 2002).

### ۱-۳-۱-۸- مولیبدنیم

مولیبدنیم (Mo) عنصری ضروری برای انسان و حیوانات است. این عنصر باعث بهبود عملکرد سلول‌ها با کاتالیز نمودن واکنش‌های اکسایش و احیا می‌گردد و تاکنون حضور آن در ۵۰ آنزیم حیاتی به عنوان جزء فعال به اثبات رسیده است (Zhai et al., 2013). مسمومیت ناشی از مولیبدنیم در انسان به ندرت گزارش شده و موارد بسیار نادر نیز محدود به مناطق جغرافیایی خاص با غلظت‌های بالا در خاک و آب آشامیدنی بوده است (Sigel et al., 2016). به عنوان مثال، در ارمنستان، افرادی که در معرض مقادیر بالاتر از ۱۰ تا ۱۵ میلی‌گرم مولیبدنیم در روز بوده‌اند -در مقایسه با مقدار ۱ تا ۲ میلی‌گرم- درد مفاصل و علائمی مانند نقرس داشته‌اند (Schwarz and Belaidi, 2013).

روی در آب‌های طبیعی و حتی آب باران حضور داشته و از این رو خطر جدی برای سلامتی انسان به شمار نمی‌رود. با این حال گاهی اوقات سبب ایجاد تب و بی‌خوابی می‌گردد. از این رو محدودیت‌هایی در غلظت آن در آبی که به زمین‌های کشاورزی سرازیر می‌گردد، اعمال می‌شود. همچنین میزان مجاز آن در آب آشامیدنی ۵ mg/L است (Wase and Wase, 2002).

### ۱-۳-۲- دسترس پذیری زیستی و گونه‌پذیری عناصر سمی

سمیت و تحرک عناصر سمی در خاک نه تنها به غلظت کلی آن‌ها وابسته است، بلکه به شکل و خصوصیات شیمیایی، وضعیت اتصال و فاکتورهای زیست محیطی‌شان نیز بستگی دارد (Rodríguez *et al.*, 2009). برای پیش‌بینی رفتار ژئوشیمیایی عناصر لازم است که اشکال مختلف آن‌ها به طور کامل و با جزئیات در محیط مورد نظر مورد بررسی قرار گیرد. این اشکال ژئوشیمیایی مختلف تجمع عناصر سمی در خاک عبارتند از: محلول در آب، تبادل‌پذیر<sup>۱</sup>، همراه با کربنات، همراه با اکسیدهای آهن و منگنز، همراه با مواد آلی و فرم باقیمانده. فازهای محلول در آب و قابل انتقال، به راحتی قابل آزادسازی هستند در حالی که این قابلیت‌هایی برای فازهای همراه با کربنات، همراه با اکسیدهای آهن و منگنز و همراه با مواد آلی به صورت بالقوه است. فازهای مینرالی نیز عموماً در دسترس و قابل جذب توسط گیاهان و میکروارگانیسم‌ها نیستند (Ma and Rao, 1997).

از آنجایی که در بسیاری موارد، غلظت کلی عناصر در خاک اطلاعات محدودی در مورد تحرک و دسترس‌پذیری زیستی آنان ارائه می‌دهد، گونه‌پذیری (یا تفکیک شیمیایی<sup>۲</sup>) آن‌ها نیز باید در مطالعات مرتبط با آلودگی خاک مد نظر قرار گیرد. اهمیت گونه‌پذیری عناصر سمی موجود در طبیعت از آن جنبه است که قسمت زیست دسترس‌پذیر این عناصر-هر چند بخش کوچکی از غلظت کلی آن‌ها را

<sup>1</sup> Exchangable

<sup>2</sup> Chemical fractionation

تشکیل می‌دهد- تأثیر زیادی بر رشد گیاهان، کیفیت آب زیر زمینی و وضعیت آلودگی رودخانه‌ها و آبراهه‌ها می‌گذارد (Pickering, 1986).

غالباً تفکیک ژئوشیمیایی عناصر در خاک و یا رسوب از طریق روش‌های استخراج ترتیبی<sup>۱</sup> انجام می‌گردد. این روش‌ها معمولاً به منظور بررسی ویژگی‌های شیمیایی عناصر سمی در واکنش با سایر خصوصیات خاک (مانند کانی‌های رسی، اکسی/هیدروکسیدهای آهن و مواد آلی) و همچنین ارزیابی میزان تحرک و دسترس‌پذیری آن‌ها برای گیاهان انجام می‌شود. آن‌ها همچنین اطلاعات با ارزشی از منشأ، تحرک فیزیکی-شیمیایی، انتقال و پتانسیل سمناکی عناصر سمی را فراهم می‌آورند. با استفاده از این روش‌ها انتظار می‌رود که علاوه بر پیش‌بینی انواع شکل شیمیایی عناصر سمی، عوامل حاکم بر رفتار این عناصر در خاک و یا رسوب نیز شناسایی شوند (خراسانی‌پور، ۱۳۹۰). فرآیند استخراج ترتیبی متشکل از روش‌های عملی تعریف شده‌است که به صورت گسترده برای ارزیابی تحرک عناصر سمی در رسوبات، خاک‌ها و مواد باطله انجام می‌گیرد (Guevara-Riba *et al.*, 2004). فرآیند مذکور بر اساس استفاده نسبی از گروهی از واکنش‌گرهای انتخابی برای انحلال متوالی اجزای مختلف خاک است که احتمال داده می‌شود عامل جذب و نگهداری عناصر سمی باشند (Rodríguez *et al.*, 2009). با این حال روش استخراج ترتیبی دارای مشکلات و کاستی‌هایی است که برخی از آن‌ها عبارتند از: پیچیدگی روش، توزیع و جذب مکرر عناصر، آماده‌سازی پیچیده و زمان‌بر نمونه‌ها، تداخل فازی، دقیق نبودن فازهای تعیین شده برای عناصر مختلف، هزینه و زمان‌بر بودن کل فرآیند و در نهایت پایین بودن دقت نتایج به دلیل محدودیت در تعداد نمونه‌ها (Yousefi *et al.* 2015).

با توجه به محدودیت‌های ذکر شده، یوسفی و همکاران (۱۳۹۳) روش ساده، سریع و دقیق‌تر تحلیل رگرسیون بهبود یافته را به منظور گونه‌سنجی عناصر سمی موجود در یکی از دمپ‌های باطله

---

<sup>۱</sup> Sequential extraction

معدن مس سرچشمه ارائه دادند. طبق این روش، نمونه‌ها بر اساس pH خمیری<sup>۱</sup> خود (p.pH)، به گروه‌های نسبتاً همگن تقسیم شده و سپس تحلیل رگرسیون کلی در هر گروه انجام شد. طبق نتایج حاصل که با آزمایش‌های استخراج ترتیبی اعتبارسنجی گردید، منبع و رفتار عناصر سمی در نمونه‌های دمپ با دقت بالایی تعیین شد.

### ۱-۳-۳- روش‌های پایش

ارزیابی منبع، نوع و میزان گسترش آلودگی عمدتاً از طریق روش‌های پایش آلودگی انجام می‌گیرد. این روش‌ها شامل چهار مرحله اساسی و مهم هستند: ۱- نمونه‌برداری ۲- آماده‌سازی نمونه ۳- جداسازی ماده مورد تجزیه (آنالیت<sup>۲</sup>) و در نهایت ۴- تشخیص آنالیت. مرحله آماده‌سازی معمولاً همراه با فیلتراسیون، پیش تغلیظ و تصفیه نمونه بوده که روندی طولانی و هزینه‌بر است و در پاره‌ای از مواقع شامل مراحل مضر برای طبیعت می‌گردد. در مرحله جداسازی، آنالیت باید از یک فاز مایع استخراج گردد که این پروسه برای اجرا به مخلوطی از چند اسید از جمله  $\text{HClO}_4$ ،  $\text{HCl}$ ،  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ،  $\text{HF}$  و  $\text{HNO}_3$  احتیاج داشته و از این رو مدت زمان زیادی طول کشیده و احتمال آلوده شدن نمونه و همچنین تخریب و تغییر ماهیت آن نیز می‌رود (Gredilla *et al.*, 2016). در مرحله تشخیص، از روش‌های مختلف مانند پلاسمای جفت شده القایی<sup>۳</sup> (ICP) به منظور اندازه‌گیری غلظت کلی آنالیت در نمونه استفاده می‌شود. روش فلورسانس اشعه X<sup>۴</sup> (XRF) نیز روش دقیق دیگری است که از طریق آن برخی خصوصیات نمونه‌ها در خاک‌ها و رسوبات تعیین می‌گردد. با توجه به مطالب ذکر شده، روش‌های گروهی پایش معمولاً گران‌قیمت، زمان‌بر و همراه با مشقت بسیار هستند؛ چرا که به آماده‌سازی نمونه‌ها و محلول‌ها با مواد شیمیایی عمدتاً مضر احتیاج دارند. علاوه بر این، اطلاعات به دست آمده از روش‌های گروهی از لحاظ زمانی و مکانی محدودیت داشته و قادر به توصیف تغییرات

<sup>1</sup> Paste pH

<sup>2</sup> Analyte

<sup>3</sup> Inductively Coupled Plasma

<sup>4</sup> X-Ray Fluorescence

مکانی و زمانی غلظت عناصر سمی در محدوده وسیع نیستند. از این رو، روشی سریع، کم هزینه و آسان برای ارزیابی و پایش پیوسته تغییرات خصوصیات در خاک‌های یک منطقه خاص احتیاج است. در اوایل دهه ۱۹۷۰ میلادی، نگاهت رقومی خاک<sup>۱</sup> (DSM) آغازگر دوره‌ای جدید در ترسیم نقشه‌های خاک بود و به تدریج و با توسعه ابزارها و تکنولوژی طیف‌سنجی، رایانش<sup>۲</sup>، آمار و مدل‌سازی، اطلاعات فضایی و سامانه موقعیت‌یاب جهانی، به پیشرفت قابل توجهی دست یافت. طیف‌سنجی از مهمترین و به روزترین فناوری‌هایی است که پتانسیل بالایی در جایگزینی روش‌های نمونه‌برداری و آنالیز مرسوم داشته و بدون تماس و با هزینه بسیار کم اجرا می‌گردد. مطالعات متعددی این موضوع را به اثبات رسانده‌اند که در مقایسه با روش‌های سنتی، طیف‌سنجی روشی سریع، اقتصادی و مطمئن به منظور تخمین غلظت عناصر سمی در خاک مناطق مختلف است (Shi et al., 2014).

#### ۱-۴- طیف‌سنجی

طیف‌سنجی علم اندازه‌گیری واکنش انرژی با ماده بوده و با توسعه ابزارها و تکنیک‌های پایش غیر تماسی جدید، به طور گسترده‌ای در علوم مختلف و به منظور شناخت مواد از طریق اندازه‌گیری خصوصیات طیفی سطوح مورد استفاده قرار گرفته است. اسپکترومتر<sup>۳</sup>، اسپکتروفوتومتر<sup>۴</sup>، اسپکتروگراف<sup>۵</sup> یا اسپکترورادایومتر<sup>۶</sup> همگی نام‌های متفاوت برای ابزارهایی هستند که از نوعی منشور یا وسیله الکترواپتیکی به منظور تجزیه نور به اجزای جداگانه با طول موج‌های متفاوت استفاده نموده و میزان انعکاس و جذب آن طول موج‌ها را از یک سطح هدف اندازه می‌گیرند. هر کدام از طول موج‌ها واکنش متفاوتی با سطح هدف- بسته به ترکیب شیمیایی یا مولکولی آن- نشان داده و با تغییری که

---

<sup>1</sup> Digital Soil Mapping

<sup>2</sup> Computing

<sup>3</sup> Spectrometer

<sup>4</sup> Spectrophotometer

<sup>5</sup> Spectrograph

<sup>6</sup> Spectroradiometer

می‌کند اطلاعات منحصر به فردی ارائه می‌دهد. اگر امواج در برخورد انرژی با یک جسم به صورت نمودار نشان داده شوند، در اصطلاح منحنی بازتاب طیفی آن جسم به دست می‌آید. ترکیب و ویژگی منحنی بازتاب طیفی یک جسم ما را به شناسایی ویژگی‌های آن جسم رهنمون می‌سازد. بررسی و تجزیه و تحلیل خصوصیات انعکاسی برای سه پدیده پایه در طبیعت یعنی آب، خاک و پوشش گیاهی، کمک اساسی به تشخیص پدیده‌های مختلف در طیف‌سنجی می‌نماید.

خاک ترکیبی است از مواد معدنی و آلی پیچیده که خصوصیات متعدد فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیکی در وضعیت طیفی آن بسیار مؤثر است. بازتاب‌های طیفی خاک در طیف‌های مرئی<sup>۱</sup> (Vis) و فرو سرخ نزدیک<sup>۲</sup> (NIR) از ۴۰۰ تا ۱۱۰۰ نانومتر و فرو سرخ میانی- یا طول موج کوتاه<sup>۳</sup> (SWIR) از ۱۱۰۰ تا ۲۵۰۰ نانومتر و همچنین فرو سرخ حرارتی<sup>۴</sup> (TIR) ۳۰۰۰ تا ۵۰۰۰ نانومتر و ۸۰۰۰ تا ۱۲۰۰۰ نانومتر، اطلاعات زیادی در مورد آن ارائه می‌دهد (Stenberg *et al.*, 2010).

طیف‌سنجی مرئی، فرو سرخ نزدیک و فرو سرخ طول موج کوتاه (محدوده ۳۵۰ تا ۲۵۰۰ نانومتر طیف الکترومغناطیس) (VNIR/SWIR)، جایگزین مناسبی برای روش‌های سنتی تعیین خصوصیات خاک بوده و مطالعات متعددی که اخیراً صورت گرفته است بر توانایی روش مذکور در بررسی خواص فیزیکی، شیمیایی و زیستی آن صحنه می‌گذارد (Stenberg *et al.*, 2010). برخی از مزایای کاربردی روش VNIR/SWIR، در مقایسه با روش‌های سنتی عبارت است از: ۱- غیر مخرب و ارزان بودن آن، ۲- بی نیاز بودن آن از استفاده از مواد و واکنش‌گرهای شیمیایی مضر که خود تهدیدی برای محیط زیست به شمار می‌روند، ۳- سریع و قابل تکرار بودن اندازه‌گیری‌ها، ۴- قابلیت اندازه‌گیری بسیاری از خصوصیات خاک با یک آزمایش، ۵- قابلیت اجرای این روش در دو محیط آزمایشگاهی و میدانی و ۶- پیوسته بودن نتیجه روش از نظر فضایی و زمانی (Bellon-Maurel *et al.*, 2010).

---

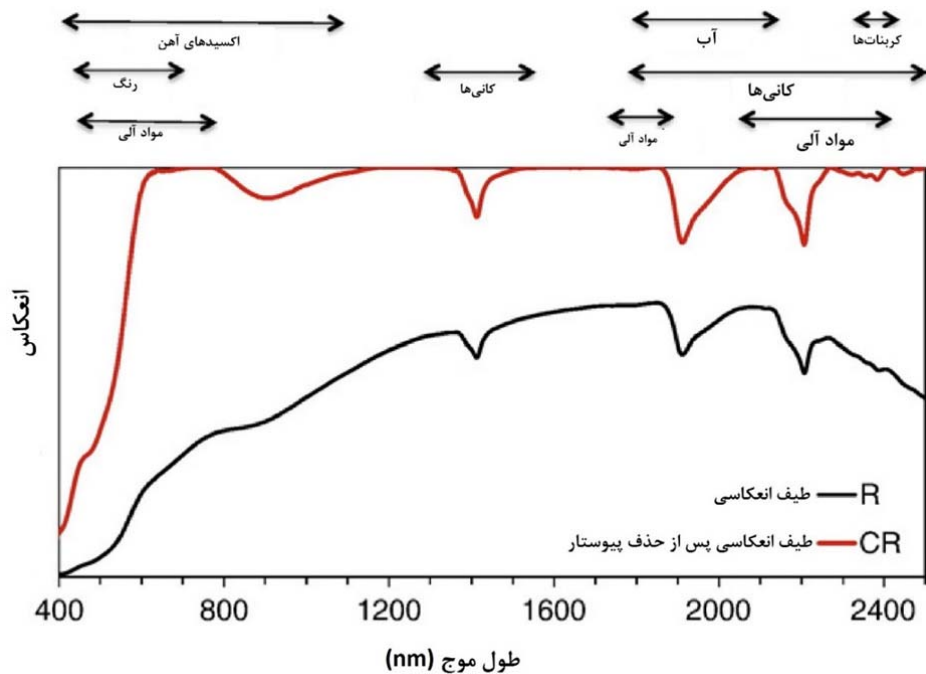
<sup>1</sup> Visible

<sup>2</sup> Near Infrared

<sup>3</sup> Short Wave Infrared

<sup>4</sup> Thermal Infrared

از میان ده‌ها خصوصیت فیزیکی و شیمیایی خاک که ممکن است بر بازتاب طیفی آن مؤثر باشند، تاکنون تعداد معدودی مورد مطالعه قرار گرفته‌اند که از آن جمله می‌توان به بافت، ساخت، رنگ، محتوای آلی، معدنی و رطوبت اشاره کرد. در شکل ۱-۱ گروهی از این عوامل به همراه طول موج تأثیرگذار آن‌ها مشاهده می‌شود.



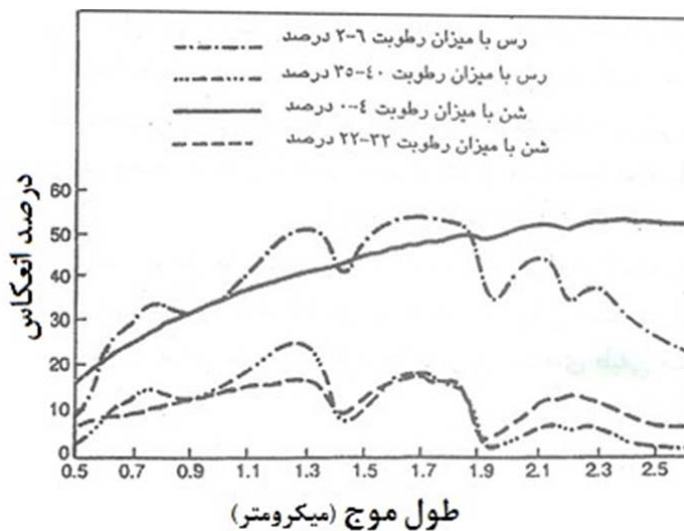
شکل ۱-۱- طیف VNIR/SWIR ثبت شده از نمونه خاک به دو صورت درصد بازتاب (R) و درصد بازتاب با حذف پیوستار (CR) به همراه طول موج‌هایی که در آن‌ها اجزای خاک دارای مشخصه طیفی هستند

با توجه به شکل، اکسی/هیدروکسیدهای آهن بیشتر در محدوده مرئی از خود خصوصیات طیفی نشان می‌دهند. مواد آلی نیز در محدوده مرئی و همچنین طول موج‌های بالاتر - فرو سرخ طول موج کوتاه- دارای مشخصه جذبی هستند. کانی‌های رسی نیز در محدوده فرورسرخ نزدیک و همچنین فرو سرخ طول موج کوتاه، ویژگی‌های طیفی خود را بروز می‌دهند. در نهایت باند جذبی آب و کربنات‌ها به ترتیب در حوالی طول موج‌های ۱۹۰۰ و ۲۴۰۰ نانومتر است.

#### ۱-۴-۱- رطوبت، بافت و ساخت خاک

میزان رطوبت، بافت و ساختمان خاک، بسیار پیچیده و وابسته به یکدیگر است. در خاک خشک، فضای بین ذرات خاک با هوا اشغال می‌شود. با افزایش رطوبت خاک، آب جای هوا را اشغال کرده و بازتاب خاک کاهش می‌یابد که این موضوع به دلیل افزایش جذب طیفی در محدوده VNIR/SWIR توسط رطوبت خاک است. بیان رابطه بین بافت، ساختمان و رطوبت خاک، با توجه به مقایسه نوع خاک، بهتر قابل انجام است. هر کدام از ذرات ریز خاک رس مرطوب، با لایه‌ای از آب احاطه می‌گردد. به دلیل سطح بیشتری که این نوع خاک در واحد حجم دارد، آب زیادتری در خود نگه داشته و در نتیجه بازتاب طیفی کمتری دارد. شکل ۱-۲ منحنی بازتاب طیفی انواع خاک با میزان رطوبت گوناگون را نشان می‌دهد.

از بررسی این منحنی‌ها این‌طور بر می‌آید که شرایط بافت و ساختمان خاک سطحی اثر زیادی روی بازتاب طیفی آن دارد. ذرات بزرگ‌تر شرایط خشک‌تری را نسبت به خاک رس ایجاد می‌کند و بنابراین شنی که در هوای آزاد خشک شده، نسبت به رسی که در هوای آزاد خشک شده، آب کمتری دارد. در شکل مذکور میزان رطوبت صفر الی ۴ درصد برای شن با میزان ۲ الی ۶ درصد رطوبت برای رس مقایسه شده است.



شکل ۱-۲- منحنی بازتاب طیفی انواع خاک با میزان رطوبت مختلف



ساختمان خاک نیز نقش مهمی در بازتاب طیفی دارد. دانه‌بندی ریز منجر به سطح صاف خاک می‌شود، در حالی که دانه‌بندی درشت با اشکال نامنظم، سطح غیر صاف ایجاد می‌کند. فضاهای خالی بین دانه‌بندی‌ها، حالت نامنظم به سطح خاک می‌دهد. بنابراین خاک‌های بدون ساختار، نسبت به خاک‌های دارای ساختار، بازتاب بیشتری دارند. همان گونه که اشاره شد، رطوبت موجب کاهش بازتاب طیفی می‌شود. بافت خاک (نسبت شن، سیلت و رس) عامل بسیار مهم و تعیین کننده‌ای در میزان رطوبت خاک است. خاک‌های درشت بافت مانند خاک شنی، به راحتی زهکش شده و در نتیجه، رطوبت کمی در خود نگه می‌دارند و موجب افزایش بازتاب طیفی می‌شوند. خاک‌های ریز بافت نظیر خاک‌های رسی و سیلتی رسی، دارای زهکش ضعیف هستند در نتیجه بازتاب طیفی کمتری دارند. با همه این‌ها، برخی تحقیقات نشان می‌دهد علی‌رغم عدم وجود رطوبت، خاک درشت بافت ممکن است تیره‌تر از خاک ریز بافت ظاهر شود. بنابراین در تفسیر بازتاب‌های طیفی، همواره باید به این مهم توجه داشت که عوامل مؤثر بر بازتاب‌های طیفی پیچیده و متعددند و عوامل دیگری مانند همواری سطح زمین، وجود مواد آلی، رس و اکسیدهای آهن نیز در بازتاب‌های طیفی بخش مرئی، فرو سرخ نزدیک و طول موج کوتاه مؤثرند.

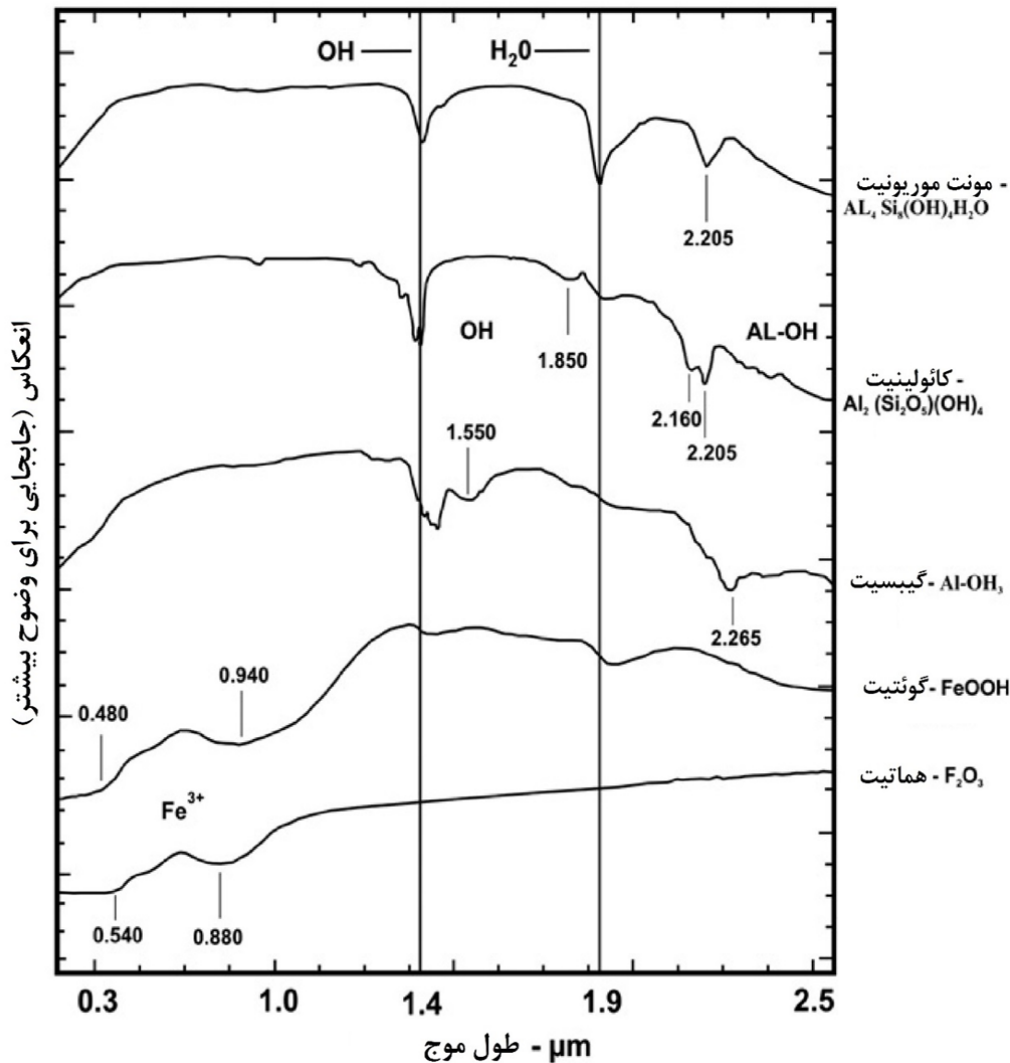
#### ۱-۴-۲- کانی‌های خاک

برخی از گروه‌های کانی‌شناسی خاک مانند اکسی/هیدروکسیدهای آهن، کربنات‌ها، سولفات‌ها و همچنین برخی فیلوسیلیکات‌ها که در ترکیبشان دچار ارتعاشات ناشی از گذار کاتیونی می‌شوند (مانند رس، میکا و سرپانتین حاوی  $\text{OH}$ ،  $\text{Al-OH}$ ،  $\text{Mg-OH}$  و  $\text{Fe-OH}$ ) را می‌توان به کمک طیف‌سنجی VNIR/SWIR شناسایی نمود (Vicente and de Souza Filho, 2011). در مجموع خاک‌های کمتر تحول یافته که دارای ماده معدنی بالایی می‌باشند، اثر قابل توجهی بر بازتاب‌های طیفی دارند. در

مناطق خشک و بیابانی، ماده آلی و رطوبت خاک پایین است، ولی در عوض اکسیدهای آهن، رس‌ها، تبخیری‌ها و کربنات‌ها اثر قابل توجهی روی بازتاب‌های خاک در این مناطق دارند.

محدوده VNIR، برای شناسایی کانی‌های موجود در گوسان‌ها، از قبیل گوئتیت، هماتیت و ژاروسیت مفید است. هماتیت و گوئتیت از جمله کانی‌های معمول در خاک مناطق بیابانی و نیمه بیابانی هستند. هماتیت خصوصیت طیفی بارزی در طول موج‌های ۵۴۰، ۶۳۰ و ۸۸۰ نانومتر نشان می‌دهد؛ در حالی که جذب گوئتیت در طول موج‌های ۴۸۰، ۶۷۰ و ۹۴۰ اتفاق می‌افتد. جذب صورت گرفته در طول موج‌های ۵۴۰ و ۴۸۰ نانومتر نیز دلالت بر تغییرات رنگ‌های قرمز و نارنجی به ترتیب برای هماتیت و گوئتیت دارد.

از سوی دیگر، محدوده SWIR مشخصات طیفی کانی‌های حاوی هیدروکسیل و C-O همچون فیلسیلیکات‌ها، سولفات‌ها و کربنات‌ها را که عموماً در بسیاری از واحدهای سنگی و مناطق دگرسانی هیدروترمال وجود دارند، پوشش می‌دهد (Hunt, 1977; Hunt and Ashley, 1979). این محدوده اطلاعات طیفی کانی‌هایی همچون بیوتیت، سرسیت، ایلیت، کائولینیت، آلونیت، پیروفیلیت، کلریت، کلسیت، اپیدوت و ژاروسیت را در خود جای داده است (Hunt, 1977; Hunt and Ashley, 1979; Clark, 1999; Rowan et al., 2004). کائولینیت و مونت موریلونیت مشخصات طیفی مختص هیدروکسیل (OH-) و آب را در حوالی ۱۴۰۰، ۱۹۰۰ و ۲۲۰۵ نانومتر به نمایش می‌گذارند. جذب در طول موج ۱۴۰۰ مربوط به حضور OH- است در حالی که ترکیب Al-OH و OH- سبب ایجاد ناحیه جذبی به مرکزیت ۲۲۰۵ نانومتر می‌شود. همچنین جذب در طول موج ۱۹۰۰nm کانی‌های رسی مربوط به آب موجود در ترکیب آن‌هاست (Hunt et al., 1971). گیبسیت که هیدروکسید آلومینیوم است نیز چند ویژگی طیفی در ۱۴۰۰nm نشان می‌دهد. با این حال اصلی‌ترین شاخصه طیفی آن جذب در ۲۲۰۵nm است (شکل ۱-۳).



شکل ۱-۳- طیف بازتابی برخی از اکسی/هیدروکسیدهای آهن و کانی‌های رسی (برگرفته از کتابخانه طیفی<sup>۱</sup> USGS) در کانی‌های تبخیری اثر آب مولکولی خاک بر بازتاب متفاوت است و بسته به شکلی که ملکول‌های آب به کانی‌ها مرتبط شده‌اند، بازتاب نیز ممکن است متفاوت باشد. بسیاری از کانی‌های تبخیری نظیر اپسومیت با تغییر دما، آب را جذب کرده و یا از دست داده و تشکیل کانی‌های جدید با ویژگی‌های هیدراسیون مختلف می‌دهند. برای مثال، دمای ۳۰ درجه سانتی‌گراد سبب تغییر اپسومیت به هگزهیدریت شده که این تغییر بر ویژگی‌های طیفی آن اثر می‌گذارد. افزایش دما تا ۴۶ درجه

<sup>۱</sup> United States Geological Survey

سانتی‌گراد تغییرات بیشتری در بازتاب طیفی به دنبال دارد. اگر چه بازتاب‌های طیفی در ناحیه مرئی افزایش کمی را نشان می‌دهد، ولی افزایش در ناحیه فرو سرخ زیاد است.

#### ۱-۴-۳- ماده آلی

ماده آلی، که مخلوطی از بافت‌های تجزیه شده گیاهی و جانوری است، نقش مهمی در فرایندهای شیمیایی و فیزیکی خاک و در نتیجه اثر زیادی روی ویژگی‌های طیفی آن دارد. عمل تجزیه ماده آلی در خاک توسط موجودات ذره‌بینی انجام می‌شود. در مراحل ابتدایی، تغییرات اندکی روی شیمی مواد آلی اتفاق می‌افتد؛ اما در مراحل نهایی، فعالیت موجودات ذره‌بینی ترکیبات کمپلکس ایجاد می‌کند که هوموس نامیده می‌شود. هوموس، نقش مهمی در دانه‌بندی، حاصل‌خیزی، نگهداری آب، تبادل آنیونی و رنگ خاک داشته و اثر قابل توجهی روی ناحیه طیفی VNIR و SWIR می‌گذارد. تحقیقات نشان می‌دهد وقتی ماده آلی خاک کمتر از ۲ درصد باشد، اثر آن بر روی بازتاب طیفی بسیار کم است در حالی که وقتی این مقدار به حدود ۹ درصد برسد، معمولاً اثر پارامترهای دیگر خاک روی بازتاب محو و ناپدید می‌شود.

به منظور بررسی ویژگی‌ها و پاسخ‌های طیفی اجزای مختلف خاک، بازتاب طیفی آن را می‌توان به سه روش آزمایشگاهی<sup>۱</sup>، میدانی<sup>۲</sup> و تصویری<sup>۳</sup> اندازه‌گیری کرد. در پژوهش حاضر از دو روش طیف‌سنجی آزمایشگاهی (از این پس به اختصار طیف‌سنجی نامیده می‌شود) و طیف‌سنجی تصویری (از این پس سنجش از دور نامیده خواهد شد) به منظور پایش عناصر سمی استفاده شده است.

#### ۱-۴-۴- طیف‌سنجی آزمایشگاهی

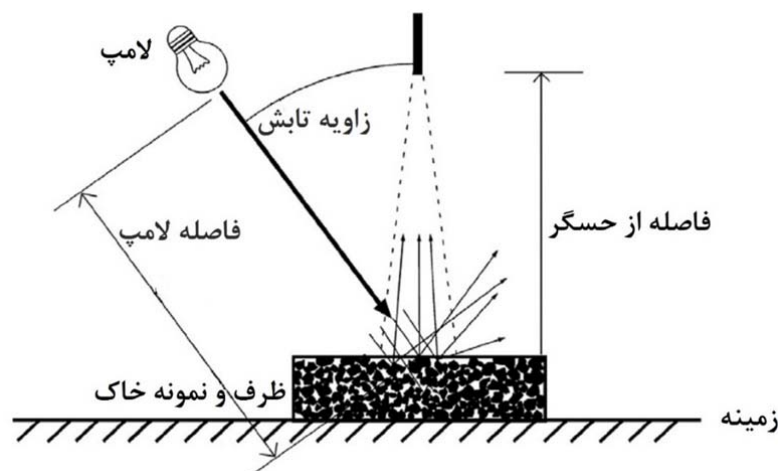
اندازه‌گیری بازتاب طیفی خاک در آزمایشگاه، به درک خصوصیات فیزیکی و شیمیایی آن کمک زیادی می‌کند. در روش اندازه‌گیری میدانی (خارج از آزمایشگاه)، مشکلاتی از قبیل تفاوت در زاویه دید<sup>۱</sup>، تغییرات روشنایی و صافی و زبری سطح خاک مطرح است که این خود سبب می‌گردد در

<sup>1</sup>Laboratory

<sup>2</sup>Field

<sup>3</sup>Imaging

مطالعات خاک بیشتر از طیف‌سنجی آزمایشگاهی استفاده شود. اندازه‌گیری بازتاب طیفی خاک در آزمایشگاه تحت شرایط کنترل شده از لحاظ دمایی، تابشی و رطوبت هوا صورت می‌گیرد. پیش از آن، همه سنگ‌ها و قطعات درشت از نمونه‌های خاک جدا و این نمونه‌ها آسیاب شده تا حدی که از الک ۲mm عبور کنند. شرایط هندسی تابش اشعه و ابزار تابش در شکل ۴-۱ مشاهده می‌شود. اسپکترومتر قابل حمل فیلدسپک<sup>۱</sup> و اسپکتروفتومتر فاس ان آی آر سیستم<sup>۲</sup> ۵۰۰۰ از معمول ترین دستگاه‌های طیف‌سنجی به حساب می‌آیند. از طیف‌های آزمایشگاهی می‌توان در استخراج مشخصه‌های طیفی و بررسی مکانیزم پیش‌بینی غلظت عناصر سمی خاک استفاده نمود.



شکل ۴-۱- شرایط هندسی تابش اشعه و ابزار تابش

#### ۱-۴-۵- طیف‌سنجی تصویری (سنجش از دور)

سنجش از دور دانشی است که با اندازه‌گیری از فاصله دور و بدون تماس فیزیکی، اطلاعات ارزنده‌ای را نسبت به اشیاء و پدیده‌های زمین ارائه می‌دهد. در دورسنجی، اطلاعات از طریق اندازه‌گیری و ثبت انعکاس امواج الکترومغناطیس جو و سطح به وسیله سنجنده‌ای که بر روی ماهواره یا هواپیما تعبیه شده، دریافت و پس از تجزیه و تحلیل، اطلاعات لازم استخراج می‌شود. در برخورد

<sup>1</sup> Fieldspec3

<sup>2</sup> Foss NIRSystems 5000

امواج الکترومغناطیس با هر پدیده، سه عمل انعکاس، جذب و عبور رخ می‌دهد که میزان هر یک به طول موج انرژی تابیده و نیز خصوصیات فیزیکی و شیمیایی آن پدیده بستگی دارد. دورسنجی دارای دو فرآیند اصلی تصویر برداری و تجزیه و تحلیل تصاویر بوده که روش‌های مختلف عکس برداری عامل تفاوت‌ها و خصوصیات گوناگون اطلاعات ماهواره‌ای هستند. لازمه عکس برداری برخورد انرژی از منبع نوری با اشیاء و پدیده‌های سطح زمین است.

ثابت و اندازه‌گیری امواج الکترومغناطیسی منعکس شده از سطح زمین به وسیله سنجنده‌هایی که روی سکوها تعبیه شده‌اند، انجام می‌شود. سنجنده‌های دورسنجی، بر اساس منبع انرژی به دو دسته فعال و غیر فعال تقسیم می‌شوند که سنجنده‌های فعال با منبع انرژی مصنوعی مانند رادار و سنجنده‌های غیر فعال با منبع انرژی طبیعی (خورشید) مانند دوربین عکسبرداری و اسکنرها هستند. دورسنجی طیف گسترده‌ای از ابزارها و روش‌ها مانند لیدار<sup>۱</sup>، رادار، تکنولوژی اشعه ایکس و ابزارهای صوتی را در بر می‌گیرد. با این حال در بسیاری موارد آن را به عنوان عکس برداری هوایی/فضایی از قسمتی از - طول موج بین ۴۰۰ تا ۲۵۰۰ نانومتر - طیف الکترومغناطیس<sup>۲</sup> که توسط اشیاء بازتابیده می‌شود، می‌شناسیم. دورسنجی با رشد و توسعه روز افزون و ویژگی‌هایی از جمله چرخش مداوم و ثبت اطلاعات تکراری و منظم در بسیاری از تحقیقات علوم زمینی کاربرد گسترده‌ای یافته و توانایی ارائه خدمات مؤثر به مهندسی معدن، عمران، نقشه‌برداری، شهرسازی، طراحی محیطی و حفاظت محیط زیست را دارا می‌باشد. به دلیل توانایی تصویربرداری مناطق گسترده، سنجش از دور می‌تواند ابزار بسیار مناسبی برای پایش‌های زیست محیطی خاک و به خصوص بررسی ویژگی‌های آن از قبیل بافت، رطوبت، شوری، محتوای آلی، پوشش گیاهی و غلظت عناصر سمی باشد.

پوشش مکرر و با فواصل زمانی کوتاه تصاویر ماهواره‌ای از منطقه مورد نظر، مزیت بسیار مهم دورسنجی نسبت به روش‌های شیمیایی و طیف‌سنجی آزمایشگاهی محسوب می‌شود. با این حال، داده‌های بازتاب طیفی به دست آمده از مشاهدات هوایی یا فضایی، مشکلات خاصی از قبیل تأثیر

<sup>۱</sup> LiDAR (Light Detection and Ranging)

<sup>۲</sup> Electromagnetic spectrum

عوامل جوی و رطوبت، نسبت پایین سیگنال به نوفه و آمیختگی طیفی دارند (Gomez et al., 2008). همچنین تصاویر تجاری با قدرت تفکیک<sup>۱</sup> طیفی مناسب بسیار گران قیمت بوده و قدرت تفکیک طیفی و مکانی تصاویر رایگان پایین است. به علاوه، عناصر سمی خصوصیت بارز طیفی خاصی از خود نشان نمی‌دهند. به دلیل این مشکلات، مطالعات اندکی به منظور پیش‌بینی غلظت عناصر سمی در خاک از طریق سنجش از دور انجام شده است (Choe et al., 2008). از این رو، با در نظر گرفتن گپ مطالعاتی موجود، در این تحقیق علاوه بر طیف‌سنجی آزمایشگاهی، سعی شده از سنجش از دور نیز برای بررسی غلظت عناصر سمی در دمپ باطله معدن استفاده گردد.

## ۱-۵- پیشینه استفاده از طیف‌سنجی و سنجش از دور در مطالعات زیست

### محیطی محیط‌های معدنی

طیف‌سنجی و سنجش از دور با داشتن مزیت‌هایی همچون تصویربرداری متوالی و منظم از عوارض و پدیده‌های زمینی، توانایی برداشت داده از مناطق غیر قابل دسترس، کم هزینه بودن، عدم احتیاج به واکنش‌گرهای شیمیایی و امکان تلفیق شدن با سامانه اطلاعات جغرافیایی<sup>۲</sup> (GIS)، به طور گسترده در مطالعات زیست محیطی کاربرد داشته‌اند. این مطالعات در زمینه‌های مختلفی همچون: آلودگی آب و خاک، تعیین مشخصات فیزیکی و شیمیایی خاک، بررسی پوشش سطحی و تشخیص تغییرات، مدیریت پوشش‌های گیاهی و مراتع، بوم‌شناسی، آتش‌سوزی در جنگل‌ها، رشد شهری، خشک‌سالی و فرسایش زمین، مدیریت منابع آب، فوران‌های آتشفشانی و آلودگی جو و بسیاری دیگر انجام شده است.

از جمله کاربردهای زیست محیطی بسیار مهم طیف‌سنجی و سنجش از دور می‌توان به تشخیص و پایش آلودگی‌های ناشی از فعالیت‌های معدنی برای کمک به پاک‌سازی آن‌ها اشاره نمود (Swayze et al., 2008).

<sup>1</sup> Resolution

<sup>2</sup> Geographic Information System

Slonecker et al., 2002; al., 1996). در این بخش با توجه به موضوع رساله، مطالعاتی که مسائل زیست محیطی مربوط به معادن و محدوده‌های معدنی- به خصوص مشکل زهاب اسیدی معدن و فلزات سمی- را به کمک طیف‌سنجی و سنجش از دور بررسی نموده‌اند، به صورت اجمالی مرور می‌شوند.

### ۱-۵-۱- زهاب اسیدی معدن

استفاده از طیف‌سنجی و سنجش از دور، امکان پایش محدوده‌های معدنی به منظور تشخیص کانی‌های تولید کننده اسید در باطله‌ها و رخنمون‌های معدن‌کاری نشده را مهیا نمود (Swayze et al., 2000). با استفاده از اطلاعات طیفی حاصل از نمونه‌های آزمایشگاهی/زمینی و یا تصاویر هوایی/فضایی گرفته شده، کوچکترین تغییرات در طیف انعکاسی کانی‌ها- که می‌تواند نشانه تغییرات در ساختار شیمیایی آن‌ها باشد- را می‌توان تشخیص داد و در ترسیم نقشه پراکندگی کانی‌ها به کار برد (Clark and Swayze, 1995).

مطالعه طیفی زهاب اسیدی معدن با تمرکز بر باطله‌های معدنی از طریق مطالعه طیفی کانی‌های ثانویه از قبیل اکسی/هیدروکسیدهای آهن شروع شد (Farrand and Harsanyi, 1995) و به سرعت به کانی‌های ثانویه مرتبط با هوازدگی باطله‌های معدنی گسترش یافت (Swayze et al., 1996). کانی‌های ایجاد کننده محیط‌های اسیدی بسیار متحرک بوده و از طریق انحلال در آب زهکش وارد طبیعت می‌شوند. رفتار طیفی کانی‌های مذکور و همچنین خصوصیات حالت محلول آن‌ها مطالعه گردیده و الگوهای رسوب‌گذاری با کمک داده‌های فراطیفی مورد بررسی قرار گرفته است (Swayze et al., 2000). در نهایت، توسعه کتابخانه‌های طیفی به دست آمده از مطالعات میدانی، سبب تسهیل در نگاشت<sup>۱</sup> کانی‌های مرتبط با زهاب اسیدی معدن شده است (Mars and Crowley, 2003).

---

<sup>۱</sup> Mapping



در منطقه معدنی لیدویل<sup>۱</sup> واقع در کوه‌های راکی در کلرادو -جایی که سابقه استخراج ۱۰۰ ساله طلا، نقره، سرب و روی را دارد - نقشه‌های کانی‌شناسی با استفاده از سنجش از دور فراطیفی تهیه شده است (Swayze et al., 1996). این نقشه‌ها برای مشخص نمودن و پاکسازی باطله‌های خطرناک در منطقه نیز به کار برده شده و به منظور حفاظت از رودخانه آرکانزاس - یکی از مهمترین منابع تأمین آب مراکز شهری و زمین‌های کشاورزی - منابع بالقوه ایجاد زهاب اسیدی معدن تعیین گردید (Swayze et al., 2000).

در سامیتویل<sup>۲</sup> کلرادو، کینگ و همکارانش با استفاده از تصاویر سنجنده آویریس<sup>۳</sup> متوجه شدند که رودخانه آلاموسا<sup>۴</sup> از منطقه معدنی سامیتویل و همچنین مناطق معدن کاری نشده اطراف، آلودگی‌های غنی از یون‌های فلزی دریافت می‌نماید (King et al., 1995). همچنین، در معدن ری<sup>۵</sup> در آریزونا نقشه کانی‌شناسی منطقه ترسیم گردید. با این حال به دلیل قدرت تفکیک مکانی ۱۷ متری داده‌های طیفی مورد استفاده، تشخیص غلظت‌های پایین سولفیدهای غیر هوازده توسط داده‌های آویریس امکان‌پذیر نبود (Clark et al., 1998).

سوایز<sup>۶</sup> و همکارانش در سال ۲۰۰۱ با استفاده از این حقیقت که کانی‌های آهن‌دار ثانویه حاصل از زهاب اسیدی معدن دارای خواص طیفی منحصر به فرد هستند، از سنجش از دور برای مشخص نمودن منابع بالقوه تولید زهاب اسیدی در کل محدوده معدنی و ترسیم نقشه کانی‌های تولید کننده اسید در باطله‌های معدنی و یا رخنمون‌های معدن کاری نشده استفاده نمودند. برای این منظور تصاویر آویریس گرفته شده از منطقه لیدویل در کلرادو مورد استفاده قرار گرفت (Swayze et al., 2000).

---

<sup>1</sup> Leadville

<sup>2</sup> Summitville

<sup>3</sup> AVIRIS

<sup>4</sup> Alamosa

<sup>5</sup> Ray

<sup>6</sup> Swayze

مارس و کرولی<sup>۱</sup> با استفاده از تصاویر آویز و مدل رقومی ارتفاع<sup>۲</sup> (DEM) آلودگی ناشی از دمپ باطله در جنوب شرقی ایالت آیداهو را ارزیابی نمودند. آن‌ها توانستند مورفولوژی دمپ باطله، جهت جریان‌های خروجی از آن، گرادیان جریان و همچنین میزان گسترش تالاب‌های پایین دست که جاذب سلیوم -به عنوان آلاینده مورد مطالعه- بود را تعیین نمایند. علاوه بر این آن‌ها قادر بودند خصوصیات فیزیکی دمپ‌ها را تعیین نموده و فرضیه خود مبنی بر عامل ایجاد آلودگی سلیوم در منطقه را آزمایش نمایند (Mars and Crowley, 2003).

به منظور تشخیص تغییرات به وجود آمده -تحت تأثیر زهاب اسیدی معدن- در رسوبات رودخانه اودیل<sup>۳</sup> در جنوب غرب اسپانیا خورخه بوزی<sup>۴</sup> و همکارانش در سال ۲۰۱۲، از تصاویر فراطیفی های‌مپ گرفته شده در سال‌های ۲۰۰۵، ۲۰۰۸ و ۲۰۰۹ استفاده نمودند. آن‌ها مدعی شدند که نقشه‌های حاصل و روابط به دست آمده با استفاده از اطلاعات های‌مپ -که همگی مرتبط با مشخصات آب و هوایی و ژئومورفولوژیکی منطقه بودند- کمک زیادی در پایش کمی و کیفی آلودگی ناشی از زهاب اسیدی معدن در رسوبات رودخانه اودیل می‌نمایند (Buzzi et al., 2012).

میلک<sup>۵</sup> و همکارانش طی مطالعه‌ای اثبات کردند که می‌توانند با استفاده از برخی از کانی‌های شاخص و سنجش از دور، مکان آلودگی عناصر سمی و زهاب اسیدی معدن را مشخص نمایند. آن‌ها تشخیص این کانی‌های شاخص را با طیف‌سنجی و استفاده از یک الگوریتم جدید با نام EnGeoMap<sup>۶</sup> در آفریقای جنوبی انجام دادند. آن‌ها اعلام کردند که در گام بعدی از نتایج این پژوهش می‌توان در پایش زهاب اسیدی معدن از تصاویر فراطیفی EnMap که قدرت تفکیک مکانی بالایی نیز دارند و در آینده در دسترس خواهند بود، بهره برد. همچنین آن‌ها معتقدند نتیجه کارشان می‌تواند به جوامع و

---

<sup>1</sup> Mars & Crowley

<sup>2</sup> Digital Elevation Model

<sup>3</sup> Odiel

<sup>4</sup> Jorge Buzzi

<sup>5</sup> Mielke

<sup>6</sup> EnMap geological mapper

حکومت‌های محلی در آفریقای جنوبی و همچنین کل جهان به منظور تشخیص سریع مکان‌های در خطر آلودگی کمک نموده و هزینه‌های پاکسازی را کاهش دهد (Mielke *et al.*, 2012).

ریازا<sup>۱</sup> و همکارانش نیز از تصاویر فراطیفی های‌مپ<sup>۲</sup> به منظور تهیه نقشه آلودگی زهاب اسیدی معدن در درون رودخانه اودیل استفاده نموده و همچنین پارامترهای طیفی که قادر بودند شدت آلودگی را به صورت کمی و کیفی تخمین بزنند، تعیین کردند. آن‌ها نتیجه کار خود را که عبارت بود از ویژگی‌های طیفی آب رودخانه آلوده شده با AMD و روش تهیه نقشه آلودگی، اساس طراحی یک سامانه پایشی برای نظارت بر کیفیت آب قلمداد نمودند (Riaza *et al.*, 2015).

### ۱-۵-۲- عناصر سمی

اولین مطالعه که تخمین صحیح غلظت عناصر سمی موجود در خاک را با استفاده از طیف‌سنجی گزارش نمود در سال ۱۹۹۷ منتشر شد (Malley and Williams, 1997). با این حال کاربردهای موفقیت آمیز این تکنیک در مطالعات اخیر گزارش شده که در آن‌ها با استفاده از روش‌های آماری-رگرسیون ارتباط بین پارامترها و اجزای طیفی خاک و غلظت عناصر سمی بررسی شده است. نمونه‌ای از این مطالعات در جدول ۱-۱ آمده است.

در سال ۲۰۰۵، چن و همکارانش یک روش سریع به منظور بررسی غلظت جیوه در خاک‌های کشاورزی منطقه نانجینگ<sup>۳</sup> با استفاده از طیف انعکاسی در محدوده مرئی و فرو سرخ نزدیک پیشنهاد دادند. به منظور بالا بردن صحت پیش‌بینی‌ها، پیش‌پردازش‌های مختلف بر روی داده‌های طیفی انجام و در نهایت از روش‌های رگرسیون مؤلفه اصلی<sup>۴</sup> (PCR) و تک متغیره برای تخمین غلظت جیوه استفاده کردند. مدل بهینه با استفاده از روش PCR به دست آمد ( $R=0/69$ ). همچنین مقایسه سه محدوده طیفی ( $0/38-2/5 \mu\text{m}$ ،  $1-2/5 \mu\text{m}$  و  $0/38-1/1 \mu\text{m}$ ) نشان داد که بهترین نتایج در محدوده

<sup>1</sup> Riaza

<sup>2</sup> Hymap

<sup>3</sup> Nanjing

<sup>4</sup> Principal Component Regression

$1-2/5 \mu\text{m}$  به دست می‌آید. آنالیز همبستگی نیز نشان داد که غلظت جیوه با انعکاس خاک همبستگی منفی داشته در حالی که با عمق جذب گوئیتیت در طول موج  $0/496$  میکرومتر و کانی‌های رسی در  $2/21$  میکرومتر دارای همبستگی مثبت است. این موضوع نشان داد که جذب جیوه به وسیله کانی‌های رسی صورت گرفته و لذا تغییرات طیفی آن‌ها به پیش‌بینی غلظت فلز جیوه که فاقد خصوصیات طیفی است کمک می‌نماید (Chen *et al.*, 2005). وو و همکاران سه نمونه خاک آلوده را با روش‌های آنالیز شیمیایی و طیف‌سنجی انعکاسی مورد بررسی قرار دادند. آن‌ها مشاهده کردند، عناصر با همبستگی بالاتر با آهن - در هر کدام از نمونه‌ها این فلزات متفاوت بودند - صحت پیش‌بینی بالاتری داشته در حالی که فلزاتی که همبستگی کمتری با آهن دارند دارای کمترین صحت پیش‌بینی در بین سایر عناصر بودند (Wu *et al.*, 2011).

همبستگی بین شش عنصر سمی کروم، مس، کادمیوم، سرب، جیوه و آرسنیک و طیف انعکاسی VNIR<sup>1</sup> و MIR<sup>2</sup> خاک آلوده به این عناصر توسط سانگ و همکارانش در سال 2012 مورد بررسی قرار گرفت. بر اساس الگوهای همبستگی حاصل، 6 عنصر سمی مورد مطالعه به دو گروه تقسیم گردیدند: 1- Cr، As و Cu که ضریب همبستگی منفی قوی با ویژگی‌های جذبی مرتبط با باندهای طیفی اکسیدهای آهن، رس‌ها و مواد آلی داشته و این موضوع نشان‌دهنده اتصال قوی عناصر مذکور با این تشکیل دهنده‌های خاک بود. 2- Pb، Cd و Hg که فقط همبستگی معنادار با محدوده طیفی مرتبط با مواد آلی نشان می‌داد. طبق نتایج حاصل، روش‌های رگرسیون تک متغیره و حداقل مربعات جزئی برای طیف VNIR قابلیت پیش‌بینی بهتری را در مقایسه با طیف MIR نشان داده و بنابراین برای تخمین میزان فلزات سمی در خاک کشاورزی مناسب‌تر است (Song *et al.*, 2012).

استفاده از دورسنجی نیز در برخی مطالعات مربوط به پایش عناصر سمی گزارش گردیده است. به عنوان مثال، کمپر و سومر (Kemper and Sommer, 2004) از تصاویر فراطیفی هواپرد که توسط

<sup>1</sup> Visible And Near Infrared

<sup>2</sup> Mid Infrared

سنجنده های مپ تهیه شده بود برای تهیه نقشه توزیع عناصر سرب و آرسنیک در دشتهای سیلابی در اسپانیا استفاده کردند.

عناصر سمی معمولاً به عنوان اولین آلاینده های مکان های تجمع باطله های معدنی شناخته شده و پایش آنها یکی از مهمترین کاربردهای طیفسنجی و سنجش از دور است. تاکنون مطالعات معدودی با هدف پایش بینی غلظت عناصر سمی از خاک و آب آلوده ناشی از فعالیت های معدنی، با استفاده از طیفسنجی و سنجش از دور صورت گرفته است.

جدول ۱-۱ - منتخبی از مطالعات انجام شده به منظور تخمین غلظت عناصر سمی با استفاده از طیف VNIR/SWIR (با تغییرات (Shi et al., 2014))

عنصر سمی	محل نمونه برداری	دامنه غلظت (mg/kg)	روش رگرسیون	R <sup>2</sup>	تعداد نمونه‌ها	مرجع
آرسنیک	دلنا	۶/۱۳ - ۱۳/۳	PLSR	۰/۷۲	۶۱	(Wu et al., 2007)
آرسنیک	مناطق نیمه شهری	۵/۵۷ - ۴۷/۰۷	PLSR	۰/۶۵	۱۲۰	(Wu et al., 2005)
آرسنیک	دلنا	۳/۸۰ - ۱۶/۶۰	PLSR	۰/۴۵۵	۱۲۲	(Song et al., 2012)
آرسنیک	رسوبات رودخانه‌ای	۰/۶ - ۲۲۰	PLSR	۰/۹۲	۱۱۷	(Moros et al., 2009)
آرسنیک	مناطق آلوده	۷ - ۴۴۲	ANN,MLR	۰/۸۶, ۰/۸۴	۲۱۴	(Kemper and Sommer, 2002)
آرسنیک	زمین‌های کشاورزی اطراف معادن	۱۹/۳۳ - ۴۰۳/۸	PLSR	۰/۵۸	۳۳	(Hong-Yan et al., 2009)
آرسنیک	مناطق معدنی	۲۹۲/۲ - ۸۲۶/۹	SMLR,EMR	۰/۸۴, ۰/۸۸	۴۹	(Choe et al., 2008)
آرسنیک	معادن متروکه	۵۲/۴ - ۱۴۹۳/۸	SMLR, EMLR	۰/۳۷, ۰/۵۹	۲۹	(Choe et al., 2009)
کادمیوم	دلنا	۰/۲۲ - ۰/۵۴	PLSR	۰/۲	۶۱	(Wu et al., 2007)
کادمیوم	مناطق معدنی	۰/۱۷ - ۳۴	PLSR	۰/۹۶	۷۰	(Siebielec et al., 2004)
کادمیوم	دلنا	۰/۰۸ - ۱/۴۴	PLSR	۰/۳۰۲	۱۲۲	(Song et al., 2012)
کادمیوم	دشت‌های سیلابی نزدیک معادن	-	PLSR	۰/۸۸	۶۹	(Kooistra et al., 2001)
کادمیوم	رسوبات دریاچه	-	PLSR	۰/۶۲۹	۱۶۹	(Malley and Williams, 1997)
کادمیوم	مناطق آلوده	۰/۰۵ - ۱۴/۸	ANN,MLR	۰/۴۹, ۰/۵۱	۲۱۴	(Kemper and Sommer, 2002)
کبالت	دلنا	۱۱/۵ - ۱۹/۷	PLSR	۰/۸	۶۱	(Wu et al., 2007)
کروم	دلنا	۳۱ - ۱۰۸/۹	UR	۰/۵۸	۱۲۲	(JiA et al., 2010)
کروم	دلنا	-	MARS	۰/۹۳	۱۲۰	(Wu et al., 2011)
کروم	مناطق نیمه شهری	۲۸/۷ - ۱۰۵	PLSR	۰/۷۶	۱۲۰	(Wu et al., 2005)
کروم	رسوبات رودخانه‌ای	۵ - ۱۷۵	PLSR	۰/۶۶	۱۱۷	(Moros et al., 2009)
کروم	دلنا	۶۰/۸ - ۱۰۴	PLSR	۰/۸۵	۶۱	(Wu et al., 2007)

جدول ۱-۱- ادامه

(Song <i>et al.</i> , 2012)	۱۲۲	۰/۹۹	PLSR	۳۰/۹۹ - ۱۱۳/۹	دلتا	کروم
(Wu <i>et al.</i> , 2005)	۱۲۰	۰/۶۲	PLSR	۹/۶۰ - ۷۳/۴۰	مناطق نیمه شهری	مس
(Song <i>et al.</i> , 2012)	۱۲۲	۰/۹۲	PLSR	۹/۱ - ۵۵/۵	دلتا	مس
(Hong-Yan <i>et al.</i> , 2009)	۳۳	۰/۳۶	PLSR	۳۱/۸۳ - ۱۹۰/۵	مناطق کشاورزی	مس
(Moros <i>et al.</i> , 2009)	۱۱۷	۰/۷۲	PLSR	۱۵ - ۵۷۵	رسوبات رودخانه‌ای	مس
(Liu <i>et al.</i> , 2011)	۳۰	۰/۶۱	UR	۱/۶۷ - ۳۳۲/۱۸	دشت سیلابی نزدیک معادن	مس
(Malley and Williams, 1997)	۱۶۹	۰/۹۱	PLSR	-	رسوبات دریاچه	مس
(Kemper and Sommer, 2002)	۲۱۴	۰/۴۴۶ ، ۰/۵۴	ANN,MLR	۱۷/۵ - ۵۲۱	مناطق آلوده	مس
(Wu <i>et al.</i> , 2007)	۶۱	۰/۶۷	PLSR	۲۶/۵ - ۵۵/۳	دلتا	مس
(Choe <i>et al.</i> , 2009)	۲۹	۰/۸۱ ، ۰/۲۴	EMLR, SMLR	۲۵۲/۶ - ۲۱/۹	معادن متروکه	مس
(Vohland <i>et al.</i> , 2009)	۱۰۹	۰/۵۷	PLSR	۸ - ۱۸۲۳	دشت سیلابی	مس
(Chang <i>et al.</i> , 2001)	۷۶۱	۰/۲۵	PCR	۰/۳ - ۱۳۰/۶	-	مس
(Song <i>et al.</i> , 2012)	۱۲۲	۰/۸۳۲	PLSR	۰/۰۳ - ۰/۳۳	دلتا	جیوه
(Wu <i>et al.</i> , 2005)	۱۰۵	۰/۷۱	PCR	۰/۰۴ - ۱/۲۶	دلتا	جیوه
(Wu <i>et al.</i> , 2005)	۱۲۰	۰/۵۹	PLSR	۰/۰۴ - ۱/۲۶	مناطق نیمه شهری	جیوه
(Kemper and Sommer, 2002)	۲۱۴	۰/۹۳ ، ۰/۹۶	ANN,MLR	۰/۰۱ - ۱۳/۹	مناطق آلوده	جیوه
(Wu <i>et al.</i> , 2011)	۱۲۰	۰/۹۱	MARS	-	دلتا	نیکل
(Wu <i>et al.</i> , 2005)	۱۲۰	۰/۸۶	PLSR	۱۰/۶ - ۵۷/۵	مناطق نیمه شهری	نیکل
(Malley and Williams, 1997)	۱۶۹	۰/۸۷۶	PLSR	-	رسوبات دریاچه	نیکل
(Wu <i>et al.</i> , 2007)	۶۱	۰/۸۱	PLSR	۲۷/۳ - ۵۰/۶	دلتا	نیکل
(Kemper and Sommer, 2002)	۲۱۴	۰/۹۲۷ ، ۰/۹۲۹	ANN, MLR	۱۹۶ - ۳۳۶۲	مناطق آلوده	استینیت

جدول ۱-۱- ادامه

(Pandit <i>et al.</i> , 2010)	۸	۰/۶۹	UR	۱۸۷-۴۱۲	مناطق شهری	سرب
(Song <i>et al.</i> , 2012)	۱۲۲	۰/۶۸۱	PLSR	۱۱/۱۲-۸۹/۶۸	دلتا	سرب
(Wu <i>et al.</i> , 2007)	۶۱	۰/۵۵	PLSR	۲۱/۴-۴۲/۸	دلتا	سرب
(Vohland <i>et al.</i> , 2009)	۱۰۹	۰/۵۶	PLSR	۰-۶۰۵	دشت سیلابی	سرب
(Choe <i>et al.</i> , 2008)	۴۹	۰/۵۳-۰/۶۱۵	SMLR, EMLR	۱۸-۱۴۱۲/۷	مناطق معدنی	سرب
(Malley and Williams, 1997)	۱۶۹	۰/۸۱۴	PLSR	-	رسوبات دریاچه	سرب
(Moros <i>et al.</i> , 2009)	۱۱۷	۰/۷۷	PLSR	۲۱-۴۴۵	رسوبات رودخانه	سرب
(Liu <i>et al.</i> , 2011)	۳۰	۰/۶۶	UR	۲/۴۸-۵۰/۹۲	دشت‌های سیلابی	سرب
(Choe <i>et al.</i> , 2009)	۲۹	- ۰/۲۷۵	SMLR, EMLR	۵۶/۸-۱۵۲/۵	معادن متروکه	سرب
(Kemper and Sommer, 2002)	۲۱۴	۰/۹۴-۰/۹۴۴	ANN, MLR	۱۷/۵-۳۳۳۱/۵	مناطق آلوده	سرب
(Wu <i>et al.</i> , 2007)	۶۱	۰/۵۶	PLSR	۶۸/۸-۱۲۰	دلتا	روی
(Vohland <i>et al.</i> , 2009)	۱۰۹	۰/۵۲	PLSR	۴۰-۱۳۲۲	دشت‌های سیلابی	روی
(Choe <i>et al.</i> , 2008)	۴۹	۰/۵۴۶-۰/۵۹۶	SMLR, EMLR	۲۰۰/۹-۷۲۸/۱	مناطق معدنی	روی
(Kemper and Sommer, 2002)	۲۱۴	۰/۲۲-۰/۲۳۴	ANN, MLR	۹۴-۳۸۸۷	مناطق آلوده	روی
(Kooistra <i>et al.</i> , 2001)	۶۹	۰/۹	PLSR	-	دشت‌های سیلابی	روی
(Liu <i>et al.</i> , 2011)	۳۰	۰/۷۹	UR	۷۳/۷۶-۲۶۹/۵	دشت‌های سیلابی	روی
(Malley and Williams, 1997)	۱۶۹	۰/۹۲۷	PLSR	-	رسوبات دریاچه	روی
(Chang <i>et al.</i> , 2001)	۷۶۲	۰/۴۴	PCR	۰/۱-۳۷۳/۳	-	روی
(Moros <i>et al.</i> , 2009)	۱۱۷	۰/۵۹	PLSR	۴۰-۲۰۶۰	رسوبات رودخانه‌ای	روی
(Siebielec <i>et al.</i> , 2004)	۷۰	۰/۹۷	PLSR	۱۴-۴۵۰۰	مناطق معدنی	روی



چوئی و همکارانش در سال ۲۰۰۸ پارامترهای طیفی خاک آلوده به یون‌های عناصر سمی در یک منطقه معدنی را استخراج نموده و امکان توسعه این پارامترها به تصاویر فراطیفی‌های مپ گرفته شده از همان منطقه و تولید نقشه توزیع عناصر سمی را مورد بررسی قرار دادند. نسبت بانندی ۶۱۰ به ۵۰۰ نانومتر ( $R_{610,500}$ ) در محدوده مرئی و فرو سرخ نزدیک، مساحت منطقه جذبی در ۲۲۰۰ نانومتر ( $Area_{2200}$ ) و همچنین تقارن ویژگی طیفی در ۲۲۰۰ نانومتر ( $Asym_{2200}$ ) به ترتیب همبستگی خوبی با غلظت‌های سرب، روی و آرسنیک نشان دادند. نقشه‌های گرادیانی حاصل از پارامترهای طیفی، الگوی فضایی مشابهی با نقشه‌های گرادیانی ژئوشیمیایی داشتند. همچنین به منظور بررسی کاربرد ویژگی‌های طیفی استخراج شده بر روی تصاویر های‌مپ، ویژگی‌های استخراج شده از تصاویر با ویژگی‌های طیفی حاصل از برداشت‌های میدانی مرحله قبل مقایسه شدند. پارامترهایی همچون عمق طیف در طول موج ۵۰۰ نانومتر ( $Depth_{500}$ )، نسبت بانندی ۱۳۴۴ به ۷۷۸ نانومتر ( $R_{1344,778}$ ) و مساحت منطقه جذبی در ۲۲۰۰ نانومتر ( $Area_{2200}$ ) به دست آمده از پیکسل‌های تصویر با مقادیر همان پارامترهای به دست آمده از اندازه‌گیری‌های میدانی، قابل مقایسه بود. نتایج مطالعه نشان داد که با توسعه پارامترهای طیفی استخراج شده به تصاویر های‌مپ، می‌توان الگوی توزیع عناصر سمی مورد مطالعه را در منطقه ترسیم نمود. آن‌ها همچنین مطالعات بیشتری به منظور برطرف کردن مشکل تفاوت قدرت تفکیک طیفی و مکانی بین طیف حاصل از برداشت میدانی و تصویر هوایی را لازم دانستند (Choe et al., 2008).

سانگ و همکاران، (Song et al., 2015) با تحلیل طیفی نمونه‌های برداشت شده از خاک و آب منطقه معدنی وان-شنگ<sup>۱</sup> خصوصیات منحصر به فرد طیفی آن‌ها را استخراج نموده و با استفاده از روش رگرسیون خطی چندگانه مرحله‌ای SMLR<sup>۲</sup> مدل‌هایی بین این شاخصه‌های طیفی و محتوای Cu، Cr و خاک و آب به دست آوردند. آن‌ها در ادامه نقشه گرادیانی غلظت سه فلز مذکور را با

<sup>۱</sup> Wan-Sheng

<sup>۲</sup> Stepwise Multiple Linear Regression

استفاده از روش عکس فواصل وزن دار<sup>1</sup> ترسیم نمودند. نتایج حاصل نشان داد که می توان فلزات سمی موجود در خاک و رودخانه را که ناشی از فعالیت های معدنی هستند، با استفاده از روش سریع و کم هزینه طیف سنجی تخمین زد.

مطالعات زیست محیطی دیگری نیز با هدف استفاده از طیف سنجی و سنجش از دور در پایش عناصر سمی مناطقی که تحت تأثیر فعالیت ها و یا حوادث معدنی بوده اند مانند مناطق آلوده شده پس از رخداد حادثه معدنی (Kemper and Sommer, 2002)، خاک و آب اطراف مناطق معدنی (Siebielec *et al.*, 2004)، زمین های کشاورزی و کشتزارهای اطراف معادن فلزی (Hong-Yan *et al.*, 2009; Zhuang, 2009)، خاک نزدیک به کوره ذوب مس (Xian-Li *et al.*, 2012) و مناطق اطراف معادن تعطیل شده (Choe *et al.*, 2009; Shamsoddini *et al.*, 2014) صورت گرفته است.

تمرکز تمامی مطالعات مذکور بر روی نمونه های خاک جمع آوری شده از مناطق همگن بوده و مناطق غیر همگن مانند دمپ های باطله معادن کمتر مورد توجه قرار گرفته است. در نمونه ای از معدود مطالعات صورت گرفته، قلی زاده و همکاران (Gholizadeh *et al.*, 2015)، کارایی روش VNIR/SWIR را به منظور پیش بینی غلظت عناصر سمی در دمپ باطله مربوط به معادن زغال در جمهوری چک با استفاده از روش های PLSR و ماشین های بردار پشتیبان (SVM) مورد بررسی قرار دادند. همچنین، گانونی و همکاران (Gannouni *et al.*, 2012)، در دمپ باطله ای در شمال تونس، قابلیت طیف سنجی انعکاسی را در شناسایی کانی های رسی و آهن دار و همچنین تخمین کمی عناصر سمی از قبیل منگنز، سرب، روی، نیکل، کروم، آهن، مس و کادمیوم مطالعه کردند.

با توجه به مرور کارهای انجام شده، تاکنون مطالعه ای بر روی خاک دمپ باطله معادن سولفید فلزی به منظور پیش بینی غلظت عناصر سمی با استفاده از طیف سنجی و سنجش از دور گزارش نشده است. به علاوه تاکنون هیچ نوع تحقیقی به منظور بررسی آلودگی های مناطق معدنی با کمک طیف سنجی و سنجش از دور در ایران و طبیعتاً در منطقه معدنی سرچشمه صورت نگرفته است.

---

<sup>1</sup> Inverse Distance Weighted

## ۱-۶- تعریف مسأله و سؤالات اصلی

یون‌های عناصر سمی موجود در خاک محدوده‌های معدنی و مناطق همجوار آن‌ها سبب ایجاد مشکلات فراوان برای محیط زیست، جانوران و انسان‌ها می‌گردد. پایش و تعیین میزان و نحوه توزیع این نوع آلودگی در خاک همواره پیش نیاز طرح‌های پاک‌سازی و مدیریت آن بوده است. روش‌های سنتی نمونه‌برداری و آنالیز آزمایشگاهی به منظور تعیین غلظت عناصر در خاک علاوه بر زمان‌بر و پرهزینه بودن، تنها مختص نقاط نمونه‌برداری شده بوده و الگوی فضایی توزیع عناصر آلاینده را به خوبی مشخص نمی‌کند. علاوه بر این، الگوهای توزیع بسیار متغیر بوده و بر اثر حوادث جوی دچار تغییر می‌شود. از این رو استفاده از روشی که علاوه بر کم هزینه بودن، زمان‌بر نیز نبوده و بتوان در موقع لزوم از آن استفاده نمود، اجتناب‌ناپذیر است. همچنین به دلیل قابلیت انتقال بالای عناصر سمی و در نتیجه گسترش آلودگی باید از روشی استفاده کرد که یک محدوده بزرگ را به صورت پیوسته - و نه به صورت نقاط جدا و پراکنده - مورد ارزیابی و پایش قرار دهد.

روشی که تاکنون مورد اقبال گسترده قرار گرفته و همچنان در حال توسعه است، طیف‌سنجی - آزمایشگاهی، میدانی و تصویری - است. عناصر سمی موجود در خاک، فاقد ویژگی‌های طیفی بوده و بسیاری از آن‌ها را در غلظت‌های کمتر از  $4000 \text{ mg.kg}^{-1}$  نمی‌توان با طیف‌سنجی تشخیص داد. بنابراین باید به دنبال برخی از اجزای دارای ویژگی‌های طیفی خاک آلوده بود که همبستگی خوبی با غلظت عناصر سمی دارند. علاوه بر این برای ایجاد ارتباط بین طیف نمونه برداشته شده از روی زمین و محل آن بر روی تصویر ماهواره‌ای، به تصویری با قابلیت تفکیک طیفی و مکانی بالا نیاز است تا به این وسیله بتوان از ویژگی‌های طیفی در تصاویر و ترسیم نقشه آلودگی، نتایج دلخواه را استخراج کرد. تصاویر فراطیفی هوابرد مانند های‌مپ بهترین گزینه‌ها برای این منظور هستند. با این حال به دلیل در دسترس نبودن این تصاویر در منطقه مورد مطالعه، باید تصاویر با قابلیت تفکیک مکانی بالا را با

تصاویر با قابلیت تفکیک طیفی بالا ترکیب نموده و از تصویر حاصل برای ترسیم نقشه آلودگی منطقه بهره برد.

با توجه به مطالب ذکر شده در این تحقیق سعی بر آن است تا به سؤالات زیر پاسخ داده شود:

۱- چه گونه‌هایی (اجزایی) با ویژگی‌های (مشخصه‌های)<sup>۱</sup> طیفی در نمونه‌های خاک وجود دارند و آیا می‌توان به کمک طیف‌سنجی مشخص کرد که هر کدام از عناصر سمی، جذب کدام یک از اجزای مذکور شده و یا با کدام یک در ارتباط است؟

۲- چه ارتباطی بین ویژگی‌های طیفی گونه‌های موجود در نمونه‌های خاک و غلظت عناصر سمی وجود دارد؟

۳- با کدام روش‌های رگرسیونی می‌توان بهترین رابطه‌ها را بین موارد ذکر شده در سؤال قبل به دست آورد؟

۴- آیا می‌توان ویژگی‌های طیفی قابل شناسایی اجزای خاک را به تصاویر ماهواره‌ای گسترش داده و از آن به منظور ترسیم نقشه گسترش آلودگی کمک گرفت؟

۵- در صورت مثبت بودن جواب پرسش فوق، از چه تصاویری می‌توان استفاده نمود و کدام روش ترکیب بهترین تصویر را به ما می‌دهد؟

۶- مناسب‌ترین روش طبقه‌بندی تصویر حاصل کدام است؟

۷- نقشه‌های حاصل از روش‌های طیف‌سنجی و سنجش از دور به چه میزان با یکدیگر مطابقت دارند؟

## ۷-۱- ضرورت انجام پژوهش

معدن‌کاری در منطقه سرچشمه سبب افزایش غلظت عناصر سمی در محیط اطراف آن (سنگ، خاک، رسوب و آب) شده است. پتانسیل بالای رهاسازی، انحلال و دسترس‌پذیری زیستی از جمله

---

<sup>۱</sup> Feature

مهمترین مشکلات مرتبط با عناصر ذکر شده می‌باشد. از این رو پایش کمی و کیفی مستمر و دقیق مناطق منشأ عناصر سمی - به خصوص دمپ‌های باطله- به منظور کنترل خطرات ناشی از آن بسیار حائز اهمیت است. با توجه به هزینه‌های بالای عملیات نمونه‌برداری و آنالیزهای شیمیایی، استفاده از روش جایگزین به منظور بررسی وضعیت کلی خاک از لحاظ آلودگی عناصر سمی ضروری می‌نماید. روش مذکور باید کم هزینه بوده و بتوان آن را به راحتی در بازه زمانی دلخواه انجام داده و همچنین محدوده وسیعی را با استفاده از آن پوشش داد. طیف‌سنجی و سنجش از دور جایگزین‌های مناسبی برای این منظور به نظر می‌رسند. با استفاده از طیف‌سنجی آزمایشگاهی می‌توان وضعیت طیفی نمونه‌های برداشته شده از روی زمین را بررسی و بین غلظت عناصر سمی و طیف نمونه‌های حاوی این آلودگی‌ها با استفاده از روش‌های رگرسیونی ارتباط برقرار کرد و در نهایت با اطلاعات طیفی حاصل و استفاده از تصاویر ماهواره‌ای، الگوی توزیع پیوسته عناصر را در محدوده‌ای وسیع به دست آورد. با توجه به کمبود تصاویر فراطیفی هوایی در ایران، باید همزمان از تصاویر با قدرت تفکیک طیفی و مکانی بالا استفاده کرد تا هم به خوبی تغییرات طیفی ناشی از آلودگی را تشخیص داده و هم با تفکیک مکانی بالای تصویر مورد استفاده، دقت مکانی را در نقشه توزیع پراکندگی افزایش داد.

### ۱-۸- اهداف و فرضیه‌های پژوهش

بر اساس مرور منابع صورت گرفته، تاکنون هیچ‌گونه مطالعه‌ای در محیط‌های ناهمگن به منظور بررسی قابلیت طیف‌سنجی در تعیین غلظت و گونه‌پذیری عناصر سمی گزارش نشده است. همچنین به طور کلی این اولین تحقیق صورت گرفته بر روی دمپ باطله معادن سولفید فلزی به منظور پیش‌بینی غلظت عناصر سمی با کمک طیف‌سنجی و سنجش از دور می‌باشد. غلظت‌های پایین‌تر از  $4000 \text{ mg.kg}^{-1}$  عناصر سمی در محدوده مرئی، فرو سرخ نزدیک و فرو سرخ طول موج کوتاه از طیف الکترومغناطیس، ویژگی طیفی خاصی از خود بروز نمی‌دهند. با این حال، در این مطالعه و در بخش

طیف‌سنجی، از خصوصیات طیفی برخی از تشکیل دهنده‌های خاک که این فلزات را به خود جذب می‌نمایند برای تشخیص غیر مستقیم و تولید نقشه‌های پراکندگی آن‌ها استفاده می‌گردد. این کار از طریق تشخیص رابطه بین ویژگی‌های طیفی اجزای تشکیل دهنده خاک و عناصر سمی موجود در آن، توسعه مدل‌های رگرسیونی و در نهایت پیش‌بینی غلظت با کمک مدل‌های مذکور است. در ادامه، نقشه‌های توزیع پراکندگی عناصر با کمک مقادیر پیش‌بینی شده ترسیم و با نقشه‌های حاصل از میان‌یابی مقادیر اندازه‌گیری شده، مقایسه خواهد گردید. همچنین برای اولین بار توانایی طیف‌سنجی در تشخیص گونه‌پذیری (تعیین فازهایی که عناصر سمی را به خود جذب می‌نمایند) مورد بررسی قرار خواهد گرفت.

در بخش سنجش از دور، با اعمال بهترین مدل‌های به دست آمده برای هر عنصر در بخش طیف‌سنجی به طیف‌های حاصل از تصاویر چند طیفی و فراطیفی، نقشه‌های توزیع پراکندگی عناصر مختلف به دست خواهد آمد. این کار همچنین از طریق مطالعه توزیع کانی‌های مختلف جذب کننده این عناصر در دمپ باطله - با کمک تصاویر چند طیفی و فراطیفی مناسب - انجام خواهد گرفت. اجرای موفقیت آمیز این مطالعه سبب کاهش چشمگیر در هزینه‌های نمونه‌برداری و آنالیزهای شیمیایی مربوط به پایش عناصر سمی در خاک می‌گردد. با توجه به موارد ذکر شده اهداف زیر برای این پژوهش متصور است:

۱- بررسی امکان مطالعه ارتباط بین عناصر سمی با یکدیگر و با اجزای طیفی خاک از طریق مطالعات ژئوشیمیایی و طیف‌سنجی

۲- مشخص نمودن کانی‌ها و فازهای جاذب/کنترل کننده عناصر سمی با کمک ترکیب مطالعات ژئوشیمی و طیف‌سنجی

۳- توسعه مدل‌های مناسب به منظور پیش‌بینی غلظت عناصر موجود در نمونه خاک با استفاده از خصوصیات طیفی آن

- ۴- ایجاد (و یا تکمیل) کتابخانه طیفی منطقه مورد مطالعه با استفاده از نتایج طیفسنجی به منظور استفاده در طیفسنجی میدانی و سنجش از دور
- ۵- استفاده از تصاویر ماهواره‌ای منطبق با ویژگی‌های طیفی مطالعه شده و اعمال نتایج حاصل از طیفسنجی و طبقه‌بندی تصاویر
- ۶- تهیه نقشه توزیع غلظت عناصر سمی با استفاده از تصاویر طیفی/ فرا طیفی  
فرضیه‌هایی که این تحقیق بر اساس آن‌ها شکل گرفته است عبارتند از:
- ۱- دمپ باطله مورد مطالعه حاوی مقادیری آلودگی عناصر سمی است.
  - ۲- غلظت عناصر سمی در حدی است که سبب ایجاد مشخصه طیفی می‌گردد و یا در غیر این صورت برخی اجزای خاک که دارای ویژگی‌های طیفی هستند این عناصر را جذب نموده و از این طریق می‌توان به پیش‌بینی غلظت عناصر سمی پرداخت.
  - ۳- امکان استخراج ویژگی‌های طیفی اجزای مذکور و بررسی آن‌ها وجود دارد.
  - ۴- بین غلظت عناصر سمی موجود در خاک و خصوصیات طیفی استخراج شده ارتباط وجود دارد.

## ۹-۱- سازماندهی رساله

در فصل اول کلیاتی راجع به آلودگی‌های مرتبط با فعالیت‌های معدنی، اثرات مخرب و زیانبار این آلودگی‌ها بر محیط زیست و سلامتی جانداران و لزوم توجه به آن‌ها بیان گردید. مختصری در خصوص روش‌های قدیمی بررسی غلظت عناصر سمی در خاک و لزوم استفاده از روش‌های جایگزین به دلیل معایب روش‌های سنتی از دیگر مباحث مطرح شده در این فصل بود. در ادامه، طیفسنجی آزمایشگاهی (طیفسنجی) و تصویری (سنجش از دور) به طور مختصر معرفی و هدف اصلی و نوآوری این مطالعه که به کمک این روش‌ها انجام خواهد شد، تبیین گردید. در ادامه، برخی مطالعاتی که با استفاده از روش‌های طیفسنجی و سنجش از دور به منظور پایش و ترسیم آلودگی‌های مختلف

معدنی صورت گرفته، مرور شد. با توجه به هدف رساله در بررسی عناصر سمی موجود در خاک مناطق معدنی و تأثیری که زهاب اسیدی معدن در انتقال این عناصر دارد، مرور مطالعات بر روی عناصر سمی و زهاب اسیدی معدن متمرکز گردید. تعریف مسأله و سؤالات اصلی، ضرورت انجام پژوهش، اهداف و فرضیه‌های پژوهش و در نهایت سازماندهی رساله از دیگر مطالب مطرح شده در ادامه فصل اول است. در فصل دوم به توصیف منطقه مورد مطالعه از لحاظ موقعیت، اقلیم، زمین‌شناسی، کانی‌زایی و دگرسانی پرداخته شده است. سپس مطالعات زیست محیطی که با محوریت تأثیر معدن‌کاری در منطقه سرچشمه صورت گرفته، به اختصار مرور خواهند شد. در فصل سوم روش انجام کار که شامل سه مرحله اصلی ژئوشیمی، طیف‌سنجی آزمایشگاهی و طیف‌سنجی تصویری (سنجش از دور) است، به تفصیل شرح داده خواهد شد. فصل چهارم به نتایج حاصل از مراحل سه‌گانه ذکر شده در فصل سوم و بحث پیرامون این نتایج اختصاص یافته است. نتیجه‌گیری و پیشنهادهایی برای کارهای تحقیقاتی آینده در قالب فصل پنجم این رساله ارائه می‌گردد. نمودارها، تصاویر و سایر مطالب مرتبط با پژوهش که به لحاظ محدودیت در صفحات، در متن اصلی گنجانده نشده نیز در فصل ششم به صورت پیوست آمده است.



فصل دوم

## **ویژگی‌های عمومی زمین**

### **شناسی و معدنی منطقه سرچشمه**

## ۲-۱- مقدمه

معدن مس سرچشمه، به عنوان بزرگ‌ترین معدن ایران، بزرگ‌ترین معدن روباز خاورمیانه و یکی از بزرگ‌ترین معادن روباز مس دنیا، در ۱۶۰ کیلومتری جنوب غربی کرمان قرار گرفته است. ذخیره زمین‌شناسی معدن بالغ بر یک میلیارد و دویست میلیون تن سنگ سولفوری با عیار متوسط ۰/۷ درصد برآورد می‌گردد. کانسار مس سرچشمه از نوع پورفیری است و بر روی کمر بند جهانی مس قرار داشته و پهنه گسترش آن از جنوب شرق تا شمال غرب به صورت یک محدوده بیضوی با ابعاد ۱۲۰۰×۲۳۰۰ متر و ژرفای ۱۶۱۲ متر است. در حال حاضر مجتمع مس سرچشمه اولین تولیدکننده مس در ایران است که تحت پوشش شرکت ملی صنایع مس ایران قرار دارد. بهره‌برداری از معدن از سال ۱۳۸۰ براساس طرح توسعه‌ی معدن که توسط کارشناسان ایرانی تدوین شده، صورت می‌گیرد. میزان کانسنگ خروجی روزانه از جبهه‌های مختلف معدن که به روش روباز استخراج می‌شود، ۴۱۰۰۰ تن و سالیانه حدود ۲۲ میلیون تن است و پس از انتقال به مجتمع صنعتی مس سرچشمه و انجام عملیات فرآوری، مس کنستانت‌تره استحصال می‌گردد. بخش‌های مختلف این مجتمع عبارتند از: ۱- کارخانه‌ی تغلیظ، ۲- کارخانه‌ی ذوب، ۳- پالایشگاه و لیچینگ و ۴- کارخانجات ریخته‌گری پیوسته و نیمه پیوسته. محصول این بخش‌ها به ترتیب شامل سنگ سولفیدی، کنستانت‌تره مس و مولیبدن، مس بلیستر و آند، مس کاتدی و لجن‌های حاوی طلا و نقره و عناصر ارزشمند دیگر و همچنین اسلب، بیلت و مفتول است.

فعالیت حدوداً چهار ساله معدن سرچشمه منجر به تولید بیش از ۳۰۰ میلیون تن مواد باطله شده است. این باطله‌ها که متشکل از سنگ‌های روباره کانسار و مناطق دگرسازی هستند، از منابع اصلی تولید زهاب اسیدی معدن و مشکلات مرتبط به آن هستند. مطالعه و بررسی دمپ‌های معدن مس سرچشمه اهمیت بالایی از دیدگاه محیط زیست داشته و بنابراین همواره از موضوعات مورد علاقه محققان بوده است. در این فصل، موقعیت و اقلیم منطقه سرچشمه به همراه زمین‌شناسی قوس ماگمایی سنوزوئیک کرمان و منطقه مورد مطالعه بیان خواهد شد. پس از آن، به مشخصات زون‌های

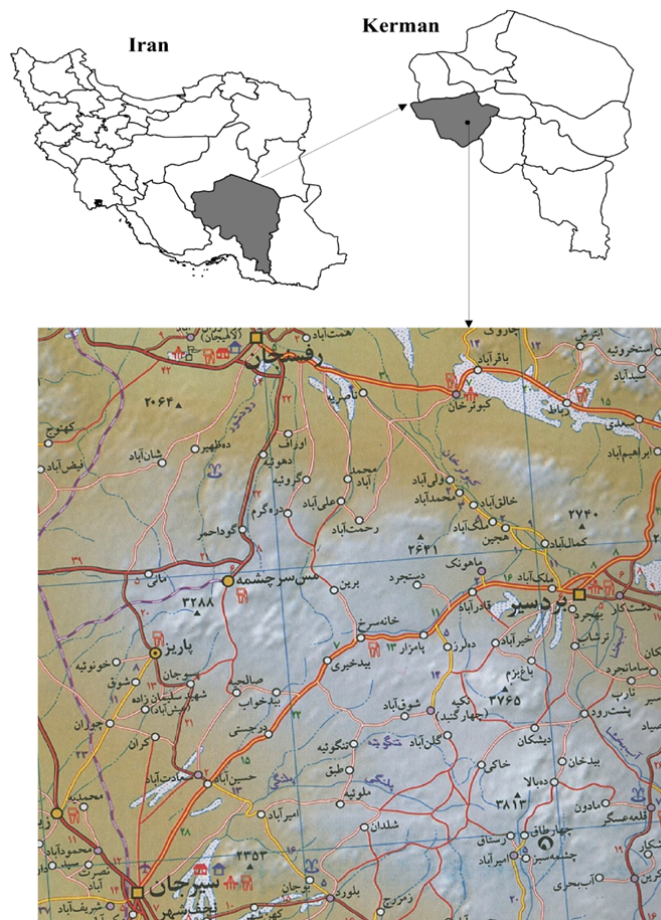
دگرسانی به همراه وضعیت کانی‌زایی سرچشمه اشاره می‌شود. سپس مشکلات زیست محیطی ناشی از معدن کاری - با تمرکز بر دمپ‌های باطله اطراف معدن - بررسی خواهد شد. در نهایت مروری مختصر بر پیشینه فعالیت‌های معدنی و مطالعات صورت گرفته در معدن مس سرچشمه از دیگر مطالب ارائه شده در این فصل خواهند بود.

## ۲-۲- موقعیت و اقلیم منطقه سرچشمه

سرچشمه در فاصله ۱۶۰ کیلومتری جنوب غربی کرمان، ۶۵ کیلومتری جنوب غربی رفسنجان و ۳۰ کیلومتری شمال پاریز قرار گرفته است (شکل ۱-۲). شهرک مذکور از طریق جاده آسفالت به رفسنجان و سیرجان مرتبط بوده و علاوه بر آن از طریق شبکه سراسری راه آهن به بندرعباس که در فاصله ۴۳۷ کیلومتری آن قرار دارد نیز وصل می‌باشد.

طول و عرض جغرافیایی معدن به ترتیب ۵۵ درجه و ۵۳ دقیقه شرقی و ۲۹ درجه و ۵۸ دقیقه شمالی است. ارتفاع متوسط منطقه از سطح دریا ۲۶۲۰ متر و بیشینه ارتفاع آن ۳۲۸۰ متر می‌باشد. زمستان‌های سرد و برف‌گیر و بادخیز با تابستان‌های نسبتاً گرم حکایت از تنوع آب و هوایی منطقه دارد. درجه حرارت سالیانه در سرچشمه از ۱۵ - تا ۳۵ + درجه سانتی‌گراد در نوسان است. متوسط میزان بارندگی در ارتفاعات حدود ۵۵۰ میلی‌متر و در محدوده معدن حدود ۴۵۰ میلی‌متر در سال گزارش شده است. بادخیزی منطقه نسبتاً شدید و بادهای متداول در زمستان در جهت جنوب، جنوب غرب و در تابستان در جهت شمال - شمال شرق می‌وزند. سرعت باد در این ناحیه گاهی به حدود ۱۰۰ کیلومتر در ساعت می‌رسد.

با توجه به اقلیم حاکم در منطقه (سرد و خشک)، بوته‌زارها و گیاهان کویری و مقاوم به شوری مانند قیچ، تاغ، اشنان، اسکنبیل و درخت گز، پوشش گیاهی غالب مناطق پست و دشت‌ها را تشکیل می‌دهد. این در حالیست که جنگل‌های تنک پسته وحشی (بنه) و بادام وحشی در نقاط مرتفع منطقه یعنی منطقه کوهستانی (اقلیم نیمه خشک سرد) پوشش گیاهی غالب هستند (خراسانی پور، ۱۳۹۰).



شکل ۱-۲- موقعیت معدن مس سرچشمه و راه‌های ارتباطی

## ۲-۳- زمین شناسی قوس ماگمایی سنوزوئیک کرمان و منطقه مورد مطالعه

تمامی نهشته‌های مس پورفیری ایران در کمربند ماگمایی سنوزوئیک ارومیه-دختر رخ داده‌اند. به طور خاص تراکم این نهشته‌ها در بخش جنوب شرقی این کمربند که قوس ماگمایی سنوزوئیک کرمان<sup>۱</sup> (KCMA) نامیده می‌شود (Shafiei *et al.*, 2009)، بیشتر است. KCMA در مرز غربی بلوک ایران مرکزی به همراه سنگ‌های نفوذی کالک آلکان (استوک‌ها) در کمربند ماگمایی ارومیه-دختر قرار گرفته است (Hezarkhani, 2006) (شکل ۲-۲). این کمربند که بازتاب دهنده فرورانش و برخورد پلیت عربی-آفریقایی با اوراسیا است، اولین بار توسط دویی و همکاران، (Dewey *et al.*, 1973)، به

<sup>1</sup> Kerman Cenozoic Magmatic Arc

عنوان سیستم قوسی نوع آند<sup>۱</sup> درون کمربند کوهزایی آلپ-همیالیا شناخته شد. بسته شدن اقیانوس نئوتتیس و شرایط تکتونیکی حاصل از برخورد در طول ترشیاری، سبب ایجاد محیط متالوژنی شدیداً بارور با نهشته‌های پورفیری مس متعدد در کمربند ماگمایی ارومیه-دختر گردیده است (Asadi *et al.*, 2014). فعالیت‌های ماگمایی تکتونیکی و کانی‌زایی مس پورفیری در سیستم ماگمایی ارومیه-دختر مربوط به ۳ پنجره زمانی می‌باشد (McInnes *et al.*, 2005; Richards *et al.*, 2006; Ahmadian *et al.*, 2009; Richards *et al.*, 2012): (۱) ائوسن-الیگوسن، (۲) اوایل میوسن، (۳) اواسط-انتهای میوسن. با این حال، اکثر محققین معتقدند که کانی‌زایی اصلی مس پورفیری در میوسن اتفاق افتاده است (McInnes *et al.*, 2005; Shafiei *et al.*, 2009; Richards *et al.*, 2012). KCMP در حدود ۴۵۰ کیلومتر طول و ۶۰ تا ۸۰ کیلومتر پهنا داشته و یک نهشته بسیار بزرگ (سرچشمه با ۱۲۰۰ میلیون تن مس ۰/۰۷٪ و مولیبدنیم ۰/۰۳٪)، یک نهشته بزرگ (میدوک با ۱۷۰ میلیون تن مس ۰/۰۸۶٪ و مولیبدنیم ۰/۰۰۷٪، طلای ۸۲ppb و نقره ۱/۸ppm) و حداقل سه نهشته با اندازه متوسط به اضافه تعداد زیادی توده‌های پورفیری دارد (Shafiei *et al.*, 2009). بزرگترین توده پورفیری مس شناخته شده در KCMA از لحاظ ژنز با گرانیئوئیدهای اواسط تا اواخر میوسن-پلیوسن با نسبت Sr/Y بالا همراه‌اند. در ظاهر این گرانیئوئیدها نتیجه ذوب بخشی سنگ‌های مافیک در زمان پس از فرورانش و/یا پس از تصادم هستند.

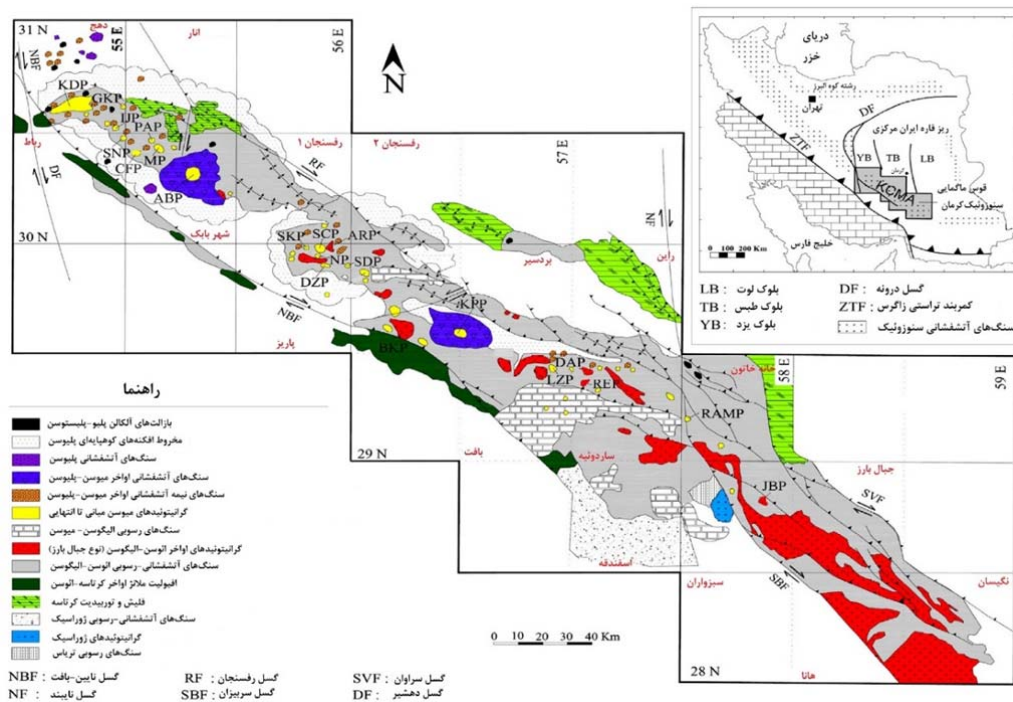
سه توالی آتشفشانی پی در پی در KCMA شناخته شده است (Dimitrijević, 1973; Hassanzadeh, 1994): (۱) مجموعه بهراسمان با سن اوایل ائوسن متشکل از پیروکلاستیک‌های اسیدی، توفها و برش‌های ولکانیکی و جریان‌های گدازه‌ای تراکی بازالتی تا تراکی آندزیتی (ضخامت ۵/۵km)، (۲) مجموعه رازک با سن ائوسن میانی-انتهایی (Hassanzadeh, 1994) با ترکیبی از توالی‌های ولکانوگرانیت‌های بازالتی-ریولیتی (ضخامت ۷/۵km) و (۳) مجموعه هزار

---

<sup>1</sup> Andes

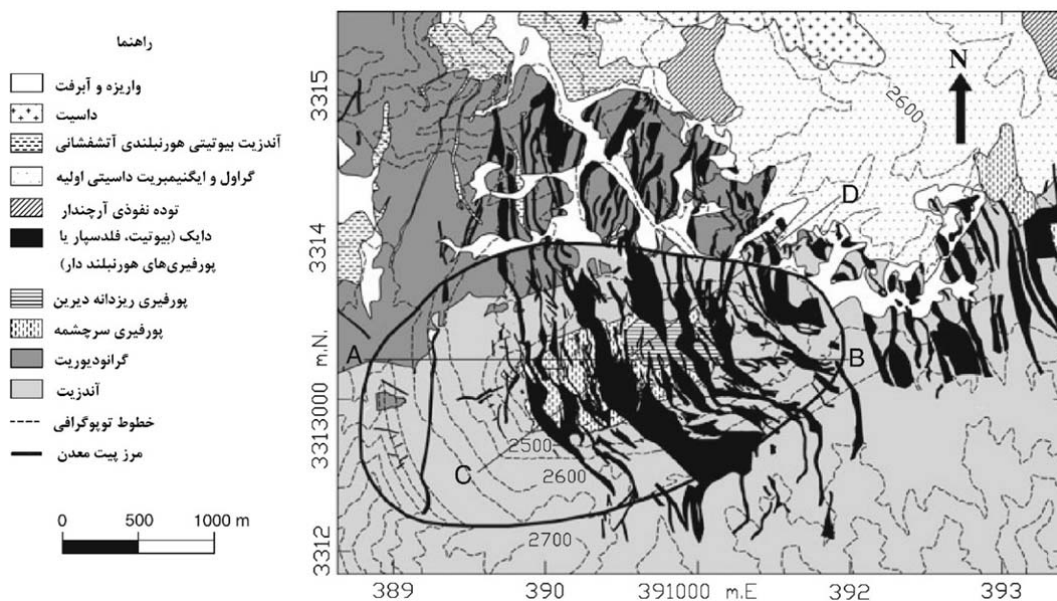
(Hassanzadeh, 1994) با سن الیگوسن که عمدتاً از تراکی آندزیت و تراکی بازالت تشکیل شده است (ضخامت ۱/۳km). ماگماتیزم بین الیگوسن میانی-پایانی تا اواسط میوسن متوقف شده است. ولکانوگراویت‌های ائوسن-الیگوسن و سنگ‌های نفوذی همراه آن با لایه‌های سرخ و سنگ‌های آهکی مربوط به اواخر الیگوسن-میوسن پوشانده شده‌اند (Dimitrijević, 1973).

جوان‌ترین سنگ‌های نیمه آتشفشانی و آتشفشانی در KCMA مربوط به اواخر میوسن-پلیوسن بوده و از گنبد‌های اسیدی و گدازه‌های بازالتی-فوئیدی تشکیل یافته‌اند. پورفیری‌ها در منطقه KCMA در طول ائوسن-الیگوسن و میوسن جایگیر شده‌اند (Dimitrijević, 1973).



شکل ۲-۲- نقشه زمین‌شناسی قوس ماگمایی سنوزونیک کرمان و موقعیت نهشته‌های اصلی مس پورفیری در منطقه (با تغییرات (Asadi et al., 2014)). کلمات اختصاری مورد استفاده: پورفیری سرچشمه (SCP)، پورفیری سرکوه (SKP)، پورفیری آبدار (ABP)، پورفیری دره آلو (DAP)، پورفیری دره زار (DZP)، پورفیری چاه فیروزه (CFP)، پورفیری میدوک (MP)، پورفیری پرکام (PAP)، پورفیری جبال بارز (JBP)، پورفیری ریگان (REP)، پورفیری آرچاندور (ARP)، پورفیری سریدون (SDP). گسل‌ها: گسل دهشیر (DF)، گسل رفسنجان (RF)، گسل ناین-بافت (NBF)، گسل سربیزان (SBF)، گسل نایبند (NF)، گسل سروستان (SVF)، بلوک لوت (LB)، بلوک طبس (TB)

منطقه معدنی سرچشمه، در نقشه زمین شناسی ۱:۱۰۰۰۰۰۰ رفسنجان قرار دارد. شکل ۲-۳ نقشه زمین شناسی محدوده را با جزئیات بیشتر نمایش می‌دهد. قدیمی‌ترین توالی‌های اطراف سرچشمه یک مجموعه آتشفشانی-رسوبی-آذرآواری مربوط به ائوسن می‌باشد که از تراکی بازالت، آندزیت و تراکی آندزیت، بازالت آندزیتی، داسیت، توف، ایگنیمبریت و ماسه سنگ توفی تشکیل شده است. توده‌های مربوط به الیگومیوسن به صورت باتولیت، استوک و دایک در این مجموعه آتشفشانی-رسوبی-آذرآواری نفوذ کرده‌اند و کانسار پورفیری سرچشمه را به صورت استوک و دایک پورفیری تشکیل داده‌اند. مجموعه سرچشمه و توده‌های نفوذی توسط سنگ‌های آتشفشانی مربوط به اواخر ترشیاری تا کواترنری با ترکیب متغیر تراکیت تا داسیت پوشانده شده‌اند. استوک‌ها و دایک‌های کانی‌سازی شده از باتولیت اصلی منطقه جوان‌تر هستند (Waterman and Hamilton, 1975). آزمایش‌های پتاسیم-آرگون (K/Ar) و روبیدیوم-استرانسیم (Rb/Sr)، به ترتیب سنین  $12/5 \pm 0/5$  و  $12/2 \pm 1/2$  میلیون سال (اواسط میوسن) را برای گرانودیوریت کانی‌سازی شده در نهشته سرچشمه می‌دهند. بومری و همکاران معتقدند که استوک‌های گرانیتوئیدی کانی‌سازی شده شبیه آداکیت هستند و با ذوب هیدراته پوسته قوسی آمفیبولیتی حاوی گارنت، در رژیم تکتونیکی فشارشی در طول نئوژن ایجاد شده‌اند (Boomeri et al., 2010).



شکل ۲-۳- نقشه زمین شناسی منطقه سرچشمه (برگرفته از (Parizi and Samani, 2013))

## ۲-۴- دگرسانی‌های اطراف محدوده معدنی مس سرچشمه

در کانسارهای مختلف مس پورفیری، عناصر سمی دارای ارتباط ژئوشیمیایی با مناطق دگرسانی هستند و این موضوع اهمیت مطالعه دگرسانی‌های اطراف محدوده را دو چندان می‌نماید (Beus and Grigorian, 1977).

بخش اعظم روباره‌های انتقال یافته به دمپ‌های باطله معدن را سنگ‌های دگرسان شده تشکیل می‌دهند. از آن جا که مهمترین عامل تولید زهاب اسیدی وجود کانی پیریت است، از دیدگاه محیط زیست، مناطق دگرسانی که محتوای پیریت بالا دارند در تولید زهاب اسیدی بسیار حائز اهمیت هستند. دگرسانی‌های هیدروترمال در اطراف پورفیری‌های سرچشمه به صورت زون‌های متمرکز دیده می‌شوند (Waterman and Hamilton, 1975). این زون‌ها از مرکز به حاشیه به ترتیب عبارتند از: پتاسیک، بیوتیتی، فلیک، آرژیلیتی و پروپیلیتی (شکل ۲-۴). الگوی مذکور بسیار به الگوی معمولی دگرسانی‌های اطراف سایر نهشته‌های پورفیری مس مشابهت دارد (Lowell and Guilbert, 1970). دگرسانی پتاسیک نقش چندانی در تولید زهاب اسیدی ندارد اما سایر دگرسانی‌ها به دلیل حضور پیریت در ترکیبشان در تولید زهاب اسیدی نقش دارند (اورندی، ۱۳۸۵؛ دوراندیش، ۱۳۸۱).



## ۲-۴-۱- دگرسانی پتاسیک

دگرسانی پتاسیک به سهولت در سطح معدن روباز مشاهده نمی‌شود. بر اساس نمونه‌های برداشت شده از مغزه‌های حفاری، زون مذکور در اعماق بیشتر پورفیری سرچشمه و در نفوذی‌هایی که تحت تأثیر دگرسانی‌های آرژیلیتی و فیلیک قرار نگرفته‌اند، رخ داده است. ترکیب کانی‌شناسی فراگیر در زون پتاسیک عبارتست از فلدسپات پتاسیم، پلاژیوکلازها، بیوتیت، هورنبلند، کوارتز، سرسیت، انهدیریت، مگنتیت، روتیل، پیریت، کالکوپیریت و مولیبدنیمیت. ترکیبات کانی‌شناسی نشان می‌دهد که دگرسانی پتاسیک در ابتدا گسترده‌تر بوده است ولی در مراحل پس از کانی‌زایی توسط دگرسانی فیلیک پوشانده شده است.

## ۲-۴-۲- دگرسانی بیوتیتی

سنگ‌های موجود در زون دگرسانی بیوتیتی عمدتاً آندزیت‌های ائوسن هستند که به بلورهای نازک و کوچک قهوه‌ای رنگ بیوتیت دگرسان و یا دگرگون شده‌اند. سنگ‌های بیوتیتی تحت تأثیر فعالیت‌های سوپرژن محلی نیز قرار گرفته‌اند. در زون دگرسانی مذکور، کانی‌های کوچک بیوتیت، سرسیت و رس جایگزین کانی‌های اصلی سنگ‌ها شده‌اند.

## ۲-۴-۳- دگرسانی فیلیک

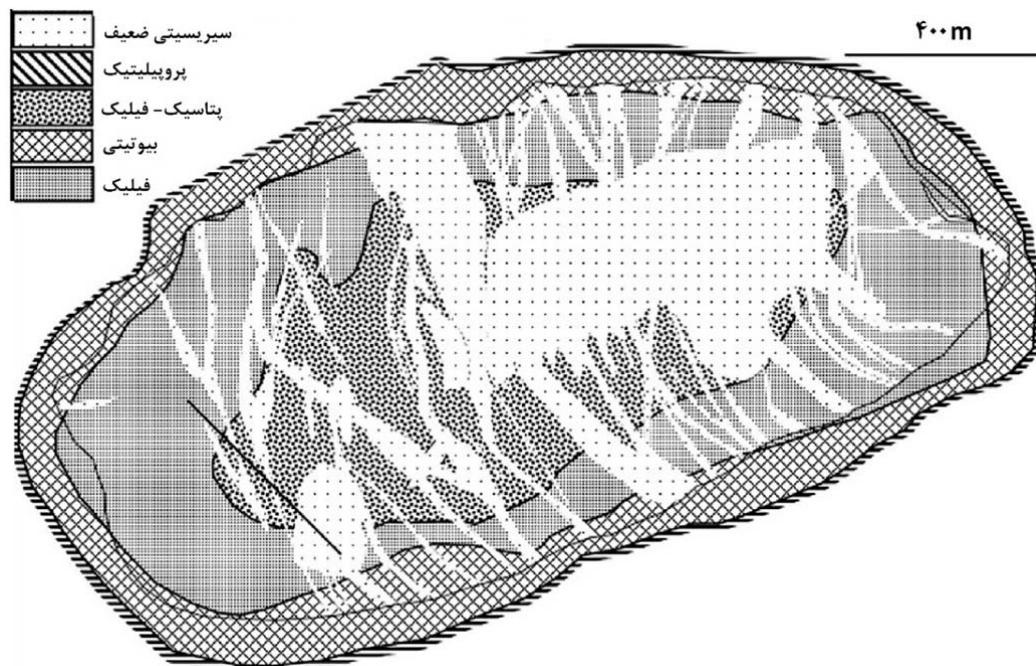
دگرسانی فیلیک به صورت گسترده‌ای در پیت روباز کنونی سرچشمه همراه با کانه‌های با غلظت بالا مشاهده می‌گردد. کانی‌های متداول آن عبارتند از سرسیت، کوارتز، فلدسپات پتاسیم، کلریت، پیریت، کالکوزیت و دیژنیت، کالکوپیریت و مگنتیت. آن‌ها به صورت رگه‌ها، شبه رگه‌ها و زون‌های جایگزینی گسترده در محدوده حاضر هستند. بیوتیت قهوه‌ای تا قهوه‌ای کمرنگ با ابعاد (۰/۱-۱ mm) در قسمت‌های عمیق این زون دیده می‌شود.

## ۲-۴-۴- دگرسانی پروپیلیتی

دگرسانی پروپیلیتی به صورت یک زون بیرونی سبز رنگ مشاهده می‌شود و دارای کانی‌های شاخصی همچون کلریت، اپیدوت، آلبیت، سرسیت، کلسیت، کوارتز و کانی‌های رسی که به صورت محلی جایگزین بیوتیت، هورنبلند و پلاژیوکلاز شده‌اند، می‌باشد.

## ۲-۴-۵- دگرسانی آرژیلیتی

دگرسانی آرژیلیتی با رگه‌های کوچکی که در میان سایر زون‌های دگرسانی در کنسار مس سرچشمه پراکنده شده‌اند، شناخته می‌شود. فلدسپات‌های باقیمانده به همراه کانی‌های رسی (کائولن، ایلیت، مونت موریلونیت)، کوارتز و هیدروکسید آهن حضور دارند. بیوتیت در این زون غایب بوده، چرا که به طور کامل به کانی‌های رسی دگرسان شده است.



شکل ۲-۴- نقشه دگرسانی نهشته مس سرچشمه (با تغییرات (Boomeri et al., 2010))

## ۲-۵- کانی‌زایی

منطقه کانی‌سازی شده در سرچشمه به سه زون تقسیم شده است: سولفیدهای هیپوژن، سولفیدهای سوپرژن و اکسیدهای سوپرژن. کانی‌های سولفیدی هیپوژن معمولاً به شکل بلب‌ها<sup>۱</sup> و رگه‌های پراکنده بوده و از پیریت، کالکوپیریت± مولیبدینیمیت و به ندرت پیروتیت، کوبانیت، انارژیت و بورنیت تشکیل شده است. بر اساس گزارش هزارخانی (Hezarkhani, 2006)، چهار نوع رگه متفاوت در منطقه وجود دارد: (۱) کوارتز+ مولیبدینیمیت+ انهیدریت± فلدسپات پتاسیم به همراه پیریت پراکنده، کالکوپیریت و بورنیت. (۲) کوارتز+ کالکوپیریت+ پیریت± مولیبدینیمیت. (۳) کوارتز+ پیریت+ کلسیت± انهیدریت± کالکوپیریت± ژیپس± مولیبدینیمیت و (۴) کوارتز± کلسیت± ژیپس± پیریت. کانی‌زایی با نهشته شدن پیریت آغاز گردیده و تجمیع پیریت، کالکوپیریت و مولیبدینیمیت در مرحله تشکیل زون‌های فیلیک و پتاسیک ادامه یافته است. کانه اصلی در مرحله هیپوژن، کالکوپیریت است. همچنین مولیبدینیمیت به صورت محلی در طول بعضی از رگه‌های کوارتز رخ می‌دهد و به زون‌های پتاسیک و فیلیک محدود می‌شود.

زون سولفیدی سوپرژن با حضور کالکوزیت و دیژنیت که جایگزین کالکوپیریت شده‌اند و باقیمانده‌های کالکوپیریت در بسیاری نمونه‌ها مشخص می‌گردد. پیریت موجود در این زون نیز شامل دانه‌های ریز سولفیدهای هیپوژن مانند کالکوپیریت، بورنیت، کوبانیت، پیروتیت، انارژیت و تنانتیت است. در این زون مولیبدینیمیت در طول رگه‌های کوارتز اتفاق می‌افتد. مقدار مس در زون سولفیدی سوپرژن عموماً دو برابر مقدار آن در زون کانی‌سازی هیپوژن است (Waterman and Hamilton, 1975). کانه‌های در معرض آب و هوا، تحت تأثیر فرآیندهای سوپرژن قرار گرفته و کانی‌های سولفیدی اصلی آن‌ها توسط هیدروکسیدهای آهن، اکسیدهای آهن، کربنات‌های مس و سیلیکات‌های مس

---

<sup>۱</sup> Bleb

جایگزین شده تا کلاhek شسته شده و زون اکسیدی را تشکیل دهند. زون اکسیدی که به طور محلی بر روی زون سوپرژن قرار می‌گیرد، قرمز رنگ است (Waterman and Hamilton, 1975).

## ۲-۶- تاریخچه فعالیت‌های معدنی

محدوده اطراف معدن مس سرچشمه از قدیم به دلیل جاری بودن آب‌های زنگاری رنگ و تشکیل رسوبات آبی‌رنگ - به نام سولفات مس که هم اکنون نیز در کف آبراهه‌های اطراف معدن قابل مشاهده هستند- در کف دره‌ها و جویبارها، مورد توجه بوده است. بر اساس شواهد موجود، قدیمی‌ترین فعالیت‌های معدن کاری در منطقه مربوط به سه هزار سال گذشته به صورت حفاری در مناطق با عیار بالای مس می‌باشد (شفیعی، ۱۳۷۹). کانسار سرچشمه برای اولین بار توسط مهندس انتظام که به دنبال سرب و روی بود، با کمک سرباره‌های مربوط به قرن‌های گذشته در سال ۱۳۰۷ شمسی کشف شد. سازمان زمین‌شناسی کشور در سال ۱۳۴۵، اولین کارهای اکتشافی و پی‌جویی را در منطقه انجام داد. اکتشافات تفصیلی با حفاری‌هایی به طول مجموع ۱۲۰۰۰ متر ادامه یافت و در نهایت عملیات معدن کاری از سال ۱۳۴۵ با صدور پروانه اکتشاف به نام شرکت سهامی معادن کرمان آغاز شد. در سال ۱۳۴۶ این شرکت به همراه یک شرکت مهندسی مشاور انگلیسی با نام سلکشن تراست<sup>۱</sup> به تهیه نقشه‌های زمین‌شناسی منطقه با مقیاس ۱:۵۰۰۰۰ و ۱:۱۰۰۰۰ و ۱:۲۵۰۰۰ پرداخته و یک شبکه حفاری ۲۰۰ متری بر روی نقشه ۱:۲۵۰۰ طراحی گردید (شفیعی، ۱۳۷۹). در سال ۱۳۴۹ و با انحلال مشارکت شرکت‌های ایرانی - انگلیسی، ادامه عملیات اکتشافی به شرکت سهامی معادن مس سرچشمه سپرده شد و این شرکت توانست تا سال ۱۳۵۴ عملیات حفاری عمقی ۱۰۰ متری قائم و ۵۰ متری زاویه‌دار را به انجام رساند. در سال ۱۳۵۵ شرکت آناکوندا<sup>۲</sup> طی مشارکت با شرکت ملی صنایع مس ایران - که جایگزین شرکت سهامی معادن مس سرچشمه شده بود- طرح ۲۰ ساله بهره‌برداری از معدن و طراحی کارخانه را آغاز نمود و تا پایان سال ۱۳۵۵ بیش از ۹۵ درصد عملیات

<sup>1</sup> Selection trust

<sup>2</sup> Anaconda

ساختمانی و نصب دستگاه‌ها به اتمام رسید (خراسانی‌پور، ۱۳۹۰). بعد از انقلاب و با پیگیری کارشناسان ایرانی، به ترتیب واحدهای معدن و تغلیظ (۱۳۵۹)، ذوب و ریخته‌گری (۱۳۶۱)، پالایشگاه (۱۳۶۲) و ریخته‌گری (۱۳۶۴) راه‌اندازی گردید (شیرآشینی، ۱۳۸۳). در حال حاضر، مجتمع مس سرچشمه تحت پوشش شرکت ملی صنایع مس ایران قرار دارد و اولین تولیدکننده‌ی مس در ایران است. میزان تولید آن ۱۲۰۰۰۰ تن در سال بوده که در طرح توسعه به ۲۰۰۰۰۰ تن افزایش یافته‌است. براساس این طرح ظرفیت استخراج روزانه از حدود ۴۰۰۰۰ تن به ۸۰۰۰۰ تن رسیده و عمر مفید معدن با این طرح از ۱۵ سال به ۲۷ سال افزایش یافته و حداقل تا سال ۱۴۰۳ شمسی ادامه خواهد یافت.

## ۲-۷- مشکلات زیست محیطی و دمپ‌های باطله

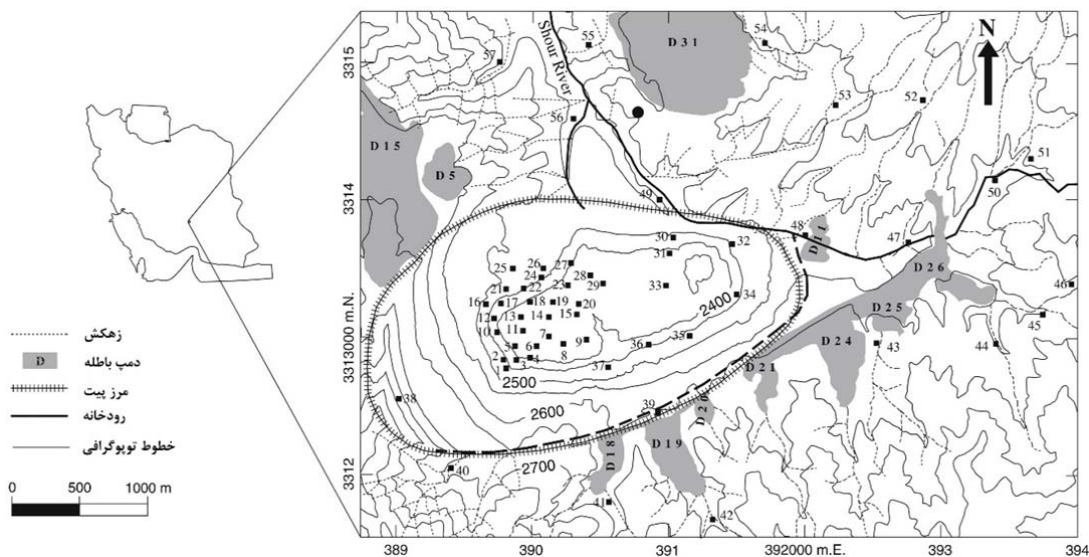
مهم‌ترین مشکلات زیست محیطی معادن مس پورفیری زهاب اسیدی و عناصر سمی مرتبط با آن است که به اکوسیستم اطراف آسیب می‌رساند. شدت و وسعت اثرات زیست‌محیطی در معادن مختلف به موقعیت محل و ملاحظات مهندسی صورت گرفته در طراحی معدن و دمپ‌های سنگ باطله بستگی دارد.

فرآیندهای انسانی (معدن‌کاری، کانه‌آرایی، ذوب و لیچینگ) و همچنین ماهیت کانه‌زایی و زمین‌شناختی طبیعی در منطقه سرچشمه سبب افزایش غلظت عناصر سمی در بخش‌های ابتدایی اکوسیستم مرتبط با این کانسار (سنگ، خاک، رسوب و آب) گردیده است. از جمله مهم‌ترین نگرانی‌های زیست محیطی در مورد فعالیت‌های انسانی در سرچشمه پتانسیل رهاسازی، انحلال و دسترس‌پذیری زیستی عناصر سمی برای موجودات زنده در معرض آلودگی می‌باشد (خراسانی‌پور، ۱۳۹۰).

مراحل مختلف کانه‌آرایی در سرچشمه سبب ایجاد باطله، مواد شیمیایی باقیمانده در ظروف، مواد جامد دور ریز، بخار آب، دی اکسید کربن، گرد و غبار و پساب می‌گردد (اسماعیل زاده، ۱۳۷۹). یکی دیگر از مهمترین عوامل انتشار آلاینده‌های زیست محیطی در سرچشمه، ذوب کانسنگ‌های سولفیدی است که با دو روش هیدرومتالورژی و تولید مات انجام می‌گیرد. گاز خروجی کوره‌های انعکاسی و مبدل، پس از عبور از واحدهای الکتروفیلتر و جداسازی گرد و غبار، توسط دو دودکش در ارتفاع ۱۸۴ متری در فضا پراکنده می‌شود. حجم گاز خروجی از واحد مبدل معادل ۱۶۳۰۰۰ متر مکعب در ساعت با میزان ۴/۸ درصد  $SO_2$  است. این در حالی است که دودکش کوره انعکاسی حدود ۱۳۶۰۰۰ متر مکعب در ساعت گاز را با میزان ۲/۶ درصد  $SO_2$  در اتمسفر پراکنده می‌کند (ابراهیمی و حکیمی، ۱۳۸۱).

خاک از طرفی بستر رشد موجودات زنده به ویژه گیاهان بوده و از طرف دیگر سدی مهم در جلوگیری از انتقال آلاینده‌ها به حساب می‌آید. به همین دلیل در بحث آلودگی‌های معدنی باید همواره مد نظر قرار گیرد. در مجموعه سرچشمه، پس از عملیات انفجار، سنگ و خاک‌هایی که باطله محسوب می‌شوند، توسط شاول، بارگیری و به وسیله کامیون‌های با قدرت حمل تناژ بالا در دره‌های اطراف پیت و در قالب ۳۱ دمپ باطله، انباشت می‌گردند. انتخاب مکان‌های انباشت با معیار کاهش مسافت انتقال باطله‌ها و جلوگیری از جریان آب‌های سطحی و سیلاب به داخل پیت معدن صورت گرفته است (اورندی، ۱۳۸۵). در شکل ۲-۵ موقعیت ۱۱ دمپ از ۳۱ دمپ سرچشمه مشخص شده است.

دمپ شماره ۱۵ که در قسمت غربی معدن قرار دارد بیشترین مقدار باطله را در خود جای داده است. دمپ‌های ۲۶ و ۱۱ در دره‌های شرقی پیت معدن و دمپ‌های ۳۰ و ۳۱ در سمت شمال آن قرار دارند. این در حالی است که دمپ‌های ۱۸، ۱۹، ۲۰، ۲۱ و ۲۴ دره‌های جنوبی و جنوب شرقی معدن را پر کرده‌اند (اورندی، ۱۳۸۵).



شکل ۲-۵- موقعیت برخی از دمپ‌های باطله معدن مس سرچشمه، با تغییرات (Parizi and Samani, 2013)

هر چند بیشتر دمپ‌های سرچشمه زهاب تولید نمی‌کنند، اما در برخی از آن‌ها از قبیل دمپ ۱۱، ۱۵، ۲۵، ۲۶ و ۳۱ در بیشتر مواقع سال جریان زهاب مشاهده می‌شود (Parizi and Samani, 2013) و این موضوع باعث پایین آمدن کیفیت آب‌های سطحی منطقه و تولید آلودگی شده است. وجود شواهدی در اطراف زهکش‌های خروجی مانند کانی‌های تبخیری فراوان (Khorasanipour and Aftabi, 2011) و همچنین جلبک‌های رشته‌ای که مخصوص زهاب‌هایی با غلظت عناصر سمی بالا هستند (اورندی، ۱۳۸۵)، نشان دهنده اسیدزا بودن این دمپ‌هاست. زهاب مذکور در رود شور به طول ۱۸ کیلومتر که از معدن شروع و تا سد رسوب گیر ادامه می‌یابد و اصلی‌ترین مسیر انتقال زهاب در منطقه سرچشمه است، تخلیه می‌گردد (Parizi and Samani, 2013). همان‌طور که قبلاً اشاره شد، زهاب اسیدی تولید شده، بر انتقال عناصر سمی در معدن سرچشمه، غلظت آن‌ها و همچنین پارامترهای کیفی آب در چشمه‌های منطقه تأثیر بالایی دارد.

## ۲-۸- مروری بر مطالعات زیست محیطی در سرچشمه

بخش عمده‌ای از مطالعات زیست محیطی صورت گرفته در سرچشمه تحت نظر واحد آب و محیط زیست در امور تحقیق و توسعه مجتمع مس سرچشمه صورت گرفته است. پروژه‌های تحقیقاتی متعددی مرتبط با زهاب اسیدی معدن، عناصر سمی و اثرات آن‌ها بر آب، خاک، رسوب و گیاهان محدوده سرچشمه تعریف شده است.

بررسی آلودگی آب رودخانه شور مجتمع مس (کمیزی، ۱۳۷۹)، مطالعه نقش هوازدگی در تولید زهاب اسیدی (دوراندیش، ۱۳۸۱)، مدل‌سازی انتقال آلاینده‌ها در سد رسوب‌گیر (عباسلو، ۱۳۸۲)، تعیین تأثیر دمپ‌های باطله بر تولید زهاب اسیدی (اورندی، ۱۳۸۵)، جذب بیولوژیک عناصر مس و منگنز از زهاب اسیدی معدن (خسروی، ۱۳۸۸)، ارزیابی میزان عناصر سمی موجود در رود شور با استفاده از هوش مصنوعی (Rooki *et al.*, 2011; Aryafar *et al.*, 2012) از جمله مهم‌ترین مطالعات صورت گرفته در بخش آب و رسوب است.

آلودگی خاک و گیاهان محدوده معدنی نیز موضوع جذابی برای محققین این حوزه بوده که از مهمترین پژوهش‌های صورت گرفته می‌توان به تعیین منشأ عناصر سنگین در رودخانه و خاک حوزه پایین دستی اراضی مجتمع مس سرچشمه (نعمت پور، ۱۳۸۶)، بررسی تأثیر معدن‌کاری در انحلال پذیری و پراکنش فلزات سنگین (صالحی، ۱۳۸۳)، تعیین الگوی ژئوشیمیایی عناصر سمی و اثرات زیست محیطی آن‌ها (خراسانی پور، ۱۳۸۶)، مطالعه میزان عناصر سمی در گیاهان اطراف ناحیه معدنی سرچشمه (قطبی راوندی، ۱۳۸۶؛ Ghaderian and Ravandi, 2012)، بررسی غنی‌شدگی خاک اطراف معدن مس سرچشمه از فلزات سنگین (Rastmanesh *et al.*, 2011) و تعیین گونه‌پذیری عناصر کمیاب در خاک و رسوبات اطراف مجتمع مس سرچشمه (خراسانی پور، ۱۳۹۰) اشاره کرد.

علاوه بر این، مطالعاتی نیز با هدف تفکیک شیمیایی عناصر سمی در محیط‌های مختلف معدن سرچشمه و با کمک روش‌های استخراج ۹ مرحله‌ای انجام شده است که از آن جمله می‌توان



پژوهش‌های صورت گرفته در محیط خاک و رسوبات (خراسانی پور، ۱۳۹۰)، روباره‌های کارخانه ذوب (اسماعیل زاده، ۱۳۹۱) و سد باطله (عباس نژاد، ۱۳۹۱) را نام برد.

طبق مطالب گفته شده، تاکنون مطالعات بر روی تفکیک شیمیایی و تعیین منشأ و رفتار عناصر سمی در محیط دمپ‌های باطله معدنی به عنوان یکی از منابع اصلی تولید آلودگی معدن مس سرچشمه، انگشت شمار بوده‌اند. علی زادگان (۱۳۸۹)، ویژگی‌های ژئوشیمیایی و کانی‌شناسی کپه‌های باطله از دیدگاه اقتصادی و زیست‌محیطی را بررسی نمود. همچنین یوسفی (۱۳۹۳)، گونه‌پذیری و رفتار عناصر سمی موجود در دمپ‌های باطله را مورد مطالعه قرار داد. طبق مرور انجام شده، تاکنون هیچ گونه مطالعه‌ای به منظور پیش‌بینی غلظت و همچنین تعیین گونه‌پذیری عناصر سمی موجود در خاک دمپ و همچنین خاک‌ها و رسوبات اطراف معدن مس سرچشمه و به طور کلی هیچکدام از معادن ایران با استفاده از طیف‌سنجی و سنجش از دور انجام نشده است. از این رو، تحقیق در این خصوص می‌تواند از اولویت‌های پژوهش‌های زیست محیطی در معدن مس سرچشمه و سایر معادن باشد.

## ۲-۹- جمع‌بندی

در ابتدای این فصل موقعیت جغرافیایی به همراه وضعیت اقلیمی منطقه سرچشمه که تأثیر مهمی در وضعیت ژئوشیمیایی، کانی‌شناسی، طیفی و دگرسانی باطله‌ها دارد، مورد بررسی قرار گرفت. بر این اساس و با توجه به نیمه بیابانی بودن منطقه و صاف و خالی از ابر بودن آسمان آن در اکثر مواقع سال، شرایط برای مطالعات طیف‌سنجی و سنجش از دور مهیا است. با توجه به این که کانسار سرچشمه در قوس ماگمایی سنوزوئیک کرمان قرار دارد، زمین‌شناسی قوس مذکور به همراه منطقه سرچشمه به تفصیل مورد بررسی قرار گرفت. سپس به دگرسانی‌های منطقه از قبیل پتاسیک، بیوتیتی، فیلیک، پروپیلیتی و آرژیلیتی اشاره گردید و با معرفی زون‌های سه گانه منطقه کانی‌سازی شده در سرچشمه

به کانی‌زایی آن پرداخته شد. در ادامه تاریخچه اکتشاف و استخراج کانسار مس سرچشمه به صورت اجمالی مرور گردید و به برخی مشکلات زیست‌محیطی مرتبط با عملیات معدن‌کاری ۴۰ ساله آن -با تمرکز بر روی دمپ‌های باطله- اشاره شد. در انتهای فصل، مطالعات زیست‌محیطی صورت گرفته در محدوده معدنی مس سرچشمه به اختصار مرور و بررسی گردید. در ادامه این رساله و در فصل سوم به روش تحقیق، مواد و تجهیزات و شرایط لازم پرداخته خواهد شد.

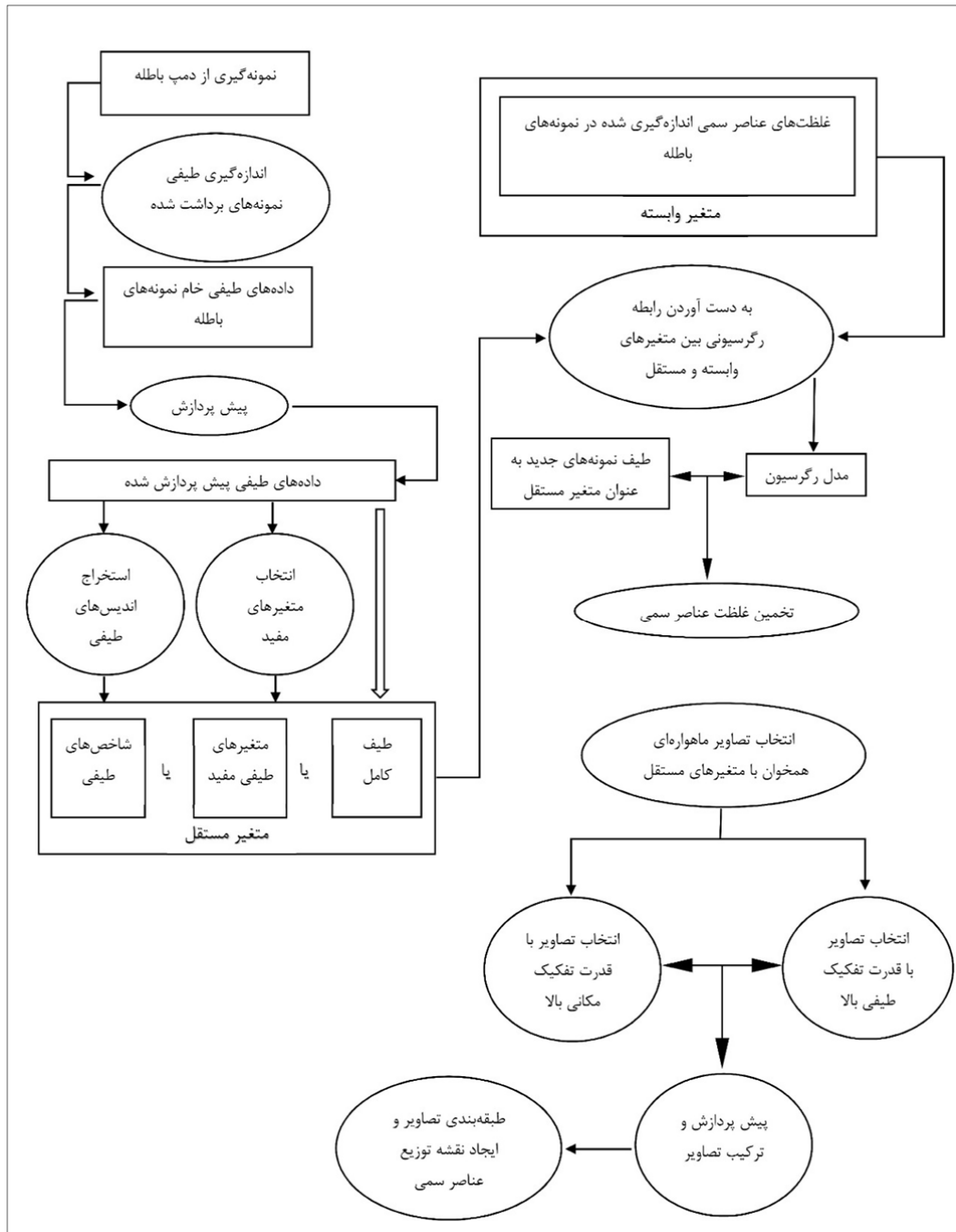
فصل سوم

---

# روش تحقیق

مهمترین قسمت یک کار پژوهشی جمع‌آوری داده‌ها و نحوه اجرای آن است؛ چرا که انجام صحیح آن تأثیری قابل توجه بر نتیجه کار دارد. همچنین تحلیل درست نتایج و ارزیابی نهایی آن‌ها نیز نیازمند رعایت برخی اصول اولیه در مرحله جمع‌آوری داده‌ها و روش‌شناسی پژوهش می‌باشد. مطالعات زیست محیطی نیز از این قاعده مستثنی نبوده و طراحی تحقیق و جمع‌آوری و تحلیل داده‌های مربوطه باید به گونه‌ای باشد که صحت کار تا حد امکان بالا رود.

در این فصل، روش انجام کار در سه بخش اصلی ژئوشیمی، طیف‌سنجی و سنجش از دور ارائه گردیده است. در بخش ژئوشیمی، به نمونه‌برداری از خاک دمپ باطله، زمان، مکان و روش آن پرداخته می‌شود. سپس به آماده‌سازی نمونه‌ها و اندازه‌گیری برخی خصوصیات فیزیکی و شیمیایی آن‌ها به کمک روش‌های تجزیه شیمیایی و کانی‌شناسی اشاره می‌گردد. در ادامه، بخش ژئوشیمی شاخص‌های زیست‌محیطی و روش‌های آماری مورد استفاده که به کمک آن‌ها کار پیش‌پردازش و پردازش داده‌های ژئوشیمی حاصل از اندازه‌گیری انجام می‌گردد، معرفی شده است. در بخش طیف‌سنجی نیز به آماده‌سازی نمونه‌ها، اندازه‌گیری طیفی، روش‌های پیش‌پردازش، مکانیزم پیش‌بینی غلظت عناصر سمی با کمک طیف‌سنجی، گونه‌پذیری، روش‌های مدل‌سازی، معیارهای اعتبارسنجی و در نهایت توزیع فضایی پرداخته می‌شود. در بخش سنجش از دور نیز ویژگی‌های تصاویر مورد استفاده در این رساله و روش‌های پیش‌پردازش، پردازش و ترکیب تصاویر مذکور به منظور تهیه نقشه‌های توزیع عناصر سمی، تبیین خواهد گردید. در انتهای فصل، نرم افزارهایی که از آن‌ها در انجام این رساله استفاده شده معرفی خواهند شد. مراحل مختلف پژوهش حاضر در شکل ۳-۱ مشاهده می‌شود.



شکل ۳-۱- فلوجارت مراحل تحقیق

## ۲-۲- ژئوشیمی

### ۲-۲-۱- نمونه برداری

در طراحی نمونه برداری از خاک -به منظور به دست آوردن داده‌هایی با کیفیت مناسب- مواردی باید مد نظر قرار گیرند (Quevauviller, 1995):

۱- تعیین کیفیت داده مورد نیاز از نظر دقت، صحت و مبین بودن

۲- برنامه‌ریزی بر پایه اهداف مورد نظر

۳- انتخاب محل

۴- دوره نمونه برداری و در صورت نیاز تکرار آن

۵- روش نمونه برداری و تهیه نمونه‌های فرعی از نمونه اصلی بر حسب نیاز

۶- برچسب گذاری، نگهداری و حمل نمونه‌ها

تعداد ۱۲۰ نمونه خاک از دمپ شماره ۳۱ واقع در شمال شرقی پیت اصلی معدن جمع‌آوری گردید. انتخاب دمپ باطله مناسب جهت این مطالعه با توجه به معیارهای زیر انجام گرفت:

۱- دمپ باید غیر فعال باشد تا در فاصله زمانی که بین زمان نمونه برداری از آن و تاریخ اخذ

تصاویر مورد استفاده در مطالعات سنجش از دور وجود دارد، تغییری در سطح آن رخ ندهد.

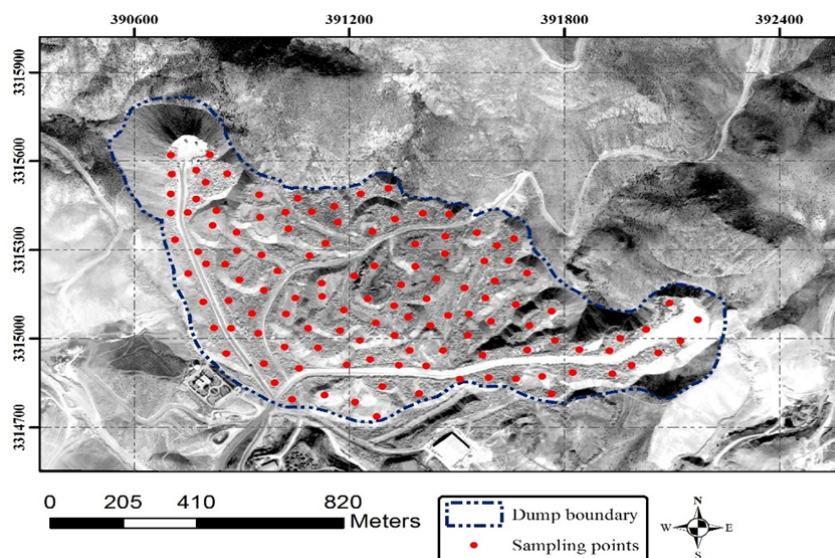
۲- وجود جاده‌های مناسب در دمپ مذکور جهت دسترسی به تمامی نقاط مورد نظر برای

نمونه برداری

۳- بالا بودن خطر آلودگی و اسیدزایی دمپ

با بررسی موارد ذکر شده مشخص شد دمپ شماره ۳۱ همه شرایط ذکر شده را داشته و لذا مناسب‌ترین مکان برای انجام رساله حاضر است. دمپ مذکور در قسمت شمال-شمال شرقی پیت اصلی واقع بوده و مسیر دسترسی مناسب به همه بخش‌های آن از طریق سه جاده شمالی، شمال شرقی و شرقی مهیا بود. میزان اسیدزایی آن نیز،  $17/92 \text{ KgH}_2\text{SO}_4/\text{ton}$  تعیین گردیده است (علی

زادگان، ۱۳۸۹). نمونه‌ها از عمق صفر تا بیست سانتی‌متری سطح دمپ و در حالی که مختصات نقاط نمونه‌برداری با استفاده از یک سامانه موقعیت یاب جهانی<sup>۱</sup> (GPS) با دقت  $\pm 5$  متر ثبت می‌گردید، برداشته شد. عمق مذکور بیشترین همبستگی را با داده‌های حاصل از دورسنجی خاک‌های حاوی رس‌ها، سیلیکات‌ها و اکسی/هیدروکسیدهای Fe و Al دارد (Vicente and de Souza Filho, 2011). به دلیل اهمیت نمونه‌برداری یکنواخت، تلاش بر این بود تا از تمامی نقاط غیر فعال و قابل دسترس دمپ، نمونه برداشت گردد (شکل ۳-۲). طراحی نقاط نمونه‌برداری با کمک نرم افزارهای google earth و ArcGIS 10.3 انجام گرفت.



شکل ۳-۲- دمپ باطله و موقعیت نقاط نمونه‌برداری (نقاط قرمز رنگ: محل برداشت نمونه‌ها)

به منظور جمع‌آوری نمونه‌های شاخص، حدود ۴ کیلوگرم از مواد باطله در هر نقطه با کمک چکش زمین‌شناسی و بیلچه پلاستیکی -به منظور جلوگیری از هر گونه آلودگی احتمالی نمونه‌ها- جمع‌آوری و پس از عبور از الک ۴ مش در کیسه‌های پلاستیکی پلی اتیلن ریخته شد. نام و مختصات نمونه‌های برداشت شده در جدول ۳-۱ آمده است.

<sup>۱</sup> Global Positioning System

جدول ۳-۱- نام و مختصات نمونه‌های برداشت شده از دمپ شماره ۳۱

نمونه	عرض	طول	نمونه	عرض	طول	نمونه	عرض	طول
S۰۱	۳۳۱۵۶۲۰	۳۹۰۷۰۱	S۴۱	۳۳۱۴۹۹۳	۳۹۲۱۲۴	S۸۱	۳۳۱۴۹۶۰	۳۹۱۴۶۱
S۰۲	۳۳۱۵۶۲۱	۳۹۰۸۱۱	S۴۲	۳۳۱۴۹۵۳	۳۹۲۰۶۳	S۸۲	۳۳۱۵۰۱۸	۳۹۰۹۴۵
S۰۳	۳۳۱۵۵۶۹	۳۹۰۷۷۲	S۴۳	۳۳۱۴۹۱۰	۳۹۱۹۸۸	S۸۳	۳۳۱۵۰۵۳	۳۹۱۲۷۳
S۰۴	۳۳۱۵۵۵۷	۳۹۰۸۵۹	S۴۴	۳۳۱۵۰۳۱	۳۹۲۰۲۹	S۸۴	۳۳۱۵۱۸۲	۳۹۱۳۴۵
S۰۵	۳۳۱۵۵۲۸	۳۹۰۷۹۹	S۴۵	۳۳۱۵۰۰۱	۳۹۱۹۵۷	S۸۵	۳۳۱۴۸۰۹	۳۹۱۱۳۰
S۰۶	۳۳۱۵۴۷۱	۳۹۰۷۷۲	S۴۶	۳۳۱۴۸۸۱	۳۹۱۹۳۳	S۸۶	۳۳۱۵۰۵۸	۳۹۱۵۹۶
S۰۷	۳۳۱۵۵۵۶	۳۹۰۷۰۵	S۴۷	۳۳۱۴۸۸۵	۳۹۱۸۲۳	S۸۷	۳۳۱۵۱۷۲	۳۹۱۵۲۲
S۰۸	۳۳۱۵۴۸۸	۳۹۰۷۰۲	S۴۸	۳۳۱۴۸۱۳	۳۹۱۷۶۴	S۸۸	۳۳۱۵۲۸۷	۳۹۱۴۶۶
S۰۹	۳۳۱۵۴۲۶	۳۹۰۷۴۹	S۴۹	۳۳۱۴۸۶۴	۳۹۱۶۶۵	S۸۹	۳۳۱۵۱۲۸	۳۹۰۸۶۳
S۱۰	۳۳۱۵۴۲۴	۳۹۰۷۰۲	S۵۰	۳۳۱۵۰۹۲	۳۹۱۷۶۴	S۹۰	۳۳۱۵۰۹۶	۳۹۱۱۸۵
S۱۱	۳۳۱۵۳۳۴	۳۹۰۷۱۳	S۵۱	۳۳۱۵۰۴۴	۳۹۱۷۰۳	S۹۱	۳۳۱۴۸۹۹	۳۹۱۰۶۰
S۱۲	۳۳۱۵۲۹۳	۳۹۰۷۷۸	S۵۲	۳۳۱۴۹۶۱	۳۹۱۶۹۶	S۹۲	۳۳۱۴۷۳۶	۳۹۱۲۷۶
S۱۳	۳۳۱۵۲۵۲	۳۹۰۸۰۰	S۵۳	۳۳۱۴۹۴۴	۳۹۱۵۷۱	S۹۳	۳۳۱۴۹۴۹	۳۹۰۸۵۷
S۱۴	۳۳۱۵۳۸۲	۳۹۱۸۱۹	S۵۴	۳۳۱۴۹۶۳	۳۹۱۸۴۲	S۹۴	۳۳۱۵۱۳۴	۳۹۱۴۱۵
S۱۵	۳۳۱۵۴۳۲	۳۹۱۸۲۹	S۵۵	۳۳۱۵۳۳۸	۳۹۱۶۶۰	S۹۵	۳۳۱۵۴۰۳	۳۹۱۳۲۸
S۱۶	۳۳۱۵۲۹۷	۳۹۱۸۸۶	S۵۶	۳۳۱۵۲۱۹	۳۹۰۷۵۰	S۹۶	۳۳۱۵۰۱۲	۳۹۱۵۳۱
S۱۷	۳۳۱۵۴۷۴	۳۹۱۰۵۶	S۵۷	۳۳۱۵۱۲۴	۳۹۰۷۹۳	S۹۷	۳۳۱۵۳۴۶	۳۹۱۴۶۸
S۱۸	۳۳۱۵۴۲۹	۳۹۱۰۹۵	S۵۸	۳۳۱۵۰۳۶	۳۹۰۸۲۲	S۹۸	۳۳۱۵۴۲۰	۳۹۱۴۷۹
S۱۹	۳۳۱۵۴۴۷	۳۹۱۱۵۹	S۵۹	۳۳۱۵۱۹۹	۳۹۰۸۹۳	S۹۹	۳۳۱۵۰۳۵	۳۹۱۰۸۵
S۲۰	۳۳۱۵۳۹۳	۳۹۱۱۶۸	S۶۰	۳۳۱۴۹۷۲	۳۹۱۰۱۹	S۱۰۰	۳۳۱۴۹۹۵	۳۹۱۲۲۹
S۲۱	۳۳۱۵۴۸۹	۳۹۱۲۳۲	S۶۱	۳۳۱۴۹۱۵	۳۹۰۹۶۲	S۱۰۱	۳۳۱۵۲۶۳	۳۹۱۶۴۶
S۲۲	۳۳۱۵۵۰۷	۳۹۱۳۰۹	S۶۲	۳۳۱۴۷۹۴	۳۹۱۰۴۰	S۱۰۲	۳۳۱۵۰۴۳	۳۹۱۴۲۶
S۲۳	۳۳۱۵۳۷۰	۳۹۱۰۳۰	S۶۳	۳۳۱۴۹۲۹	۳۹۱۲۵۸	S۱۰۳	۳۳۱۴۸۶۸	۳۹۱۵۸۹
S۲۴	۳۳۱۵۳۲۳	۳۹۱۱۳۴	S۶۴	۳۳۱۴۹۷۰	۳۹۱۱۱۲	S۱۰۴	۳۳۱۵۲۵۱	۳۹۰۸۵۴
S۲۵	۳۳۱۵۳۵۸	۳۹۱۵۵۶	S۶۵	۳۳۱۵۰۲۷	۳۹۱۱۷۴	S۱۰۵	۳۳۱۵۱۱۵	۳۹۱۶۶۵
S۲۶	۳۳۱۵۲۲۱	۳۹۱۶۹۷	S۶۶	۳۳۱۵۰۷۸	۳۹۱۴۷۶	S۱۰۶	۳۳۱۵۲۱۲	۳۹۱۲۱۴
S۲۷	۳۳۱۵۲۶۲	۳۹۱۵۷۷	S۶۷	۳۳۱۴۸۳۸	۳۹۱۲۹۲	S۱۰۷	۳۳۱۴۹۱۰	۳۹۱۳۳۸
S۲۸	۳۳۱۵۲۰۳	۳۹۱۴۴۳	S۶۸	۳۳۱۴۷۷۶	۳۹۱۲۱۶	S۱۰۸	۳۳۱۵۲۳۰	۳۹۱۰۰۰
S۲۹	۳۳۱۵۲۴۴	۳۹۱۳۴۸	S۶۹	۳۳۱۵۰۷۳	۳۹۱۳۶۴	S۱۰۹	۳۳۱۴۸۵۱	۳۹۰۹۹۲
S۳۰	۳۳۱۵۳۶۱	۳۹۱۲۶۴	S۷۰	۳۳۱۵۱۳۷	۳۹۱۵۸۰	S۱۱۰	۳۳۱۴۸۷۲	۳۹۱۷۳۸



جدول ۳-۱- ادامه

نمونه	عرض	طول	نمونه	عرض	طول	نمونه	عرض	طول
S۳۱	۳۳۱۵۲۸۳	۳۹۰۹۵۵	S۷۱	۳۳۱۵۴۲۴	۳۹۱۴۰۴	S۱۱۱	۳۳۱۵۱۱۱	۳۹۱۳۲۵
S۳۲	۳۳۱۵۱۶۳	۳۹۰۹۶۱	S۷۲	۳۳۱۴۸۶۳	۳۹۱۵۰۹	S۱۱۲	۳۳۱۵۳۱۴	۳۹۱۶۱۳
S۳۳	۳۳۱۵۲۸۰	۳۹۱۰۸۸	S۷۳	۳۳۱۵۱۳۴	۳۹۱۲۵۱	S۱۱۳	۳۳۱۵۳۵۹	۳۹۰۸۸۵
S۳۴	۳۳۱۵۲۴۶	۳۹۱۲۷۰	S۷۴	۳۳۱۵۰۸۴	۳۹۰۹۲۹	S۱۱۴	۳۳۱۴۹۵۹	۳۹۱۹۲۶
S۳۵	۳۳۱۵۰۳۵	۳۹۰۸۷۰	S۷۵	۳۳۱۵۴۸۷	۳۹۰۹۴۸	S۱۱۵	۳۳۱۴۹۱۱	۳۹۱۱۹۳
S۳۶	۳۳۱۵۰۸۳	۳۹۱۰۲۳	S۷۶	۳۳۱۵۴۱۰	۳۹۰۹۵۰	S۱۱۶	۳۳۱۵۰۱۲	۳۹۱۳۲۶
S۳۷	۳۳۱۵۱۳۷	۳۹۱۰۴۹	S۷۷	۳۳۱۴۹۶۰	۳۹۱۳۶۸	S۱۱۷	۳۳۱۵۱۹۵	۳۹۱۶۰۶
S۳۸	۳۳۱۵۱۴۲	۳۹۱۱۲۵	S۷۸	۳۳۱۵۰۶۳	۳۹۲۱۷۳	S۱۱۸	۳۳۱۵۰۸۳	۳۹۱۵۳۴
S۳۹	۳۳۱۵۱۷۸	۳۹۱۱۲۳	S۷۹	۳۳۱۵۳۲۰	۳۹۱۳۸۴	S۱۱۹	۳۳۱۵۴۲۸	۳۹۱۰۲۲
S۴۰	۳۳۱۵۱۲۰	۳۹۲۰۹۴	S۸۰	۳۳۱۴۸۱۵	۳۹۱۳۹۵	S۱۲۰	۳۳۱۴۹۹۴	۳۹۱۷۷۴

### ۳-۲-۲- آمادہ سازی نمونه‌ها و اندازه‌گیری

نمونه‌های برداشت شده از دمپ باطله شماره ۳۱ به منظور عملیات آمادہ سازی و اندازه‌گیری به آزمایشگاه انتقال یافت. بسته به نوع فرآیند و یا آنالیز زیست محیطی که قرار است بر روی نمونه‌ها انجام شود، شیوه آمادہ سازی آن‌ها متفاوت خواهد بود. ضمن این که حفظ کیفیت طبیعی نمونه‌ها از مهمترین شرایط آمادہ سازی آن‌هاست. از جمله مراحل انجام شده برای آمادہ سازی نمونه‌های خاک پیش از عملیات اندازه‌گیری، می‌توان به خشک کردن، الک کردن و پودر کردن آن‌ها اشاره نمود.

### ۳-۲-۲-۱- آمادہ سازی

میزان عناصر سمی موجود در خاک ارتباط نزدیکی با اندازه ذرات آن دارد به گونه‌ای که ریزترین اجزای خاک حاوی بیشترین میزان عناصر سمی هستند (Quevauviller, 1995). نمونه‌های خاک در هوای آزاد خشک و سنگ‌های زاید از آن‌ها جدا گردید. حین آمادہ سازی نمونه‌ها، ذرات درشت تر از ۲mm نیز باید جدا شوند تا در اثر پودر شدن سبب کاهش غلظت عناصر سمی نگردند. از این رو، هر کدام از نمونه‌ها از الک نایلونی ۲mm (برای جلوگیری از آلودگی احتمالی) عبور داده شد و قسمتی از

هر یک برای بایگانی جدا گردید تا در صورت نیاز به تجزیه شیمیایی مجدد و به منظور اطمینان از صحت و دقت نتایج از آن‌ها استفاده شود.

در آخرین مرحله آماده‌سازی، نمونه‌های باقیمانده با استفاده از یک دستگاه پولورایزر (پودر کننده) در اندازه کوچکتر از ۲۰۰ مش (۷۵ میکرون) پودر و هر کدام به دو قسمت یکی برای آنالیز شیمیایی و دیگری برای آنالیز طیفی تقسیم‌بندی گردیدند. برای این‌که نمونه‌های پودر شده کاملاً از محیط بیرون جدا بوده و امکان ایجاد تغییر در ماهیتشان وجود نداشته باشد، از محفظه‌های پلی اتیلن و یا پلی استرین<sup>۱</sup> برای نگهداری آن‌ها استفاده شد. در مطالعه حاضر، نمونه‌ها تا زمان انجام آنالیزهای شیمیایی و طیفی در محفظه‌های پلی اتیلن، خارج از نور و در دمای محیط نگهداری شدند.

### ۳-۲-۲-۲- اندازه‌گیری

اندازه‌گیری‌های شیمیایی در قالب سه آزمایش pH خمیری، پراکنش اشعه X و پلاسمای جفت شده القایی انجام گرفت:

**الف) آزمایش pH خمیری<sup>۲</sup>:** به منظور بررسی میزان اسیدیته محیطی که تحت تأثیر محصولات اکسایش پیریت مثل کانی‌های هیدروکسی سولفات (ژاروسیت، ملانتریت و ...) و یا کانی‌های خنثی کننده از قبیل کانی‌های کربناته قرار دارد، از آزمایش pH خمیری (Stevens and Carron, 1948) استفاده می‌شود. p.pH یک روش بسیار ساده و ارزان است که در آن پس از اشباع نمونه آسیاب شده با آب مقطر و به دست آوردن نمونه خمیری، میزان pH آن پس از رسیدن خمیر به تعادل (حدود ۲ ساعت) اندازه‌گیری می‌شود. p.pH کمتر از ۴ حاکی از اسیدزا بودن نمونه‌ها است (Lottermoser, 2010).

---

<sup>۱</sup> Polysteren

<sup>۲</sup> Paste pH (p.pH)

ب) پراکنش اشعه X: آنالیز کمی و کیفی و شناسایی انواع ترکیبات کانی شناختی مرتبط با نمونه‌های خاک دمپ باطله، از طریق مقاطع صیقلی و پراکنش اشعه X (XRD) در مرکز فرآوری مواد معدنی ایران در کرج انجام شد.

ج) پلاسمای جفت شده القایی<sup>۱</sup> (ICP): نمونه‌های برداشت شده از دمپ باطله، برای اندازه‌گیری غلظت ۶۰ عنصر با روش‌های طیفسنجی جرمی پلاسمای جفت شده القایی (ICP-MS) و اسپکترومتری نشری پلاسمای جفت شده القایی<sup>۲</sup> (ICP-OES) در آزمایشگاه زرآزما تجزیه شدند. روش ICP در سال ۱۹۸۳ تجاری سازی گردید و اقبال گسترده‌ای را در انواع مختلف آزمایشگاه‌ها به دست آورد. پیش از تجزیه، مراحل آماده‌سازی نمونه‌ها از طریق پودر کردن و سپس هضم آن‌ها در اسید در آزمایشگاه زرآزما به قرار زیر طی شد:

۱) مخلوط کردن ۰/۲ گرم از هر نمونه جامد با اسیدهای هیدروفلوئوریک، هیدروکلریدریک و نیتریک

۲) هضم کامل در شرایط فشار و دمای بالا. این کار با قرار دادن نمونه در محفظه در بسته داخل ماکروویو انجام می‌شود. با افزایش دمای نمونه و با توجه به در بسته بودن محفظه حاوی نمونه، فشار داخل ظرف افزایش یافته و این موضوع به نوبه خود سبب افزایش دمای نمونه تا ۱۷۰ درجه سانتی‌گراد می‌گردد.

۳- سرد کردن نمونه و افزودن اسید بوریک به آن به منظور تثبیت یون‌های فلئور

۴- تکمیل فرآیند آماده‌سازی نمونه‌ها با رقیق‌سازی آن‌ها تا حجم مشخص

جدول ۲-۳ حد آشکارسازی<sup>۳</sup> و روش اندازه‌گیری عناصر مختلف در نمونه‌های خاک را نشان می‌دهد.

<sup>1</sup> Inductively Coupled Plasma

<sup>2</sup> Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry

<sup>3</sup> Detection limit

جدول ۳-۲- حد آشکارسازی و روش سنجش عناصر مختلف در نمونه‌های خاک

عنصر	آرسنیک	کادمیوم	کبالت	کروم	مس	منگنز	مولیبدنیم	نیکل	سرب	روی
روش سنجش	ICP-MS	ICP-MS	ICP-MS	ICP-OES	ICP-MS	ICP-OES	ICP-MS	ICP-MS	ICP-MS	ICP-MS
واحد	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg
حد تشخیص	۰/۵	۰/۰۵	۰/۲	۲	۰/۲	۲	۰/۱	۲	۰/۲	۰/۲

### ۳-۲-۲-۳- کنترل نتایج اندازه‌گیری

نتایج روش‌های مختلف تجزیه شیمیایی، همواره متأثر از انواع خطاهای سامانه‌ای و تصادفی مربوط به مراحل مختلف نمونه‌برداری، آماده‌سازی و تجزیه شیمیایی است. خطاهای مذکور در پژوهش‌های زیست محیطی که در آن‌ها غلظت‌های پایین عناصر سمی مد نظر است، مهم‌تر می‌باشند. کنترل کیفی تأثیر زیادی بر نتیجه‌گیری نهایی و تحلیل روند آلودگی‌ها دارد. دقت -مربوط به تکرارپذیری نتایج- و صحت- نزدیکی نتایج به مقدار واقعی- دو رکن اساسی در ارزیابی کیفیت نتایج در پژوهش‌های زیست محیطی هستند.

در پژوهش حاضر، به منظور کنترل کیفی داده‌های غلظت کل عناصر، چندین نمونه تکراری در هر سری از نمونه‌های ارسال شده به آزمایشگاه‌های مختلف قرار داده شد. از شاخص انحراف نسبی<sup>۱</sup> (RSD) به منظور بررسی دقت مقادیر گزارش شده استفاده گردید (رابطه ۳-۱):

$$RSD = \frac{\delta}{\bar{X}} \times 100 \quad (۳-۱)$$

که در آن  $\delta$  انحراف معیار و  $\bar{X}$  میانگین دو داده تکرار شونده است. معمولاً اگر مقدار RSD به دست آمده کمتر از ۱۰ درصد باشد، دقت نتایج مناسب است. در مواردی که غلظت برخی عناصر بسیار پایین و در محدوده حد آشکارسازی دستگاه باشد نیز، این امکان وجود دارد که مقادیر RSD بیشتر از ده درصد به دست آید.

<sup>۱</sup> Relative Standard Deviation

### ۳-۲-۳- شاخص‌های زیست محیطی

شاخص‌های زیست محیطی، روابط محاسباتی هستند که با استفاده از غلظت کل عناصر سمی محاسبه گردیده و بر مبنای آن‌ها، نوع عناصر آلوده و شدت آلودگی حاصل از آن‌ها مورد ارزیابی قرار می‌گیرد. همچنین از این شاخص‌ها برای مقایسه، پایش و همچنین مدیریت اثرات عناصر آلاینده استفاده می‌گردد. مقیاس‌هایی نیز برای تبدیل نتایج عددی به دست آمده به درجه‌هایی از شدت آلودگی توسط برخی محققین پیشنهاد شده است. هیچکدام از شاخص‌های ذکر شده اطلاعاتی در مورد گونه‌پذیری، انحلال‌پذیری و یا دسترس‌پذیری زیستی عناصر و همچنین اثرات اکولوژیکی و یا زیستی آن‌ها به دست نمی‌دهند. با این حال، شاخص‌های آلودگی با وجود همه کاستی‌هایی که دارند، کماکان برای تحلیل داده‌های عناصر سمی در محیط‌های ژئوشیمیایی استفاده می‌شوند. برخی از مهمترین این شاخص‌ها که در این رساله نیز استفاده شده اند، عبارتند از:

#### ۳-۲-۳-۱- شاخص آلودگی<sup>۱</sup> (CF)

از جمله ساده‌ترین روابط تعیین میزان غنی‌شدگی هر یک از عناصر آلاینده در نمونه‌های آب، خاک و یا رسوب می‌توان به شاخص آلودگی اشاره کرد که از طریق رابطه ۲-۳ به دست می‌آید (Hakanson, 1980).

$$CF = \frac{C_n}{B_n} \quad (2-3)$$

که در آن،  $C_n$  غلظت عنصر در نمونه آلوده و  $B_n$  غلظت همان عنصر در نمونه استاندارد، پوسته زمین و یا غلظت زمینه طبیعی منطقه است. فاکتور آلودگی در محاسبه تعدادی از شاخص‌های زیست محیطی دیگر از قبیل شاخص آلودگی رسوب، درجه اصلاح شده آلودگی و شاخص بار آلودگی نیز استفاده می‌شود.

---

<sup>۱</sup> Contamination Factor

### ۳-۲-۲-۳- شاخص غنی شدگی نرمال<sup>۱</sup> (NEF)

شاخص غنی شدگی نرمال از متداول ترین روش های تخمین شدت اثرات آلودگی های با منشأ انسانی در نمونه های خاک و رسوب است. از طریق این شاخص می توان مقدار غنی شدگی عناصر سمی توسط یک عنصر مرجع مانند Sc (Shoty et al., 2000) و یا Fe, Al (Ravichandran et al., 1995) را به عنوان عنصر نرمال کننده محاسبه نمود (رابطه ۳-۳).

$$NEF = \frac{([C_n]l[S_c])}{([B_n]/[S_c])} \quad (۳-۳)$$

C<sub>n</sub> غلظت عنصر در نمونه آلوده و B<sub>n</sub> مقدار عنصر در نمونه مرجع، زمینه محلی و یا استاندارد است. عنصر مرجع نرمال کننده در این مطالعه Sc در نظر گرفته شد.

### ۳-۳-۲-۳- شاخص زمین انباشت<sup>۲</sup> (I<sub>geo</sub>)

زمین انباشت یکی از کاربردی ترین شاخص های زیست محیطی است که برای اندازه گیری درجه کمی آلودگی فلزات در رسوبات و خاک مورد استفاده قرار می گیرد (Förstner et al., 1990). این شاخص طبق رابطه ۳-۴ محاسبه می شود:

$$I_{geo} = \log_2 \frac{[C_n]}{1.5B_n} \quad (۴-۳)$$

C<sub>n</sub> غلظت عنصر مورد نظر در نمونه آلوده و B<sub>n</sub> مقدار همان عنصر در نمونه مرجع، زمینه محلی و یا استاندارد است. ضریب ۱/۵ عامل تصحیح برای شار طبیعی یا زمین شناختی عناصر است. نمونه های خاک بر اساس شاخص زمین انباشت حاصل به رده های متفاوتی از آلودگی تقسیم می شوند (جدول ۳-۳).

<sup>۱</sup> Normalized Enrichment Factor

<sup>۲</sup> Geoaccumulation index

جدول ۳-۳- شدت آلودگی در نمونه‌های خاک بر اساس شاخص زمین انباشت ( $I_{geo}$ )

درجه آلودگی	گروه ( $I_{geo}$ )	مقدار ( $I_{geo}$ )
غیر آلوده	۱	۰
غیر آلوده تا اندکی آلوده	۲	۰-۱
آلودگی متوسط	۳	۱-۲
آلودگی متوسط تا زیاد	۴	۲-۳
آلودگی زیاد	۵	۳-۴
آلودگی زیاد تا شدید	۶	۴-۵
به شدت آلوده	۷	>۵

### ۳-۲-۳- شاخص بار آلودگی<sup>۱</sup> (PLI)

شاخص بار آلودگی (Tomlinson *et al.*, 1980) کیفیت نمونه خاک و یا رسوب را بر مبنای غلظت

تمام عناصر آلوده مورد ارزیابی قرار می‌دهد (رابطه ۳-۵):

$$PLI = \sqrt[n]{(CF_1 \times CF_2 \times CF_3 \times \dots \times CF_n)} \quad (۳-۵)$$

که در این رابطه،  $CF$  شاخص آلودگی و  $n$  تعداد عناصر آلاینده است. در صورتی که حاصل رابطه

فوق کمتر از یک باشد، نمونه آلوده نیست و اگر بیشتر از یک باشد منشأ آلودگی انسانی است.

### ۳-۲-۳-۵- شاخص اصلاح شده درجه آلودگی<sup>۲</sup> (mCd)

از مجموع فاکتورهای آلودگی ( $CF$ ) عناصر آلاینده مختلف در محاسبه شاخص اصلاح شده درجه

آلودگی (mCd) نیز استفاده می‌شود (رابطه ۳-۶).

$$mCd = \frac{\sum_{i=1}^n CF_i}{n} \quad (۳-۶)$$

$n$  تعداد عناصر آلاینده و  $CF_i$  فاکتور آلودگی عنصرها است. کیفیت خاک را می‌توان بر مبنای

مقادیر به دست آمده برای mCd به رده‌ها و یا گروه‌های متعددی تقسیم کرد (جدول ۳-۴):

<sup>۱</sup> Pollution Load Index

<sup>۲</sup> Modified degree of contamination

جدول ۳-۴- گروه‌های مختلف آلودگی بر اساس شاخص اصلاح شده درجه آلودگی

شاخص اصلاح شده درجه آلودگی	کیفیت نمونه خاک
$1/5 <$	آلودگی کم و یا بسیار ناچیز
$1/5 < mCd \leq 2$	آلودگی کم
$2 < mCd \leq 4$	آلودگی متوسط
$4 < mCd \leq 8$	آلودگی بالا
$8 < mCd \leq 16$	آلودگی بسیار بالا
$16 < mCd \leq 32$	نمونه به شدت آلوده
$32 \geq$	نمونه فوق العاده آلوده

### ۳-۲-۴- مقدار زمینه طبیعی عناصر مختلف

شناسایی آنومالی‌های ژئوشیمیایی عمدتاً از راه مقایسه با مقدار زمینه طبیعی که مشخص کننده حدود بالا و پایین تغییرات عادی عناصر در مجموعه داده‌های به دست آمده است، انجام می‌گیرد. مقادیری که در محدوده مرزهای عادی قرار می‌گیرند را مقادیر زمینه و بیشتر از آن را مقادیر آنومال یا غیر عادی می‌نامند. مقادیر مختلفی که به عنوان مقادیر زمینه طبیعی عناصر سمی در محیط‌های مختلف در نظر گرفته می‌شوند، دارای مزایا و معایب خاص خود هستند.

هر چند در مورد خاک مقادیر استاندارد برای زمینه طبیعی عناصر توسط برخی از مؤسسات بین-المللی ارائه شده است، اما در بیشتر موارد توصیه شده که از مقادیر زمینه طبیعی محلی<sup>۱</sup> استفاده شود. با توجه به تنوع شرایط زمین‌شناختی، اقلیمی و زیستی و همچنین عوامل تأثیرگذار بر روند رهاسازی و انتقال عناصر سمی در محیط‌های مختلف، بهتر است در هر منطقه مقادیر زمینه طبیعی شناسایی و شدت آلودگی‌ها بر اساس این مقادیر تعیین گردد. در این مطالعه نیز از مقادیر زمینه محلی به عنوان مبنا و یا زمینه طبیعی برای محاسبه شاخص‌های زیست محیطی استفاده گردید.

<sup>1</sup> Local background



### ۳-۲-۵- روش‌های آماری

به دلیل ماهیت پیچیده داده‌های زمین‌شناسی، روش‌های آماری به طور گسترده برای استخراج اطلاعات، تفسیر آن‌ها و تعیین آنومالی‌ها استفاده می‌گردند. معمولاً فرآیندهای متنوعی همچون pH، انواع ترکیبات جاذب طبیعی مانند اکسیدها و هیدروکسیدهای آهن و منگنز، کانی‌های رسی، مواد آلی و حتی غنی‌شدگی‌های طبیعی بر توزیع آماری عناصر سمی در محیط خاک تأثیر می‌گذارند. طبق بررسی‌های صورت گرفته هیچ آزمون آماری به تنهایی نمی‌تواند برای تفسیر نتایج حاصل از آلودگی عناصر سمی مورد استفاده قرار گیرد، از این رو، داده‌ها باید با استفاده از چندین آزمون آماری ارزیابی گردند.

روش‌های آماری مورد استفاده در این مطالعه را می‌توان به دو گروه تک متغیره و چند متغیره تقسیم کرد:

### ۳-۲-۵-۱- آمار تک متغیره

آمار تک متغیره، ساده‌ترین نوع تحلیل آماری است که به طور جداگانه بر روی هر یک از متغیرها انجام می‌شود. آمار تک متغیره به ارتباط بین متغیرها و سبب آن نمی‌پردازد و هدف اصلی آن توصیف، خلاصه سازی و یافتن الگو در داده‌ها است. در این مطالعه، توصیف آماری برای هر یک از عناصر سمی شامل محاسبه میانگین، بازه تغییرات، انحراف معیار، کمینه و بیشینه غلظت عناصر بود. ماهیت توزیع آماری هر یک از متغیرها نیز از راه نمودارهای هیستوگرام، جعبه‌ای<sup>۱</sup> و p-p پلات تعیین گردید. با توجه به این که توزیع آماری عناصر موجود در خاک معمولاً لاگ نرمال است، با تبدیل لگاریتمی بر روی داده‌ها می‌توان جامعه آماری مورد نظر را نرمال و سپس محاسبات آماری را انجام داد.

---

<sup>۱</sup> Box plot

### ۳-۲-۵-۲- آمار چند متغیره

بر خلاف تحلیل‌های تک متغیره، آمار چند متغیره به بررسی تغییرات همزمان چند متغیر و استنباط‌های آماری ناشی از آن می‌پردازد و از اعتبار بیشتری نیز برخوردار است (حسینی پاک، ۱۳۸۴). تحلیل چندمتغیره، تعیین روابط میان متغیرها را نیز بر پژوهش می‌افزاید. بنابراین، تحلیل تک متغیره بر توصیف متغیرها تمرکز می‌کند، در حالی که تحلیل چند متغیره بر روابط تجربی میان آنها تأکید دارد. داده‌های ژئوشیمیایی به طور طبیعی چند متغیره بوده و بیشتر مواقع بیش از یک متغیر و یا عنصر در هر نمونه دارای ارتباط ژئوشیمیایی با یکدیگر هستند. شناسایی ارتباط بین عناصر، ابزاری مناسب برای تعیین آنومالی‌های ژئوشیمیایی و یا آلودگی‌های زیست محیطی محسوب می‌شود (خراسانی‌پور، ۱۳۹۰).

ارتباط بین متغیرهای زمین زیست محیطی با کمک روش‌های آماری متعدد مورد بررسی قرار گرفته است که از بین آن‌ها، از روش تحلیل همبستگی بین عناصر در این پژوهش استفاده گردید. عناصر موجود در نمونه‌های خاک و رسوب به صورت کاملاً مستقل عمل نمی‌کنند. همبستگی این عناصر، حکایت از رفتارهای ژئوشیمیایی مشابه و منشأ آلودگی یکسان و یا شیوه انتقال مشابه آن‌ها در محیط مورد بررسی دارد (Balasubramanian and Qian, 2004).

### ۳-۳- طیف‌سنجی

#### ۳-۳-۱- اندازه‌گیری طیفی

طیف انعکاسی نمونه‌های خاک در اردیبهشت ماه ۱۳۹۴ در آزمایشگاه طیف‌سنجی دانشگاه تحصیلات تکمیلی کرمان اندازه‌گیری گردید. پیش از آن، به منظور کاهش اثرات رطوبت که سبب ایجاد نوسانات غیر خطی در طیف خاک می‌گردد (Lobell and Asner, 2002)، نمونه‌های آسیاب شده مربوط به طیف‌سنجی، در دمای ۱۰۵ درجه سانتی‌گراد در طول شب خشک شدند.

از دستگاه طیف‌سنج قابل حمل فیلدسپیک<sup>۱</sup> که محصول شرکت ای اس دی<sup>۲</sup> (ASD) آمریکاست، برای اندازه‌گیری طیفی نمونه‌های خاک استفاده گردید. برای هر سنجش، نمونه‌های خاک داخل ظرفی شیشه‌ای با قطر و ارتفاع به ترتیب دو و ده سانتی‌متر ریخته شدند ( Rossel and Behrens, 2010). برای هر نمونه ۳ خوانش متوالی صورت گرفت و میانگین آن‌ها به عنوان طیف نهایی برای انجام پیش‌پردازش و پردازش در نظر گرفته شد. در طول آزمایش، پس از ثبت طیف هر ۱۰ نمونه، دستگاه طیف‌سنج با استفاده از یک پانل سولفات باریم ( $BaSO_4$ ) مجدداً کالیبره می‌گردید. نمایی از دستگاه طیف‌سنج فیلدسپیک<sup>۳</sup> و لپ‌تاپ و سایر تجهیزات همراه آن در شکل ۳-۳ مشاهده می‌شود.



شکل ۳-۳- دستگاه طیف‌سنج فیلدسپیک<sup>۳</sup> و لپ‌تاپ و سایر تجهیزات همراه

فیلدسپیک<sup>۳</sup> یک دستگاه قابل حمل دقیق و کاربر پسند بوده که اندازه‌گیری‌های طیفی را در بازه (۲۵۰۰-۳۵۰ nm) و با سرعت ۱۰۰ میلی‌ثانیه در طیف انجام می‌دهد. طراحی آن طور است که شرایط

<sup>1</sup> FieldSpec3

<sup>2</sup> Analytical Spectral Devices

بسیار سخت محیطی از قبیل دمای زیاد، تکان شدید و لرزش مداوم تأثیری بر کارایی آن نداشته باشد. رابط کاربری جدید لب ویو<sup>۱</sup> سبب گسترش قدرت و توانایی نرم افزار همراه دستگاه شده است که به آن قابلیت جمع‌آوری خودکار داده‌ها و استفاده آسان در مجموعه گسترده‌ای از کاربردها را داده است. طراحی بهبود یافته این دستگاه، با قابلیت ارتباط بی‌سیم بین اجزا - تا فاصله حدود ۴۵ متر- ترکیب شده و سبب افزایش قابل حمل بودن و انعطاف‌پذیری آن و انجام کارهایی که تاکنون میسر نبوده، گردیده است. برخی خصوصیات فنی دستگاه در جدول ۳-۵ مشاهده می‌شود (www.asdi.com).

جدول ۳-۵- برخی خصوصیات فنی دستگاه فیلدسپیک<sup>۳</sup> (www.asdi.com)

مقدار	خصوصیت
۲۵۰۰-۳۵۰ نانومتر	بازه طیفی
۳ نانومتر در محدوده VNIR ۱۰ نانومتر در محدوده SWIR	قدرت تفکیک طیفی
۱/۴ نانومتر (۳۵۰-۱۰۵۰nm) ۲ نانومتر (۱۰۰۰-۲۵۰۰nm)	فاصله نمونه‌برداری
۱۰۰ میلی ثانیه	زمان اسکن
۱ فتودیود سیلیسیم (۳۵۰-۱۰۰۰nm) ۲ فتودیود گالیم آرسنیک مجزا (۱۰۰۰-۲۵۰۰nm)	آشکارسازها
۱/۵ متر فیبر نوری با میدان دید ۲۵°	ورودی
۵/۲ کیلوگرم	وزن
طول موج، انعکاس، تابش آفتاب، تابش نور	کالیبراسیون

### ۳-۳-۲- پیش‌پردازش طیفی

وجود تنوع در خصوصیات ساختاری نمونه‌های خاک و وضعیت عملیاتی طیف‌سنج‌ها ممکن است سبب بروز شرایط غیر خطی بین طیف‌ها و خصوصیت مورد اندازه‌گیری گشته و در نتیجه نوفه‌های تصادفی، جابجایی خط مبنا<sup>۲</sup> و اثر پراکنش چندگانه<sup>۳</sup> در طیف ایجاد گردد و مقاومت<sup>۴</sup> مدل‌های

<sup>۱</sup> LabVIEW®

<sup>۲</sup> Baseline drift

<sup>۳</sup> Multiple Scattering Effect

<sup>۴</sup> Robustness

کالیبراسیونی را تحت تأثیر قرار دهد. بنابراین پیش از پردازش، تعدادی از پیش‌پردازش‌های طیفی بر روی داده‌ها اعمال می‌گردد تا اثرات مذکور کاهش یابد.

### ۳-۲-۱- حذف حدود ابتدایی و انتهایی طیف‌ها، مقادیر خارج از ردیف و تبدیل به جذب

در ابتدا باندهای طیفی محدوده ۳۵۰ تا ۴۴۹ نانومتر و همچنین ۲۴۵۱ تا ۲۵۰۰ نانومتر از طیف خام به دست آمده در آزمایشگاه حذف شدند. علت این کار وجود نوفه دستگامی در محدوده‌های مذکور است. مقادیر خارج از ردیف مشاهداتی هستند که با اکثریت داده‌ها سازگار نیستند، مانند مشاهداتی که به طور معنی‌داری از مقادیر نرمال انحراف دارند. مقادیر خارج از ردیف را می‌توان در دو گروه جای داد (Gomez et al., 2012): ۱- مقدار خارج از ردیف طیفی وقتی که یک نمونه از لحاظ طیفی با سایر نمونه‌ها متفاوت باشد، ۲- مقدار خارج از ردیف غلظتی وقتی که مقدار پیش‌بینی شده به طور قابل توجهی بزرگتر از میانگین مقادیر پیش‌بینی شده باشد (۲/۵ برابر >). یکی از راه‌های تشخیص مقادیر خارج از ردیف استفاده از روش فاصله ماهالانوبیس<sup>۱</sup> (Mark and Tunnell, 1985) بر روی داده‌هایی است که به وسیله آنالیز مؤلفه‌های اصلی از لحاظ ابعادی کاهش یافته‌اند. در این مطالعه، مقدار سه برای پارامتر H فاصله ماهالانوبیس در نظر گرفته شد و مقادیر خارج از ردیف طیفی و غلظتی با روش مذکور به دست آمد و از داده‌های کالیبراسیون حذف گردید. در نهایت طیف بازتابی با رابطه ۳-۷ به طیف جذبی تبدیل گردید.

$$A = \log(1/R) \quad (7-3)$$

که در آن A طیف جذبی و R طیف بازتابی است.

---

<sup>1</sup> Mahalanobis distance

### ۳-۲-۳-۲- هموارسازی ساویتزکی-گولای<sup>۱</sup>

هموارسازی ساویتزکی-گولای (Savitzky and Golay, 1964) یک روش پیش‌پردازش مؤثر با کاربرد گسترده در طیف‌سنجی است که به منظور کاهش اثرات نوفه‌های تصادفی و بهبود نسبت سیگنال به نوفه مورد استفاده قرار می‌گیرد. در این روش، انتخاب مناسب تعداد نقاط هموارسازی نکته‌ای با اهمیت تلقی می‌گردد. انتخاب تعداد نقاط اندک سبب ایجاد خطاهای جدید در مدل گردیده در حالی که تعداد زیاد نقاط مذکور سبب از دست رفتن و یا گم شدن اطلاعات نمونه‌ها در طیف خواهد شد (Chen *et al.*, 2011).

### ۳-۲-۳-۳- مشتق اول و دوم

تبدیلات مشتق می‌توانند تداخل زمینه را از بین برده، مشکل برهم نهی طیف‌ها را حل نموده و جابجایی خط مبنای طیف خام خاک را که ناشی از تفاوت در میزان پودر شدگی نمونه‌ها و تنظیمات دستگاه طیف‌سنج است را کمینه نمایند (Martens and Naes, 1992). در مقایسه با مشتق اول، مشتق دوم طیف بهتر می‌تواند اثر خط مبنا را حذف نموده و تشخیص عارضه‌های طیفی کوچک را بهبود بخشد. با این حال، مشتق دوم به نوفه بسیار حساس بوده و کیفیت داده طیفی را کاهش می‌دهد (Kemper and Sommer, 2002). تبدیلات مشتق معمولاً همراه با یک الگوریتم هموارسازی برای جلوگیری از تقویت نوفه توسط این تبدیلات انجام می‌شود. در این مطالعه از روش هموارسازی ساویتزکی-گولای برای این منظور استفاده شد.

### ۳-۲-۳-۴- حذف پیوستار<sup>۲</sup> (CR) و سایر روش‌ها

حذف پیوستار به عنوان یکی از روش‌های نرمال سازی طیف بازتابی برای سهولت بخشی به مقایسه مشخصات طیفی مجزا و کاهش خطای اندازه‌گیری شناخته می‌شود. این روش از طریق حذف یک مقدار پایه انجام می‌گیرد (Clark and Roush, 1984; Clark, 1999). در این مطالعه، از روش حذف

<sup>1</sup> Savitzky-Golay smoothing

<sup>2</sup> Continuum Remove

پیوستار برای از بین بردن اثر زمینه و در نتیجه بهبود مشخصه‌های طیفی نمونه‌ها و همچنین افزایش قابلیت مقایسه طیف نمونه‌ها با یکدیگر و با طیف حاصل از تصاویر سنجش از دور استفاده گردید.

روش‌های دیگری نیز برای پیش‌پردازش داده‌های طیفی وجود دارد که از جمله مهم‌ترین آن‌ها می‌توان به تصحیح پراکنش چندگانه<sup>۱</sup> (MSC) و تغییر نرمال استاندارد<sup>۲</sup> (SNV) اشاره کرد. تصحیح پراکنش چندگانه یک تبدیل خطی بر روی هر طیف اجرا نموده تا میانگین کل طیف‌ها را با یکدیگر منطبق سازد (Mark and Tunnell, 1985) و همچنین تداخل چندگانه ناشی از پراکنش و اندازه ذرات را از بین ببرد. تغییر نرمال استاندارد نیز با هدفی مشابه انجام می‌شود و اثری مشابه با تصحیح پراکنش چندگانه دارد با این تفاوت که روش مذکور بر روی یک طیف مجزا انجام گرفته در حالی که تغییر نرمال استاندارد از یک طیف مرجع مانند طیف میانگین مجموعه داده‌های کالیبراسیون استفاده می‌کند (Kooistra *et al.*, 2001). جزئیات بیشتر روش‌های مختلف پیش‌پردازش در (Martens *et al.*, 1995; Helland *et al.*, 1994; Dhanoa *et al.*, 1989; Barnes *et al.*, 1983; *al.*) آمده است.

در حال حاضر، یک روش خاص و یا ترکیبی از روش‌ها که برای پیش‌پردازش همه مجموعه داده‌ها از همه مناطق تحت مطالعه مناسب باشد، وجود ندارد. به عبارت دیگر نوع و تعداد روش‌های مورد نیاز برای پیش‌پردازش، وابسته به مکان و نوع داده طیفی است (Stenberg *et al.*, 2010). دلیل این موضوع را می‌توان در تنوع مشخصه‌های طیفی مورد استفاده برای تخمین خصوصیات خاک مناطق مختلف دانست.

### ۳-۳-۲-۵- روش‌های انتخاب متغیر

یکی از مشکلات کار با داده‌های طیفی با دقت بالا وجود متغیرهای زائد است. به طور کلی، با یک اندازه‌گیری طیفی، صدها و یا حتی هزاران متغیر (طول موج) به دست می‌آید که بسیاری از آن‌ها

<sup>1</sup> Multiplicative Scatter Correction

<sup>2</sup> Standard Normal Variate

ارتباطی با غلظت عناصر سمی نداشته و سبب پیچیدگی و زمان‌بر شدن فرآیند مدل‌سازی می‌گردند. ژیاوبو و همکاران (Xiaobo et al., 2010)، در مطالعه خود نشان دادند که قابلیت پیش‌بینی مدل با انتخاب مناسب برخی از طول موج‌ها می‌تواند افزایش یابد. بنابراین، به منظور ایجاد یک مدل کالیبراسیونی مناسب و کارآمد، از روش‌هایی همچون الگوریتم ژنتیک<sup>۱</sup> (GA) (Leardi and Gonzalez, 1998)، حذف متغیرهای بی‌ارزش<sup>۲</sup> (UVE) و الگوریتم تصویرسازی پیوسته<sup>۳</sup> (SPA) (Centner et al., 1996; Ye et al., 2008) استفاده می‌شود. در این مطالعه، از روش الگوریتم ژنتیک، برای انتخاب متغیرهای طیفی ورودی به مدل‌های شبکه عصبی مصنوعی استفاده گردید. در بقیه مدل‌ها، طیف کامل برای مدل‌سازی و پیش‌بینی غلظت عناصر سمی به کار برده شد و انتخاب متغیرهای مستقل برای آن‌ها به مطالعات آینده موکول گردید.

### ۳-۳-۳- مکانیزم پیش‌بینی

همان‌طور که در فصل اول اشاره شد، میزان جذب خاک در محدوده طیف مرئی، فرو سرخ نزدیک و فرو سرخ طول موج کوتاه (VNIR/SWIR) (۳۵۰-۲۵۰۰ nm)، عموماً به حضور اکسیدهای آهن، کانی‌های رسی، کربنات‌ها، آب و مواد آلی وابسته است. بسیاری از اکسیدهای آهن در محدوده VNIR/SWIR دارای خصوصیات جذبی هستند (Torrent and Barrón, 2002). کانی‌های رسی نیز به دلیل حضور OH، H<sub>2</sub>O و CO<sub>3</sub>، در محدوده طیفی فرو سرخ نزدیک طول موج کوتاه (۲۵۰۰-۱۱۰۰) برخی خصوصیات طیفی شاخص دارند (Clark, 1999).

بعضی از عناصر واسطه (مانند نیکل، مس، کبالت و کروم) در دو صورت می‌توانند در محدوده طیفی VNIR/SWIR خصوصیات طیفی نشان دهند: ۱- غلظت آن‌ها بسیار بالا باشد ( $>4000 \text{ mg kg}^{-1}$ ) و ۲- در لایه اوربیتالی d غیر اشباع باشند (Wu et al., 2007). دلیل این موضوع این است که وقتی اتم یک عنصر واسطه در شرایط خاصی قرار می‌گیرد، سطح انرژی اوربیتال‌های d با

<sup>1</sup> Genetic Algorithm

<sup>2</sup> Uninformative Variable Elimination

<sup>3</sup> Successive Projection Algorithm



انتقال یک الکترون از سطح پایین تر به سطح بالاتر شکسته شده و بنابراین انرژی الکترومغناطیس جذب می‌گردد (Clark, 1999).

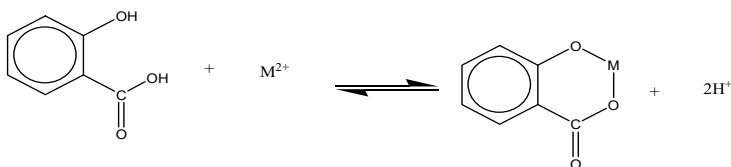
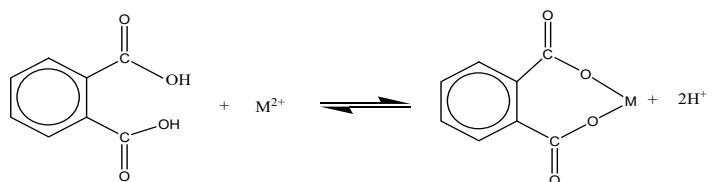
در غلظت‌های بالاتر از  $4000 \text{ mg.kg}^{-1}$ ، کروم و مس در طول موج‌های  $610$  و  $830$  نانومتر دارای خصوصیات طیفی هستند. با این حال این غلظت بالای عناصر سمی تنها در مناطق به شدت آلوده معدنی و صنعتی رخ داده و در بسیاری مناطق، مقادیر غلظت بسیار پایین تر است. در صورت پایین بودن غلظت عناصر سمی موجود در خاک، آن‌ها مشخصه طیفی در محدوده VNIR/SWIR نداشته و این به این معناست که سنجش مستقیم غلظتشان با استفاده از ویژگی‌های طیفی بسیار سخت است (He et al., 2009).

اگرچه عناصر سمی موجود در خاک -با غلظت‌های متوسط تا پایین- فاقد خصوصیات طیفی هستند، اما به راحتی می‌توانند به اکسیدهای آهن، رس‌ها و مواد آلی متصل شوند (Wu et al., 2007). کاتیون‌های فلزی ( $M^{2+}$ ) بر سطوح هیدروکسیل (ROH که R می‌تواند Fe, Al, Si, Mn و ... در سطوح کانی‌ها باشد) به طریق زیر جذب می‌گردند:



در این واکنش، با جذب کاتیون‌های  $M^{2+}$ ، یون‌های  $\text{H}^{+}$  از ROH (مانند AlOH, SiOH یا FeOH) موجود بر روی سطوح برخی از کانی‌ها همچون رس‌ها و اکسیدهای فلزی جدا می‌گردد. در نتیجه، افزایش کاتیون‌های عناصر سمی باعث کاهش در میزان ROH و افزایش RO (مانند اکسیدهای آهن) در سطوح کانی‌های مذکور می‌شود (Choe et al., 2008; Rathod et al., 2013). علاوه بر این عناصر سمی با مواد آلی خاک ترکیب شده و کمپلکس‌های فلزی را تشکیل می‌دهند (شکل ۳-۴). از این رو غلظت این عناصر در خاک ارتباط نزدیکی با غلظت رس‌ها، اکسیدهای آهن و مواد آلی خاک دارند. ارتباط بین عناصر سمی و مواد آلی خاک به تفصیل توسط کاتابا-پندیاس (Kabata-Pendias, 2010) ارائه شده است.

بنابراین، غلظت عناصر سمی موجود در خاک را با استفاده از ارتباطی که بین آن‌ها و اجزای دارای ویژگی‌های طیفی خاک وجود دارد، می‌توان تخمین زد (Kooistra *et al.*, 2001; Wu *et al.*, 2005; Xueguang *et al.*, 2012). مکانیزم غیر مستقیم تخمین غلظت عناصر سمی به خوبی توسط لیو و همکاران (Liu *et al.*, 2011) مورد مطالعه قرار گرفته است. در مطالعه آن‌ها در ابتدا مدلی به منظور تخمین مقدار مواد آلی خاک با استفاده از داده‌های طیفی ارائه گردید. سپس مدل دوم ارتباط بین غلظت عناصر سمی و مواد آلی خاک را با داده‌های حاصل از اندازه‌گیری‌های شیمیایی معین ساخت. در نهایت از ترکیب دو مدل مذکور، غلظت عناصر سمی با استفاده از اطلاعات طیفی خاک تعیین گردید. پس از آن، در مطالعات بسیاری به منظور جایگزین نمودن روش‌های شیمیایی اندازه‌گیری غلظت عناصر سمی، ارتباط بین عناصر سمی و مواد آلی (Malley and Williams, 1997; Kooistra *et al.*, 2001; Xia *et al.*, 2007; Liu *et al.*, 2011; Kemper and Sommer, 2002) اکسیدهای آهن (Wu *et al.*, 2005; Wu *et al.*, 2007; Gannouni *et al.*, 2012) و همچنین کانی‌های رسی (Kooistra *et al.*, 2001; Wu *et al.*, 2007; Xia *et al.*, 2007; Gannouni *et al.*, 2012) مورد بررسی قرار گرفت.



شکل ۳-۴- اشکال مختلف تشکیل کمپلکس بین کاتیون‌های فلزی و مواد آلی خاک  
(Piccolo and Stevenson, 1982)

با این حال، از میان عواملی همچون مواد آلی، اکسیدهای آهن و کانی‌های رسی، عاملی که نقش پل ارتباط دهنده عناصر سمی و طیف انعکاسی را ایفا می‌نماید، کاملاً وابسته به موقعیت بوده و از یک منطقه به منطقه دیگر فرق می‌کند. این بدان معناست که مکانیزم تخمین غلظت عناصر با استفاده از ویژگی‌های طیفی اجزای خاک امکان دارد در مناطق مختلف متفاوت باشد.

مطالعه مکانیزم پیش‌بینی غلظت عناصر سمی از طریق طیف‌سنجی با بررسی دو نوع همبستگی

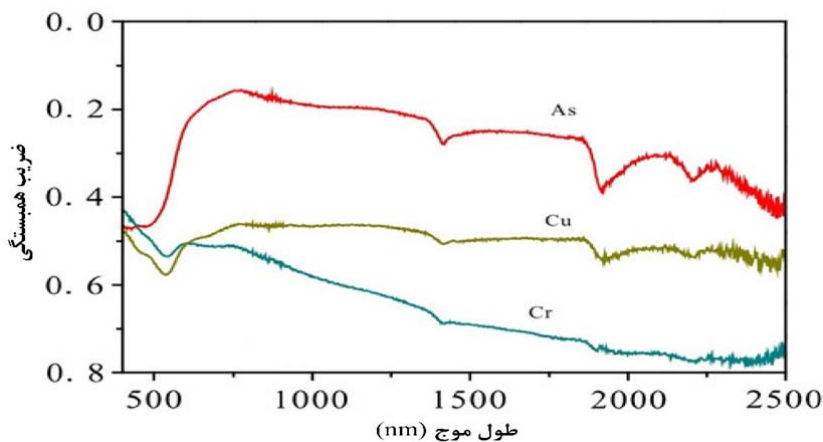
انجام می‌شود:

### ۳-۳-۱- همبستگی بین غلظت عناصر و طول موج‌های موثر

در این روش مکانیزم پیش‌بینی با بررسی و ترسیم نمودار ضرایب همبستگی پیرسون<sup>۱</sup> بین غلظت هر یک از عناصر سمی و میزان جذب در طول موج‌های مختلف طیف جذبی خام و پیش‌پردازش شده

<sup>۱</sup> Pearson's correlation coefficients

نمونه‌ها انجام می‌شود. نموداری که بالاترین همبستگی‌ها را در بین سه نمودار حاصل طیف خام، مشتق اول و مشتق دوم- داشته باشد، انتخاب و به کمک آن میزان اهمیت هر یک از متغیرها (طول موج‌ها) در پیش‌بینی غلظت عناصر سمی تعیین گردیده و تأثیرگذارترین و مفیدترین آن‌ها در فرآیند ایجاد مدل‌های پیش‌بینی کننده کشف می‌شوند. شکل ۳-۵ نمودار تغییرات ضرایب همبستگی بین غلظت عناصر کروم، مس و آرسنیک و طول موج‌های مختلف را در مطالعه پایش عناصر سمی در خاک مناطق کشاورزی در یک دلتای رودخانه‌ای در کشور چین نشان می‌دهد (Song et al., 2012).



شکل ۳-۵- نمودار ضرایب همبستگی بین غلظت عناصر سمی و طیف VNIR/SWIR (Song et al., 2012)

### ۳-۳-۲- همبستگی بین غلظت عناصر و پارامترهای مشخصه طیف

برای توصیف تغییرات صورت گرفته در سیگنال طیفی که به علت اتصال عناصر سمی به سطوح کانی‌ها رخ می‌دهد، لازم است واکنش اتصال فلز بر سطح کانی‌ها بررسی شود. با وجود حضور کانی‌های مشابه در نمونه‌های مختلف، وجود تفاوت‌هایی در ویژگی‌های طیفی (به عنوان مثال، تغییر در شکل ظاهری پیک) ممکن است ناشی از حضور مقادیر متفاوت کاتیون‌های مختلف در سطوح آن‌ها باشد. مدل تشکیل کمپلکس سطحی<sup>۱</sup> واکنش‌های اتصال و پیوند یون‌های فلزی بر روی گروه‌های تابعی سطحی کانی‌ها را که به منظور ایجاد یک واحد مولکولی پایدار انجام می‌گردد، توصیف می‌کند و بر اساس این واقعیت است که جذب یون‌ها در سطوح خاصی رخ می‌دهد. گروه‌های هیدروکسیل غیر

<sup>1</sup> Surface complexation model

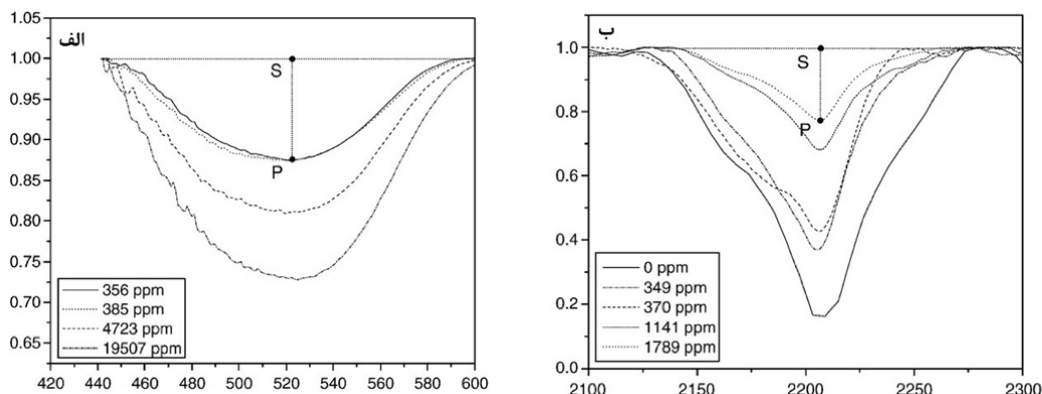
ارگانیک که به Al, Fe, Mn و یا Si سطحی روی اکسیدها یا Al و Si ظاهر شده در لبه‌های کانی‌های رسی متصل می‌شوند، مهمترین گروه‌های تابعی سطحی هستند. جذب کاتیون‌های فلزی ( $M^{2+}$ ) بر روی سطوح هیدروکسیل (ROH)، که در آن R می‌تواند آلومینیوم، آهن، منگنز، سیلیس و... باشد) در رابطه ۳-۸ شرح داده شد. طبق آن، افزایش غلظت کاتیون‌ها سبب کاهش هیدروکسیل‌ها (ROH) و افزایش RO در سطح کانی‌ها می‌گردد. با اتصال عناصر سمی و در نتیجه کاهش ROH و افزایش RO در سطوح کانی‌های رسی و اکسیدها، ممکن است تغییراتی در شکل قله‌های طیفی (مانند: عمق، مساحت و یا توازن طیف) در طول موج‌های خاص ایجاد گردد.

در مطالعه چوئی و همکاران (Choe et al., 2008)، تغییرات صورت گرفته در پارامترهای جذبی گروه‌های تابعی که عناصر سمی به آن‌ها متصل می‌شوند، در بازه طیفی VNIR و SWIR مورد بررسی قرار گرفت. پارامترهای مذکور عمق قله<sup>۱</sup> و مساحت قله<sup>۲</sup> بودند. در محدوده VNIR، تغییرات در پارامترهای طیفی، در اثر اتصال عناصر سمی با اکسیدهای آهن صورت می‌گیرد که دلیل آن بیشتر به خاطر شبکه بلوری و اثر انتقال شارژ است (Choe et al., 2008) (شکل ۳-۶-الف). تغییرات در پارامترهای طیفی در محدوده طول موج ۲۲۰۰nm نیز در اثر تغییرات در غلظت عناصر سمی متصل به شبکه هیدروکسیل (OH) بر روی سطح کانی‌های رسی و اکسیدهای فلزی رخ می‌دهد (شکل ۳-۶-ب).

---

<sup>1</sup> Peak depth

<sup>2</sup> Peak area



شکل ۳-۶- تغییرات طیفی در محدوده‌های VNIR و SWIR بر اساس تغییرات در غلظت عناصر سمی متصل به OH شبکه‌ای و اتصال اکسیژن. الف) عمق جذبی (S,P) در طول موج حدود ۵۰۰ nm با تغییر غلظت عناصر از ۳۵۶ ppm تا ۱۹۵۰۷ ppm ب) عمق جذبی (S,P) در طول موج حدود ۲۲۰۰ nm با تغییر غلظت عناصر از ۳۵۶ ppm تا ۱۹۵۰۷

در این رساله از روش اول، همبستگی بین غلظت عناصر و طول موج‌های مؤثر، برای بررسی ساز و کار پیش‌بینی غلظت عناصر سمی استفاده شد. میزان اهمیت هر یک از متغیرها (طول موج‌ها) در پیش‌بینی غلظت عناصر سمی با استفاده از آنالیز همبستگی پیرسون که معمولاً برای محاسبه میزان ارتباط خطی بین متغیرهای مستقل و وابسته انجام می‌گیرد، به دست آمد. برای این کار از تابع `cor.test` در بسته نرم افزاری R استفاده شد (R Development Core Team, 2014). در آنالیز همبستگی، مقدار  $p$  (p-value) مشخص می‌کند که آیا دو متغیر از لحاظ آماری با یکدیگر همبستگی دارند یا خیر. در مطالعه حاضر مقدار  $p$  کمتر از ۰/۰۵ به عنوان سطح همبستگی معنی‌دار مد نظر قرار گرفت. همچنین برای دستیابی به نتایج قابل اعتمادتر، ضریب همبستگی پیرسون بین غلظت عناصر سمی و مقدار اجزاء طیفی فعال موجود در نمونه‌های خاک به دست آمد.

علاوه بر ضریب همبستگی، ارتباط بین میزان کانی‌های آهن‌دار و رسی در نمونه‌های خاک و صحت پیش‌بینی بهترین مدل‌های پیشنهادی نیز مورد بررسی قرار گرفت. بر این اساس همه نمونه‌های در نظر گرفته شده برای اعتبارسنجی (۳۵ نمونه) دو مرتبه به صورت صعودی مرتب شدند. مرتبه اول بر اساس میزان اکسی/هیدروکسیدهای آهن و سپس بر اساس مقدار کانی‌های رسی موجود در آن‌ها. پس از آن، نمونه‌ها بر اساس مقادیر کانی‌های ذکر شده، در چند گروه با بازه یکسان

طبقه‌بندی شدند. خطای نسبی مطلق<sup>۱</sup> (ARE) بین مقادیر عناصر سمی واقعی و پیش‌بینی شده در هر نمونه به دست آمد و سپس میانگین خطای نسبی مطلق<sup>۲</sup> (MARE) در هر گروه محاسبه گردید (رابطه ۳-۹).

$$MARE = \frac{\sum \left| \frac{\text{predicted value} - \text{measured value}}{\text{measured value}} \right|}{n} \quad (۳-۹)$$

که در آن، n تعداد نمونه‌های اعتبارسنجی است. هر چقدر میزان MARE یک گروه کمتر باشد، صحت پیش‌بینی برای آن گروه بیشتر است. ارتباط نزدیک بین صحت پیش‌بینی میزان عناصر سمی و مقدار هر یک از اجزای طیفی فعال (اکسید آهن یا کانی رسی)، اهمیت آن جزء را در ساز و کار پیش‌بینی با کمک VNIR/SWIR نشان می‌دهد.

### ۳-۳-۴ - گونه‌پذیری

در این رساله بر آن شدیم که با استفاده از ارتباط طیفی بین عناصر و اجزای جاذب آن‌ها که دارای مشخصه طیفی هستند (اکسی/هیدروکسیدهای آهن و کانی‌های رسی)، برای اولین بار گونه‌پذیری عناصر را نیز تا حد امکان بررسی نماییم. بدیهی است این کار تنها برای فازهایی میسر است که دارای مشخصه طیفی باشند. با توجه به مطالعه صورت گرفته در دمپ‌های باطله معدن مس سرچشمه توسط یوسفی (یوسفی، ۱۳۹۳) و از بین فازهای معرفی شده توسط او، اکسی هیدروکسیدهای آهن و منگنز و کانی‌های رسی (مسکویت، ایلیت، کاتولینیت، مونت موریلونیت و کلریت) دارای مشخصه طیفی بوده و از طریق طیف‌سنجی به جذب احتمالی عناصر سمی توسط آن‌ها می‌توان پی برد.

<sup>1</sup> Absolute Relative Error

<sup>2</sup> Mean Absolute Relative Error

### ۳-۳-۵- روش‌های مدل‌سازی

به دلیلی همپوشانی باندها در داده‌های طیف‌سنجی، باید از روش‌های مدل‌سازی برای استخراج اطلاعات طیفی و تخمین خصوصیات خاک، استفاده نمود. نقش اصلی روش‌های مدل‌سازی (آماري و داده‌کاوي)، استخراج اطلاعات طیفی و سپس ایجاد مدل رگرسیونی به منظور برقراری ارتباط بین داده‌های طیفی (متغیرهای مستقل/پیش‌بینی کننده‌ها/ $X$ ) و خصوصیات مورد نظر خاک (متغیرهای وابسته/پاسخ‌ها/ $Y$ ) در نمونه‌های جمع‌آوری شده است. تاکنون روش‌های متعددی به منظور تخمین غلظت عناصر سمی با کمک VNIR/SWIR به کار رفته‌اند که هر کدام مزایا و معایب خاص خود را داشته‌اند. روش‌های رگرسیونی که در این مطالعه مورد استفاده قرار می‌گیرند عبارتند از: رگرسیون تک متغیره<sup>۱</sup> (UR)، رگرسیون خطی چندگانه<sup>۲</sup> (MLR)، رگرسیون اجزای اصلی<sup>۳</sup> (PCR)، رگرسیون حداقل مربعات جزئی<sup>۴</sup> (PLSR)، رگرسیون ماشین بردار پشتیبان<sup>۵</sup> (SVMR)، درخت رگرسیون تقویت شده<sup>۶</sup> (BRT)، شبکه‌های عصبی مصنوعی<sup>۷</sup> (ANN)، روش اسپلاین رگرسیون تطبیقی چند متغیره<sup>۸</sup> (MARS)، جنگل تصادفی<sup>۹</sup> (RF)، شبکه کشسانی<sup>۱۰</sup> (ENET) و یادگیری بر پایه حافظه<sup>۱۱</sup> (MBL). در پژوهش حاضر، برخی از روش‌های ذکر شده برای اولین بار به منظور پیش‌بینی غلظت عناصر سمی مورد استفاده قرار گرفتند.

شایان ذکر است پیش از انجام عملیات مدل‌سازی، داده‌ها (نمونه‌ها) به طور تصادفی به دو گروه کالیبراسیون (آموزش) و اعتبارسنجی (آزمون) تقسیم گردیدند. سپس مدل‌ها با روش اعتبارسنجی

---

<sup>1</sup> Univariate Regression

<sup>2</sup> Multiple Linear Regression

<sup>3</sup> Principal Component Regression

<sup>4</sup> Partial Least Squares Regression

<sup>5</sup> Support Vector Machines Regression

<sup>6</sup> Boosted Regression Tree

<sup>7</sup> Artificial Neural Networks

<sup>8</sup> Multivariate Adaptive Regression Splines

<sup>9</sup> Random Forest

<sup>10</sup> Elastic Net

<sup>11</sup> Memory-Based Learning



متقابل یکی بیرون<sup>۱</sup> بر روی داده‌های کالیبراسیون ساخته شدند. در روش اعتبارسنجی متقابل همه نمونه‌های موجود در گروه کالیبراسیون به جز یک نمونه در ایجاد مدل شرکت می‌کنند. کارایی مدل ساخته شده با تخمین نمونه‌ای که در مدل‌سازی شرکت نکرده، انجام می‌شود و خطای پیش‌بینی به دست می‌آید (Gomez et al., 2012). این روند تا زمانی که همه نمونه‌ها یک بار از فرآیند مدل‌سازی کنار گذاشته شوند ادامه یافته و خطای نهایی با میانگین‌گیری از خطاهای به دست آمده برای تک تک نمونه‌ها محاسبه می‌گردد. ارزیابی نهایی مدل‌های توسعه داده شده نیز با داده‌های اعتبارسنجی انجام می‌شود. در این پژوهش، برای ایجاد شرایط غیر اریب<sup>۲</sup>، تقسیم‌بندی تصادفی نمونه‌ها و به تبع آن توسعه هر یک از مدل‌های رگرسیونی با اعتبارسنجی متقابل، سه مرتبه انجام گرفت. واضح است که ارزیابی نهایی نیز سه مرتبه بر روی داده‌های اعتبارسنجی صورت گرفت و با میانگین‌گیری نتیجه نهایی مشخص شد.

### ۳-۳-۵-۱- رگرسیون تک متغیره

رگرسیون تک متغیره، تنها از یک شاخص طیفی و یا بانندی که بیشترین همبستگی را با غلظت عنصر سمی دارد استفاده می‌کند و شامل مدل‌های خطی، توانی، نمایی، مرتبه دوم، مرتبه سوم، معکوس و لگاریتمی است (da Silva Chagas et al., 2016). مدل‌های UR از لحاظ فیزیکی ساده و قابل فهم هستند اما چون تنها از یک متغیر مستقل استفاده می‌کنند، نتایجی که ارائه می‌دهند چندان قابل مقایسه با مدل‌های رگرسیونی حاصل از روش‌های چند متغیره نیست. نرم افزار SPSS برای ایجاد مدل‌های UR مورد استفاده قرار گرفت.

---

<sup>1</sup> Leave One Out Cross Validation

<sup>2</sup> Unbias

### ۳-۳-۵-۲- رگرسیون خطی چندگانه گام به گام

رگرسیون خطی چندگانه (MLR)، روشی سنتی بوده که معمولاً با ترکیب خطی چند اندیس یا باند طیفی منتخب که بالاترین همبستگی را با غلظت عناصر سمی دارند، مدل‌سازی را انجام می‌دهد. گاهی امکان دارد به دلیل ناسازگاری<sup>۱</sup> بالای داده‌های طیفی، مدل MLR به خوبی بر روی آن‌ها عمل نکند. بنابراین، برای حل این مشکل، از روش‌های رگرسیون خطی چندگانه گام به گام<sup>۲</sup> (SMLR) و یا همزمان<sup>۳</sup> (EMLR) استفاده می‌شود.

SMLR از یک روش پیشرو یا پسرو برای انتخاب تدریجی متغیرهای مستقل بر اساس یک سطح معنی‌داری که معمولاً ۰/۰۵ در نظر گرفته می‌شود، استفاده می‌کند. ورود متغیرها به مدل در روش گام به گام به صورت یک به یک است. به این صورت که ابتدا متغیری که بیشترین همبستگی را با متغیر وابسته دارد انتخاب و وارد تحلیل می‌شود. دومین متغیر، متغیری است که پس از متغیر مستقل اول بیشترین همبستگی را با متغیر وابسته دارد. در این روش با ورود متغیرهای جدید، متغیرهایی که قبلاً وارد معادله شده‌اند از نو آزموده می‌شوند تا مشخص شود آیا حضور آن‌ها هنوز هم به موفقیت مدل کمک می‌کند یا خیر. بنابراین احتمال دارد برخی متغیرهایی که قبلاً قدرت تبیین بالایی داشته‌اند در مرحله بعدی حذف شوند. اگر متغیرهایی که وارد معادله می‌شوند نقش معنی‌داری در رگرسیون نداشته باشند، از آن خارج می‌گردند.

در روش EMLR کلیه متغیرهای مستقل به طور همزمان وارد مدل می‌شوند تا تأثیر کلیه متغیرهای مهم و غیر مهم بر متغیر وابسته مشخص گردد. یکی از مشکلات روش همزمان این است که چون تمامی متغیرها بدون توجه به ضریب همبستگی‌شان با متغیر وابسته وارد معادله می‌شوند، احتمالاً متغیرهایی هم که حضورشان در معادله معنی‌دار نیست، در آن باقی می‌مانند که در اثر این حضور نابجا، کارایی مدل کاهش می‌یابد. در این مطالعه از روش‌های EMLR و SMLR برای ایجاد

<sup>1</sup> Collinearity

<sup>2</sup> Stepwise Multiple Linear Regression

<sup>3</sup> Enter Multiple Linear Regression

مدل‌های رگرسیونی استفاده شد. بدین منظور تابع lm نرم افزار R که توانایی انتخاب بهترین متغیرهای مؤثر و انجام MLR را به صورت همزمان و گام به گام دارد، مورد استفاده قرار گرفت (R development Core Team, 2016).

### ۳-۳-۵-۳- رگرسیون اجزای اصلی

رگرسیون اجزای اصلی (PCR)، ترکیبی از دو روش آنالیز مؤلفه‌های اصلی و MLR است. در ابتدا ماتریس متغیرهای مستقل (X) با کمک آنالیز مؤلفه‌های اصلی به اجزای اصلی متعامد تجزیه می‌گردد. سپس به جای استفاده از ماتریس X، از اجزای اصلی (PCs) به منظور ایجاد مدل‌های MLR استفاده می‌شود (Martens and Naes, 1992). حداکثر تعداد اجزای اصلی بر اساس کمترین مقدار میانگین مربعات خطای اعتبار سنجی متقابل<sup>۱</sup> بر روی داده‌های کالیبراسیون تعیین می‌گردد. به دلیل استفاده از همه و یا تعدادی از اجزای اصلی به دست آمده - که با یکدیگر متعامد هستند- عملکرد روش PCR زمانی که متغیرهای مستقل دچار مشکل همبستگی بالا باشند، بسیار قابل توجه است. به منظور مدل‌سازی با روش PCR از نرم افزار Unscrambler استفاده گردید (Camo<sup>®</sup> Inc., Oslo, Norway).

### ۳-۳-۵-۴- رگرسیون حداقل مربعات جزئی

این روش پس از معرفی توسط ولد و همکاران (Wold *et al.*, 2001) بسیار مورد توجه قرار گرفت به طوری که امروزه در اکثر آنالیزهای کمی مربوط به داده‌های طیفی استفاده می‌شود. روش رگرسیون حداقل مربعات جزئی (PLSR) که گاهی تصویر به ساختار مخفی<sup>۲</sup> نیز نامیده می‌شود، به طور همزمان ابعاد ماتریس متغیرهای مستقل (X) و وابسته (Y) را کاهش داده و فاکتورهای مخفی در X را که می‌توانند به خوبی فاکتورهای مخفی در Y را پیش‌بینی کنند، پیدا می‌کند. در واقع الگوریتم

<sup>1</sup> Cross validation

<sup>2</sup> Projection To Latent Structure

PLSR مراحل کاهش ابعادی و رگرسیون را با یکدیگر ترکیب نموده و فاکتورهای متعامد پی در پی را که باعث بیشینه شدن کواریانس بین متغیرهای مستقل و وابسته می‌گردند، انتخاب می‌نماید. در این حالت سیستم با استفاده از فاکتورهای کمتری به خطای کمینه باقیمانده همگرا می‌شود. این فرآیند متفاوت با روش PCR است که فقط PCA را بر روی ماتریس  $X$  انجام می‌دهد و سپس رگرسیون را بین مؤلفه‌های حاصل و ماتریس  $Y$  اعمال می‌کند.

در این مطالعه، روند مدل‌سازی PLSR با استفاده از روش اعتبارسنجی متقابل انجام شد. سپس با استفاده از نمودار واریانس باقیمانده بر حسب تعداد متغیرهای PLSR، تعداد فاکتورهای مخفی برای هر مدل تعیین گردید. بهترین حالت یافتن مدلی با کمترین مقدار فاکتورهای مخفی PLSR است که بیشترین تغییرات را هم در ماتریس  $X$  و هم در ماتریس  $Y$  توضیح دهد. در این پژوهش، مدل‌های PLSR نیز از طریق نرم افزار Unscrambler ایجاد گردید.

### ۳-۳-۵-۵-۳-۲- رگرسیون ماشین بردار پشتیبان

ماشین‌های بردار پشتیبان، مدل‌های یادگیری تحت نظارت هستند که نمونه‌ها را به صورت نقاط در فضا نشان می‌دهند و آن‌ها را طوری نگاشت می‌کنند که نمونه‌های متعلق به دسته‌های مختلف توسط یک حاشیه مشخص که تا حد امکان عریض است، از یکدیگر جدا باشند. علاوه بر اجرای دسته‌بندی خطی، SVM ها می‌توانند به صورت غیر مستقیم و با کمک ابزار کرنل، به خوبی دسته‌بندی غیرخطی را با نگاشت داده‌های ورودی به فضای جدید  $n$  بعدی انجام دهند.

ماشین‌های بردار پشتیبان به دو گروه عمده طبقه‌بندی ماشین بردار پشتیبان<sup>۱</sup> و رگرسیون ماشین بردار پشتیبان<sup>۲</sup> تقسیم می‌شوند. از مدل طبقه‌بندی ماشین بردار پشتیبان برای حل مسائل طبقه‌بندی و از روش رگرسیون ماشین بردار پشتیبان در انجام پیش‌بینی و تخمین تابع استفاده می‌گردد. روش

<sup>1</sup> Support Vector Machines Classification

<sup>2</sup> Support Vector Machines Regression

یادگیری بر اساس کرنل از تئوری یادگیری آماری<sup>۱</sup> است که از نگاشت ضمنی داده‌های ورودی به یک فضای ویژگی با ابعاد بالا کمک می‌گیرد (Vapnik, 2013). با استفاده از این به اصطلاح ترنند کرنلی، می‌توان یک فرآیند خطی به دست آورد و از آن به عنوان تابع تصمیم در مسائل غیر خطی بهره برد و در نهایت با تبدیل معکوس به فضای غیر خطی اولیه بازگشت. وپنیک برای کاربرد ماشین‌های بردار پشتیبان در مسائل رگرسیون از تابع خطایی استفاده کرد که خطاهایی که در یک فاصله معین  $\varepsilon$  از مقادیر واقعی باشند را نادیده بگیرد. در نهایت، مدل، پیچیدگی داده‌های آموزش را به یک زیر مجموعه از به اصطلاح بردارهای پشتیبان کاهش می‌دهد. بنابراین با در نظر گرفتن یک مجموعه آموزشی با  $N$  داده  $\{x_k, y_k\}_{k=1}^N$  شامل ورودی -بردار  $n$  بعدی  $(x \in \mathbb{R}^N)$  و خروجی شامل -بردار تک بعدی  $(y \in \mathbb{R})$  -رابطه ۳-۱۰ برای پیش‌بینی توسط وپنیک تعریف شده است:

$$y(x) = \sum_{k=1}^N \alpha_k K(x, x_k) + b \quad (10-3)$$

که در آن،  $b$  حد آستانه‌ای،  $K(x, x_k)$  تابع کرنل،  $\alpha_k$  ضرایب لاگرانژ،  $N$  تعداد داده‌ها،  $x_k$  داده ورودی و  $y$  خروجی است.

در این مطالعه از کرنل تابع پایه شعاعی<sup>۲</sup> (RBF) که یک هسته همه منظوره پرکاربرد است و کارایی خوبی در مواردی که فرض بر هموار بودن شرایط مسئله است، دارد، استفاده گردید (رابطه ۳-۱۱).

$$K(x, x_k) = \exp \left\{ -\frac{(x - x_k)^T (x - x_k)}{2\sigma^2} \right\}, k = 1, \dots, N \quad (11-3)$$

که در آن  $\sigma$  پارامتر تابع پایه شعاعی و  $T$  ترانهاده است.

در مطالعات متعددی از روش SVM به منظور پیش‌بینی مشخصات خاک با استفاده از داده‌های طیفی استفاده گردیده است ( Rossel and Behrens, 2010; Gholizadeh et al., 2015; )

<sup>1</sup> Statistical learning theory

<sup>2</sup> Radial Basis Function

Gholizadeh *et al.*, 2016). در این تحقیق، مدل SVM با کمک نرم افزار متلب ۲۰۱۴ ایجاد گردید (The MathWorks Inc., Natick, Massachusetts, USA).

### ۳-۳-۵-۶- درخت رگرسیون تقویت شده

بر اساس نظر براون (Brown, 2007)، درخت رگرسیون تقویت شده (BRT) یک روش داده‌کاوی یا تشخیص الگوی ایده‌آل برای بررسی خصوصیات خاک از طریق طیف‌سنجی VNIR/SWIR به شمار می‌رود. این روش یک تقسیم‌بندی بازگشتی باینری بر روی داده‌ها انجام می‌دهد (Gholizadeh *et al.*, 2016). در هر گره پایانی، یک مقدار پیش‌بینی شده به عنوان میانگین همه اندازه‌گیری‌های موجود در گره مذکور به دست می‌آید. به همین منوال پیش‌بینی‌های متعددی بر اساس نمونه‌برداری و وزن‌گذاری مجدد داده‌ها از طریق تکنیک‌های گروهی، انجام می‌شود (Friedman, 2001). این روش به داده‌های خارج از ردیف موجود در مجموعه داده‌های کالیبراسیونی حساس نبوده و توانایی این را دارد که پیش‌بینی خود را با وجود تعداد زیادی از روابط ضعیف موجود در مدل انجام دهد. شکل کلی مدل‌های تقویت شده در رابطه ۳-۱۲ مشاهده می‌شود (Friedman, 2001):

$$F(x; \{\beta_m, a_m\}_0^M) = \sum_{m=0}^M \beta_m h(x; a_m) \quad (12-3)$$

که در آن، تابع طبقه‌بندی ساده با پارامتر  $a$  و متغیر ورودی  $x$ ،  $m$  گام مدل و  $\beta_m$  ضریب وزن‌دهی است.

تابع طبقه‌بندی ساده یک بار دیگر و به منظور وزن‌دهی مجدد داده‌های کالیبراسیونی اعمال می‌گردد به طوری که مشاهدات با مقادیر باقیمانده بالاتر، وزن‌های به نسبت بالاتری در تکرارهای بعدی دریافت می‌کنند. طبقه‌بندی نهایی با یک رأی‌گیری وزنی مطابق رابطه ۳-۱۲ محاسبه می‌گردد (Brown, 2007). مزیت‌های اصلی BRT عبارتند از: ۱- قابلیت استفاده از تعداد زیادی از روابط ضعیف در یک مدل پیش‌بینی کننده؛ ۲- غیر حساس بودن نسبت به مقادیر خارج از ردیف در داده‌های کالیبراسیونی؛ ۳- عدم ضرورت تبدیل یکنواخت داده‌ها؛ ۴- ایمنی نسبی به بیش‌برازش

(Gholizadeh *et al.*, 2016). مدل‌سازی درخت رگرسیون تقویت شده توسط اکستنشن BRT از

بسته gbm در نرم افزار آماری R انجام شد (R Development Core Team, 2016).

### ۳-۳-۵-۷- جنگل تصادفی

جنگل تصادفی (Breiman, 2001) یک روش یادگیری گروهی<sup>۱</sup> است که صدها درخت تصمیم منفرد را با یکدیگر تجمیع می‌کند. هر درخت از یک بردار تصادفی که به صورت مستقل از نمونه‌های آموزشی انتخاب گردیده، ایجاد شده و در هر درخت، یک زیرمجموعه تصادفی از همه متغیرها به عنوان رگرسور در نظر گرفته می‌شود. پیش‌بینی نهایی برای هر مشاهده جدید برابر با میانگین مقادیر پیش‌بینی شده توسط تمامی درختان موجود در جنگل است. مطالعات نشان داده‌اند که صحت پیش‌بینی جنگل تصادفی به مراتب بالاتر از درخت تصمیم است (Breiman, 2001). جنگل تصادفی مزایای متعددی نسبت به بسیاری از روش‌های مدل‌سازی آماری دارد که از آن جمله می‌توان به توانایی مدل‌سازی شرایط غیرخطی، قابلیت کار با متغیرهای پیوسته و ناپیوسته، مقاومت در مقابل بیش‌برازش، مقاوم بودن نسبی به نوفه‌های موجود در داده‌ها، توانایی تعیین ارتباط بین متغیرهای موجود در داده‌ها و در نهایت تعداد کم پارامترهای مورد نیاز برای اجرا اشاره کرد (da Silva Chagas *et al.*, 2016). مشکل اصلی روش جنگل تصادفی را نیز می‌توان محدودیت در تفسیر نتایج دانست. چرا که رابطه بین متغیرهای مستقل و وابسته به صورت جداگانه در هر درخت موجود در جنگل قابل بررسی نیست و به این دلیل است که این روش را یک جعبه سیاه می‌نامند (Grimm *et al.*, 2008). در این مطالعه، از بسته جنگل تصادفی نرم افزار R برای ساخت مدل جنگل تصادفی استفاده گردید (R Development Core Team, 2016). برای استفاده از روش جنگل تصادفی سه پارامتر باید تعریف شوند: تعداد درختان موجود در جنگل ( $n_{tree}$ )، کمینه تعداد داده‌ها در گره (nodesize) و تعداد

---

<sup>۱</sup> Ensemble

متغیرهای مورد استفاده برای هر درخت ( $m_{try}$ ). تعداد پیش‌فرض برای  $n_{tree}$  در نرم افزار برابر با ۵۰۰ است. مطالعات صورت گرفته نشان داده‌اند که افزایش تعداد درختان کمکی به بهبود عملکرد مدل نمی‌کند. از این رو در این تحقیق از همین مقدار پیش‌فرض نرم افزار استفاده گردید. در هر گره، برای  $nodesize$  مقدار استاندارد مطالعات رگرسیونی - عدد ۵- در نظر گرفته شد. مقدار استاندارد برای  $m_{try}$  برابر با یک سوم کل تعداد متغیرهای پیش‌بینی لحاظ گردید (da Silva Chagas *et al.*, 2016).

### ۳-۳-۵-۸- اسپلاین رگرسیونی تطبیقی چند متغیره

MARS یک روش رگرسیون غیر خطی غیر پارامتری است که برای اولین بار توسط فریدمن (Friedman, 1991) پیشنهاد شد و روشی مناسب برای مدل‌سازی داده‌های با ابعاد بالاست. این روش تعمیم یافته رویکردهای پارتیشن بندی بازگشتی مانند درخت‌های رگرسیون و طبقه‌بندی<sup>۱</sup> (CART) است، که مدل‌های خطی قطعه‌ای را به جای مدل‌های ثابت قطعه‌ای مانند CART تولید می‌کند. توابع قطعه‌ای ایجاد شده به صورت یک مدل افزایشی تجمیع می‌گردند. MARS با اجرای توابع پایه خطی بین اجزای فضای تقسیم بندی شده، بر محدودیت توابع تخمین مورد استفاده در روش درخت رگرسیونی، که سطوح پاسخ ناپیوسته می‌دهند، غلبه می‌کند (Rossel and Behrens, 2010). به همین دلیل، صحت پیش‌بینی مورد انتظار در روش MARS بالاتر است. در سال ۱۹۹۴، MARS به عنوان یکی از مهمترین پیشرفت‌ها در آمار کاربردی در ده سال منتهی به آن سال معرفی گردید (Rossel and Behrens, 2010). برای ایجاد مدل‌های MARS از بسته earth نرم افزار R که توسط (Milborrow, 2016) توسعه داده شده است، استفاده گردید.

### ۳-۳-۵-۹- شبکه‌های عصبی مصنوعی

شبکه‌های عصبی مصنوعی (ANN)، مدل شبیه‌سازی شده شبکه‌های عصبی بیولوژیک هستند که از نرون‌های محاسباتی موازی متصل به هم تشکیل شده و با الهام از سیستم‌های عصبی طبیعی و با

<sup>۱</sup>Classification And Regression Trees



استفاده از مدل‌های ریاضی و توان رایانه عمل پردازش را انجام می‌دهند (Haykin, 1999) و می‌توانند برخی از جنبه‌های عملیاتی ساده مغز انسان را تقلید کنند. با مرتب کردن عصب‌ها در اشکال مختلف، می‌توان عملکرد مغز در زمینه‌هایی همچون ذخیره اطلاعات در حافظه، فهم ارتباط میان الگوها و واکنش مناسب در مقابل محرک را شبیه‌سازی نمود. از مهمترین مزیت‌های ANN می‌توان به قابلیت یادگیری، خود ساماندهی، مقاوم بودن و تحمل خطا در مدل‌سازی اشاره کرد.

کار با شبکه‌های عصبی شامل سه مرحله است: آموزش<sup>۱</sup>، تعمیم<sup>۲</sup> و اجرا. در مرحله آموزش، شبکه الگوهای موجود در داده‌های ورودی را با کمک روش‌های خاص یاد می‌گیرد. تعمیم، قدرت شبکه عصبی در ایجاد پاسخ‌های قابل قبول برای ورودی‌هایی است که عضو مجموعه سری آموزشی نبوده‌اند. اجرا نیز استفاده از شبکه عصبی برای عملکردی که به آن منظور طراحی گردیده است، می‌باشد. با وجود همه قابلیت‌ها، شبکه‌های عصبی سه مشکل اساسی دارند: ۱- وابستگی شدید به پارامترهای یادگیری و توپولوژی شبکه؛ ۲- پردازش زمان‌بر؛ ۳- شباهت آن‌ها به جعبه سیاهی که از نحوه کار آن اطلاع چندانی در دست نیست.

شبکه‌های عصبی بر اساس نحوه اتصال به دو دسته تقسیم می‌شوند: ۱- شبکه‌های با تغذیه پیشرو<sup>۳</sup> که ساده‌ترین و پرکاربردترین نوع شبکه‌های عصبی هستند و تنها یک جریان یک طرفه از لایه ورودی به سمت لایه خروجی وجود دارد و هیچ مسیر برگشتی موجود نیست؛ ۲- شبکه‌های با تغذیه برگشتی یا پسخور<sup>۴</sup> که حداقل یک سیگنال برگشتی از یک نرون به همان نرون یا نرون‌های همان لایه و یا لایه قبل وجود دارد. شبکه‌های پیشرو و برگشتی را به ترتیب استاتیک و دینامیک می‌نامند.

شبکه‌های عصبی مصنوعی با الگوبرداری از سیستم عصبی موجودات زنده و به خصوص مغز انسان از یک سری واحدهای ساختمانی اولیه به نام سلول عصبی، نرون، واحد پردازش یا گره تشکیل

---

1- Training

2- Generalization

3- Feed-Forward Network

4- Feed-Backward (feed-back) Network

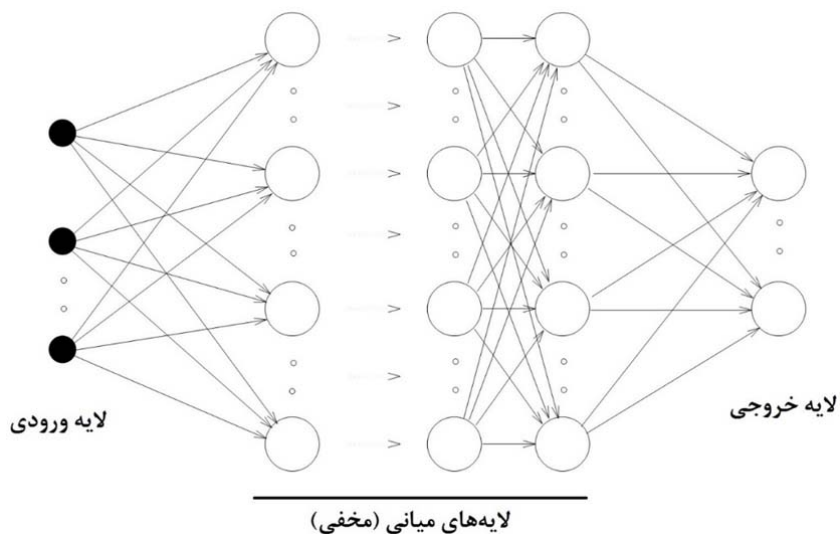
می‌شوند. هر نرون عصبی دارای چندین ورودی است که با هم ترکیب شده و پس از انجام عملیات پردازش، یک خروجی ایجاد می‌کنند. نوعی از ساختارهای متداول در شبکه‌های عصبی همان‌گونه که در شکل ۳-۷ نشان داده شده است، پرسپترون چند لایه<sup>۱</sup> (MLP) بوده که از لایه‌های ورودی، میانی و خروجی تشکیل می‌گردد. شبکه‌های عصبی اولیه تنها دو لایه (ورودی و خروجی) داشته و فقط قادر به حل مسائل خطی و ساده بودند. به دلیل قابلیت حل اکثر مسائل پیچیده و غیر خطی، در حال حاضر، شبکه سه لایه‌ای رایج‌ترین و پر کاربردترین ساختار است.

داده‌ها از طریق لایه ورودی وارد شبکه می‌شوند. لایه ورودی کار خاصی انجام نمی‌دهد و صرفاً داده‌ها را به خروجی خود انتقال می‌دهد. بر خلاف لایه ورودی، داده‌ها توسط تمام لایه‌های دیگر شبکه عصبی مورد پردازش قرار گرفته و در نهایت پاسخ شبکه از طریق لایه خروجی ارائه می‌گردد. لایه‌های بین لایه ورودی و لایه خروجی را لایه‌های میانی، داخلی یا پنهان<sup>۲</sup> می‌نامند. هر کدام از لایه‌ها دارای نرون‌هایی بوده و بردار ورودی به هر نرون در یک وزن برداری ضرب شده و سپس با حد آستانه‌ای داخلی نرون که بایاس نامیده می‌شود جمع می‌گردد. سپس مقدار مجموع که ورودی خالص نرون است توسط یک تابع فعال‌سازی اصلاح گردیده و خروجی نرون به دست می‌آید. هر نرون در یک لایه، به تک تک نرون‌های لایه بعد از خود متصل است. اگر یک شبکه سه لایه دارای  $m$  گره در لایه ورودی،  $n$  گره در لایه پنهان و  $p$  گره در لایه خروجی باشد، آن را به صورت شبکه  $m-n-p$  نشان می‌دهند. شکل ۳-۷ ساختار یک شبکه عصبی مصنوعی را نشان می‌دهد. شبکه طراحی شده باید توسط الگوریتم‌های یادگیری آموزش داده شود تا وزن‌ها و بایاس‌های آن اصلاح و احتمالاً بهینه گردند.

---

<sup>۱</sup> Multi-Layer Perceptron

<sup>۲</sup> - Hidden layer



شکل ۳-۷- ساختار یک شبکه عصبی مصنوعی

پس انتشار خطا (BP)، یکی از پر کاربردترین الگوریتم‌ها برای اهداف آموزشی است که یک روند تکرار شونده را به منظور کمینه کردن تفاوت بین مقدار واقعی و مقدار پیش‌بینی شده توسط شبکه انجام می‌دهد. این کار با اصلاح وزن‌ها و بایاس‌ها همزمان با انتشار به عقب خطای تخمین از لایه خروجی به لایه ورودی صورت می‌گیرد. روند مشابه در تکرارهای پی در پی انجام می‌گیرد تا وقتی که یکی از شرایط اتمام فرآیند آموزش رخ دهد.

در این مطالعه از یک شبکه عصبی پس انتشار خطا (BPNN) پیش‌خور چند لایه استفاده گردید. لایه ورودی شبکه طیف جذبی خاک در نظر گرفته شد در حالی که لایه خروجی به غلظت عنصر مورد نظر در خاک اختصاص یافت. پارامترهای آموزش شبکه به این صورت در نظر گرفته شد: نرخ یادگیری:  $0.3$ ، فاکتور ممنتم:  $0.1$ ، وزن ابتدایی  $0.3$ ، خطای رگرسیون مجاز  $0.01$  و حداکثر تکرار:  $1000$ . از آنجایی که راهی دقیق برای تعیین ساختار مناسب شبکه، الگوریتم آموزشی و توابع فعالسازی وجود ندارد، شبکه‌های متعددی با یک یا دو لایه میانی و تعداد متغیر نرون‌ها با استفاده از

الگوریتم‌های متنوع BP آموزش داده شدند. همه مراحل طراحی و اجرای شبکه‌های عصبی مصنوعی در نرم افزار متلب<sup>۱</sup> انجام گرفت.

### ۳-۳-۵-۱۰- شبکه کشسانی

شبکه کشسانی که اولین بار توسط زو و هستای (Zou and Hastie, 2005) معرفی گردید، یک روش رگرسیون نظام‌مند است که دو جریمه مرزی<sup>۲</sup> و جریمه کمترین انقباض مطلق و عملگر انتخاب<sup>۳</sup> (LASSO) را با یکدیگر ترکیب می‌نماید (رابطه ۳-۱۳).

$$\hat{\beta}(\lambda_1, \lambda_2) = \arg \min_{\beta} SSE + \lambda_1 \sum |\beta_j| + \lambda_2 \sum \beta_j^2 \quad (۳-۱۳)$$

که در آن، SSE جمع مربعات خطاها،  $\sum |\beta_j|$  جریمه LASSO و  $\sum \beta_j^2$  خطای مرزی/البه است. در آنالیز داده‌های با ابعاد بالا که بسیاری از متغیرهای مستقل با یکدیگر همبستگی دارند، در صورت استفاده از خطای LASSO تعدادی کمی از متغیرهای مستقل انتخاب گردیده و از بقیه صرف‌نظر می‌شود (مدل پراکنده)، در حالی که خطای مرزی/البه ضرایب متغیرهای مستقلی که با یکدیگر همبستگی دارند را منقبض می‌کند (مدل متراکم). جریمه شبکه کشسان دو جریمه مذکور را با یکدیگر ترکیب می‌کند به طوری که در صورت همبستگی بالای متغیرهای مستقل با یکدیگر، باز هم یک مدل پراکنده با قابلیت پیش‌بینی خوب به دست خواهد آمد. مزیت دیگر نت کشسان این است که توسط این روش می‌توان مسائلی با ابعاد بالا و تعداد نمونه‌های کم را حل نمود. به عنوان مثال در شرایطی که تعداد متغیرهای مستقل هم اندازه و یا بیشتر از تعداد نمونه‌ها باشد. در تحقیق حاضر، ENET با استفاده از بسته glmnet در نرم افزار R که توسط فریدمن و همکاران (Friedman *et al.*, 2016) توسعه داده شده است، اجرا گردید.

<sup>۱</sup> MATLAB

<sup>۲</sup> Ridge penalty

<sup>۳</sup> Least Absolute Shrinkage and Selection Operator

### ۳-۳-۵-۱۱- یادگیری بر پایه حافظه

یادگیری بر پایه حافظه (MBL)، یک رویکرد داده محور است که فرآیند استدلال انسانی را شبیه‌سازی می‌کند (Gholizadeh et al., 2016)، شرایط پیشین را به خاطر می‌آورد، آنها را برای حل مشکل موجود تطبیق می‌دهد، امکان حل مشکل را با راه حل جدید بررسی می‌کند و مهارت اخذ شده را برای توسعه دانش به خاطر می‌سپارد. در واقع MBL بر اساس این ایده است که رفتار هوشمند از طریق آنالیز مقایسه‌ای به دست می‌آید و نه پردازش انتزاعی ذهنی و قاعده‌مند (Gholizadeh et al., 2016). بر اساس نظر دالمنز و وان دن بوش (Daelemans and Van den Bosch, 2005)، MBL خانواده‌ای از روش‌های یادگیری است که با اولویت دهی به تعمیم واضح و دقیق، مسائل جدید را با مواردی که در آموزش مشاهده نموده و در حافظه خود ذخیره کرده، مقایسه می‌نماید. در این روش، مستقیماً از خود موارد آموزشی فرضیه ساخته می‌شود (Russell and Norvig, 2002). این بدین معناست که پیچیدگی فرضیه با داده‌ها رشد می‌کند. بر خلاف سایر روش‌های یادگیری، هدف اصلی در MBL دست یافتن به یک تابع هدف جهانی و یا عمومی نیست. در MBL، برای یافتن راه حل یک مسأله جدید، تجربه‌های گذشته به صورت نمونه‌های مشابه از حافظه بازیابی شده و سپس با یکدیگر ادغام می‌گردند تا راه حلی را برای مسأله جدید بیابند. متعاقباً، برای هر مسأله جدید، یک تابع هدف جدید توسعه داده می‌شود. در واقع، MBL میانمایی را به صورت محلی و بر اساس کتابخانه طیفی و یا طیف‌های مرجع محلی انجام می‌دهد. این بدین معناست که روابط غیر خطی را می‌توان به راحتی تحلیل نمود. در ایجاد مدل MBL دو مجموعه داده مورد نیاز است. مجموعه‌ای از  $n$  نمونه مرجع (به عنوان مثال کتابخانه طیفی)،  $(X_r, Y_r) = \{X_{ri}, Y_{ri}\}_{i=1}^n$  و مجموعه‌ای از  $m$  نمونه برای پیش‌بینی،  $(X_u, Y_u) = \{X_{uj}, Y_{uj}\}_{j=1}^m$  که در آن  $Y_u$  ناشناخته است. پیش از آغاز مدل‌سازی، لازم است  $k$  همسایگی نزدیک هر داده موجود در مجموعه پیش‌بینی تعیین گردیده و سپس یک مدل محلی با کمک همسایگی‌های مذکور و به منظور پیش‌بینی  $Y_u$  از  $X_u$  کالیبره گردد. در این مطالعه، برای

انتخاب نزدیکترین همسایگی<sup>۱</sup> (NN) از معیار عدم وجود همبستگی استفاده گردید. هر نمونه با کمک NN، مشابهترین نمونه به خود را از نظر مؤلفه‌های اصلی طیف VNIR/SWIR مشخص می‌کند. سپس مدل‌های محلی با اجرای میانگین وزن‌دار PLS برازش داده می‌شوند. میانگین وزن‌دار PLS، میانگین وزن‌دار همه مقادیر پیش‌بینی شده توسط مدل‌های PLS -در بازه بین کمترین و بیشترین تعداد مؤلفه‌های آن- است. در نتیجه، برای هر مسأله جدید، یک تابع هدف جدید توسعه داده می‌شود.

وزن هر مؤلفه از طریق رابطه ۳-۱۴ به دست می‌آید:

$$w_j = \frac{1}{s_{1:j} \times g_j} \quad (14-3)$$

که در آن  $S_{1:j}$  میانگین مربعات خطای باقیمانده طیفی نمونه‌های ناشناخته وقتی که در مجموع از  $j$  مؤلفه PLS استفاده می‌شود، است.  $g_j$  ریشه میانگین مربعات ضرایب رگرسیون مرتبط با  $j$  امین مؤلفه PLS می‌باشد. برای ایجاد مدل‌های MBL از بسته resemble نرم افزار R که توسط رامیرز- لویز و همکاران (Ramirez-Lopez *et al.*, 2013) توسعه داده شده است، استفاده گردید.

### ۳-۳-۶- معیارهای اعتبارسنجی

برای ارزیابی مدل‌های رگرسیونی و تعیین میزان صحت پیش‌بینی‌ها، از سه پارامتر ضریب همبستگی<sup>۲</sup> ( $R^2$ )، ریشه میانگین مربعات خطاها<sup>۳</sup> (RMSE) و انحراف از پیش‌بینی باقیمانده<sup>۴</sup> (RPD) استفاده شد. محاسبه همه پارامترهای مذکور بر روی داده‌های اعتبارسنجی انجام گرفت.  $R^2$  (رابطه ۳-۱۵) و RMSE (رابطه ۳-۱۶) را می‌توان با استفاده از تفاوت بین مقادیر مشاهده و پیش‌بینی شده اندازه‌گیری کرد.

$$R_p^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^n (y'_{pi} - y_{pi})^2}{\sum_{i=1}^n (y'_{pi} - \bar{y}_p)^2} \quad (15-3)$$

$$RMSE_p = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (y'_i - y_i)^2} \quad (16-3)$$

<sup>1</sup> Nearest Neighbor

<sup>2</sup> Correlation coefficient

<sup>3</sup> Root Mean Square Error

<sup>4</sup> Residual Prediction Deviation

که در آن‌ها  $y'_{pi}$  مقدار پیش‌بینی شده،  $y_{pi}$  مقدار مشاهده شده و  $N$  تعداد نمونه‌ها است.

RPD هم نسبت انحراف معیار به RMSE است (رابطه ۳-۱۷). معیار مطلوبیت (کیفیت و تعمیم‌پذیری) پیش‌بینی مدل را می‌توان بر اساس توصیف سه سطح از مقادیر به دست آمده  $R^2$  و RPD تعریف نمود: (۱) مدل‌هایی با پیش‌بینی کیفی عالی ( $RPD > 2$  یا  $R^2 > 0.8$ )، مدل با کیفیت متوسط ( $1/4 < RPD < 2$  یا  $0.8 < R^2 < 0.5$ ) و مدل غیر قابل استفاده ( $RPD < 1/4$  یا  $R^2 < 0.5$ ) (Chang et al., 2001).

$$RPD = \frac{SD}{RMSE_p} \quad (3-17)$$

که در آن، SD انحراف معیار داده‌های اعتبارسنجی است.

### ۳-۳-۷- توزیع فضایی

زمین آمار بر اساس نظریه تئوری متغیرهای منطقه‌بندی شده بنا گردیده و به منظور توصیف ساختار فضایی به کار می‌رود. روش میانبایی فضایی و برآورد مورد استفاده در زمین آمار، کریجینگ نامیده می‌شود و به دلیل غیر اریب<sup>۱</sup> بودن و مزایایی که نسبت به سایر روش‌های میانبایی فضایی (مانند روش فواصل وزن‌دار معکوس<sup>۲</sup>) دارد به طور گسترده در علوم خاک به منظور تخمین و نگاشت ویژگی‌ها در مناطقی که نمونه‌برداری انجام نشده، مورد استفاده قرار گرفته است (Chen et al., 2009).

مطالعات گذشته ثابت کرده‌اند که با ترکیب طیف‌سنجی و زمین آمار، می‌توان به تغییرات فضایی برخی ویژگی‌های خاک نیز دست یافت. چاکرابورتی و همکاران به منظور بررسی میزان گسترش آلودگی نفتی خاک از طیف‌سنجی و زمین آمار استفاده کرد (Chakraborty et al., 2012). کامارگو و همکاران با ترکیب طیف‌سنجی و روش‌های زمین آماری نقشه تغییرات رس، اکسیدهای آهن و

<sup>1</sup> Unbias

<sup>2</sup> Inverse distance

فسفات‌های جذب شده در اکسیسل‌ها<sup>۱</sup> را ترسیم نمود (Camargo *et al.*, 2015). همچنین چاکرابورتی و همکاران در مطالعه‌ای دیگر تغییرات فضایی محتوای آرسنیک در یک لندفیل در شرق شهر کلکته در هندوستان را بررسی نمود (Chakraborty *et al.*, 2017). چن و همکارانش نیز با کمک طیف‌سنجی مقدار کادمیوم موجود در خاک یک منطقه کشاورزی که با فاضلاب آبیاری می‌شود را پیش‌بینی کرده و با کمک زمین آمار نقشه‌های توزیع فضایی آن را ترسیم نموده و به تحلیل خطر پرداختند (Chen *et al.*, 2015).

واریوگرافی اولین قدم برای تعیین، تشریح و مدل‌سازی ساختار مکانی داده‌ها به منظور استفاده در کریجینگ است. موفقیت روش‌های کریجینگ - که بر اساس تعریف واریوگرام استوار هستند - به انتخاب مدل مناسب یا بهینه‌ی واریوگرام بستگی دارد. واریوگرام نمونه‌ها در ابتدا باید تخمین زده شود و مدل گردد تا میزان کمی تغییرپذیری متغیرهای تصادفی به عنوان تابعی از فاصله جدایش آن‌ها تعیین گردد.

در عمل، واریوگرام تجربی از طریق رابطه ۳-۱۸ محاسبه می‌شود:

$$\hat{\gamma}(h) = \frac{1}{2N(h)} \sum_{i=1}^{N(h)} [z(u_i + h) - z(u_i)]^2 \quad (3-18)$$

$\hat{\gamma}(h)$  مقدار واریوگرام برای تعداد  $N$  جفت نمونه است که با فاصله  $h$  (گام یا Lag) از یکدیگر جدا

شده‌اند،  $z(u_i)$  و  $z(u_i+h)$  نیز مقادیر متغیر ناحیه‌ای مورد نظر به ترتیب در نقاط  $u_i$  و  $u_{i+h}$  هستند.

مقدار واریوگرام به فاصله بین مقادیر یک متغیر ناحیه‌ای در دو نقطه وابسته است و اگر به جهت وابسته باشد، واریوگرام ناهمسانگرد<sup>۲</sup> و در غیر این صورت همسانگرد<sup>۳</sup> نامیده می‌شود. مؤلفه‌هایی که در واریوگرافی برای تشریح و مدل‌سازی رفتار واریوگرام‌ها استفاده می‌شود عبارتند از: دامنه تأثیر<sup>۴</sup>، حد آستانه یا سقف<sup>۵</sup> و اثر قطعه‌ای<sup>۱</sup>. واریوگرام، پس از دامنه تأثیر، که حداکثر فاصله‌ای است که پس از آن

<sup>1</sup> Oxisol

<sup>2</sup> Anisotropic

<sup>3</sup> Isotropic

<sup>4</sup> Range

<sup>5</sup> Sill



دیگر ساختار مکانی وجود ندارد، به مقدار ثابت می‌رسد. عرض واریوگرام از مبدأ، اثر قطعه‌ای نامیده می‌شود و بیانگر واریانس تصادفی و بدون ساختار است. اثر قطعه‌ای به علت وجود تغییرات در فواصل کمتر از حداقل فاصله نمونه‌برداری یا به دلیل وجود خطا به هنگام نمونه‌برداری و اندازه‌گیری بروز می‌کند. وقتی واریوگرام به مقدار ثابت خود می‌رسد، ارتفاع آن برابر مجموع واریانس تصادفی و ساختاردار یعنی حد آستانه با سقف واریوگرام است. نسبت واریانس ساختاردار به سقف، ساختار مکانی واریوگرام می‌باشد. مقدار کمتر از ۲۵ درصد نشان دهنده ساختار ضعیف، مقدار بین ۲۵ تا ۷۵ درصد بیانگر ساختار متوسط و مقدار ۷۵ درصد و بیشتر، نشان دهنده ساختار قوی برای متغیر مورد نظر است. برازش مدل مناسب بر واریوگرام تجربی اولین گام در میان‌یابی به روش کریجینگ است. هنگام مدل‌سازی واریوگرام، مدلی باید انتخاب گردد که کمترین مقدار مجموع باقیمانده‌ها<sup>۲</sup> را داشته باشد. از بین مدل‌های موجود (خطی، گوسی، نمایی و کروی)، متداول‌ترین مدل با بیشترین کاربرد در مطالعات زیست محیطی، مدل کروی است.

کریجینگ قادر است براساس نمونه‌های اندازه‌گیری شده در جامعه و مدل برازش شده بر واریوگرام تجربی، نقاط نمونه‌برداری نشده را بدون اریب و با حداقل واریانس برآورد کند. در میان روش‌های متعدد کریجینگ، کریجینگ معمولی<sup>۳</sup> (OK) شناخته شده‌ترین روش میان‌یابی تک متغیره بوده و بر این فرض استوار است که داده‌ها دارای میانگین ثابت بوده و این مقدار از قبل شناخته شده نیست. علاوه بر این در کریجینگ معمولی فرض بر این است که داده‌ها از توزیع نرمال پیروی می‌کنند. الگوریتم OK از ترکیب خطی وزن‌دار نقاط نمونه‌برداری شده که در همسایگی نقطه  $U_0$  قرار گرفته‌اند، استفاده می‌کند (رابطه (۳-۱۹):

---

<sup>1</sup> Nugget effect

<sup>2</sup> Residuals

<sup>3</sup> Ordinary Kriging

$$\begin{cases} Z^*(U_0) = \sum_{i=1}^n \lambda_i Z(U_i) \\ \sum_{i=1}^n \lambda_i = 1 \end{cases} \quad (19-3)$$

که در آن  $Z^*(U_0)$  مقدار تخمین زده شده در نقطه  $U_0$ ،  $Z(U_i)$  نمونه‌های در دسترس در موقعیت  $U_i$  و  $\lambda_i$  وزن اختصاص داده شده به مقدار نمونه و  $n$  تعداد نمونه‌های در نظر گرفته شده در پیش‌بینی است. برای حل معادله لازم است که شرایط بهینه از قبیل غیر اریب بودن (رابطه ۳-۲۰)

$$E[Z^*(U_0) - Z(U_0)] = 0 \quad (20-3)$$

و واریانس کمینه (رابطه ۳-۲۱)

$$Var[Z^*(U_0) - Z(U_0)] = 0 \quad (21-3)$$

مهیا گردد.

در رساله حاضر، نقشه‌های توزیع فضایی برای مقادیر غلظت هر عنصر که از طریق روش‌های شیمیایی و طیف‌سنجی (بهترین مدل رگرسیونی برای هر عنصر) به دست آمده است، به شرحی که در ادامه می‌آید، رسم شد. در ابتدا به منظور تخمین خود همبستگی فضایی<sup>۱</sup> و انتخاب مدل واریوگرام مناسب، نیمه واریوگرام‌ها با نسخه ۷ نرم افزار  $GS^+$ ، ایجاد شد. سپس، نقشه‌های توزیع فضایی محتوای عناصر سمی با استفاده از الگوریتم کریجینگ معمولی در نرم افزارهای سورفر<sup>۲</sup> (Golden Software Inc., USA) و آرک مپ ۱۰/۳<sup>۳</sup> (ESRI Inc., USA) به دست آمد. در نهایت نقشه‌های حاصل برای هر عنصر با یکدیگر مقایسه گردیده و توانایی مدل‌های رگرسیونی حاصل جهت تعیین توزیع فضایی مورد ارزیابی قرار گرفت.

### ۳-۴ - سنجش از دور

تجزیه و تحلیل خاک با استفاده از سنجش از دور، نتایج مطلوبی را در مطالعه فرآیندهای زیست محیطی، به ویژه در مناطق دارای آب و هوای خشک و نیمه خشک در بر داشته است. استفاده از

<sup>1</sup> Spatial autocorrelation

<sup>2</sup> Surfer

<sup>3</sup> ArcMap 10.3

سنجش از دور در محیط زیست بر اساس خصوصیات طیفی اهدافی است که با در نظر گرفتن قدرت تفکیک طیفی حسگرهای چند طیفی و فراطیفی کنونی، امکان تشخیص آن‌ها وجود دارد. به دلیل عدم وجود مشخصه طیفی در عناصر سمی دمپ، امکان استفاده مستقیم از سنجش از دور برای تهیه نقشه توزیع آن‌ها وجود ندارد. از این رو در این رساله از رویکرد غیر مستقیم استفاده از مدل‌های رگرسیونی به دست آمده استفاده گردید که در ادامه به آن پرداخته می‌شود. لازم به ذکر است که قبل از انجام روش مذکور، تصاویر اخذ شده باید پیش‌پردازش گردند که فرآیند آن برای هر تصویر به صورت مجزا شرح داده خواهد شد.

### ۳-۴-۱- تصاویر مورد استفاده

به منظور انتخاب تصاویر مناسب، علاوه بر محدوده طیفی پوشش دهنده، پارامترهای منطقه‌ای و شرایط اخذ به شرح زیر در نظر گرفته شد:

(الف) میانگین ارتفاع منطقه مورد مطالعه، (ب) ارتفاع سکو، (ج) تاریخ و زمان اخذ تصویر، (د) برآورد ریزگردها (دید)، (ه) مختصات منطقه، (و) بخار آب موجود در جو و (ز) مدل آب و هوایی (نیمه بیابانی).

### ۳-۴-۱-۱- استر

رادیومتر پیشرفته فضا برد بازتابی و گسیل گرمایی<sup>۱</sup> (ASTER)، سنجنده‌ای ژاپنی و یکی از پنج ابزار سنجش از دور نصب شده بر روی ماهواره ترا<sup>۲</sup> است که در سال ۱۹۹۹ توسط ناسا در مدار زمین قرار گرفت. این سنجنده از فوریه ۲۰۰۰ به گردآوری داده‌های سطحی از زمین مشغول است. استر تصاویر ماهواره‌ای از زمین را با قدرت تفکیک بالا و در ۱۴ باند مختلف از طیف الکترومغناطیس در بازه طیف مرئی (باندهای ۱ و ۲ از ۰/۵۲ تا ۰/۶۹ میکرومتر)، فرو سرخ نزدیک (باند ۳ از ۰/۷۸ تا ۰/۸۶

<sup>۱</sup>Advanced Spaceborne Thermal Emission and Reflection Radiometer

<sup>۲</sup> Terra

میکرومتر)، فرو سرخ طول موج کوتاه (باندهای ۴ تا ۹ از ۱/۶ تا ۲/۴۳ میکرومتر) و فروسرخ حرارتی (باندهای ۱۰ تا ۱۴ از ۸/۴۷۵ تا ۱۰/۹۵ میکرومتر) تهیه می‌کند (Abrams and Hook, 1995). قدرت تفکیک تصاویر استر از ۱۵ تا ۹۰ متر است. با توجه به هزینه پایین، دسترسی بالا و ویژگی‌های فنی منحصر به فرد، این حسگر می‌تواند نقشه‌برداری خاک را با استفاده از اطلاعات مربوط به خواص طیفی اجزای آن بهبود بخشد.

در ابتدا تصحیح کراس تاک<sup>۱</sup> بر روی تصویر اصلی استر (سطح ۱B) انجام گرفت. اثر کراس تاک به دلیل پراکنش نور باند ۴ استر به سایر باندهای SWIR بوده و سبب ایجاد نوفه در محل تلاقی آب و خاک می‌گردد (Vicente and de Souza Filho, 2011). پس از آن تصحیح اتمسفری با الگوریتم فلش<sup>۲</sup> در نرم افزار ENVI<sup>۳</sup> انجام و طیف تابشی به بازتابی تبدیل گردید. روند پیش‌پردازش ذکر شده اهمیت بالایی در کالیبراسیون پیکسل‌های تصویر استر به منظور مقایسه مشخصه‌های طیفی موجود در آن‌ها با طیف آزمایشگاهی نمونه‌ها داشت. در نهایت برهم نهی<sup>۴</sup> باندهای VNIR و SWIR به منظور فراهم نمودن شرایط کار همزمان با تمام ۹ باند تصویر استر انجام گرفت.

### ۳-۴-۱-۲- سنتینل ۲

سنتینل ۲<sup>۵</sup> یک ماموریت چند طیفی مشاهده زمین است که توسط آژانس فضایی اروپا<sup>۶</sup> (ESA) به عنوان بخشی از برنامه کوپرنیک<sup>۷</sup> برای انجام مشاهدات زمینی مانند نظارت بر جنگل، تشخیص تغییرات پوشش زمین و مدیریت بلایای طبیعی صورت می‌گیرد. سنتینل ۲ از دو ماهواره مشابه A و B تشکیل شده است که در یک مدار مشابه و با اختلاف فاز ۱۸۰° و در طرف مقابل یکدیگر در مدار حرکت می‌کنند. حسگر نصب شده بر روی سنتینل ۲ دارای ۱۳ باند طیف مرئی/فروسرخ نزدیک

<sup>1</sup> Crosstalk

<sup>2</sup> Fast Line-of-Sight Atmospheric Analysis of Hypercubes (FLAASH)

<sup>3</sup> Environment for Visualizing Images

<sup>4</sup> Stacking

<sup>5</sup> Sentinel-2

<sup>6</sup> European space agency

<sup>7</sup> Copernicus

(VNIR) و فرو سرخ طول موج کوتاه (SWIR) با توان تفکیک مکانی ۱۰ متری (۴ باند)، ۲۰ متر (۶ باند) و ۶۰ متر (۳ باند) است. راه اندازی سنتینل ۲A در تاریخ ۲۳ ژوئن ۲۰۱۵ ساعت ۰۱:۵۲ و سنتینل ۲B در ۷ مارس ۲۰۱۷ در ساعت ۰۱:۴۹ انجام گردید. تصویر سنتینل مورد استفاده در این مطالعه یک محصول سطح C-۱ با تصحیحات رادیومتریک و هندسی از قبیل اصلاح قائم<sup>۱</sup> و انطباق فضایی<sup>۲</sup> به یک سیستم مرجع جهانی با صحت در حد زیر پیکسل بود. تصحیح آتمسفری با الگوریتم Sen2Cor از طریق نرم افزار SNAP<sup>۳</sup> به منظور تبدیل مقادیر انعکاسی بالای جو به انعکاس سطحی صورت گرفت. در نهایت کلیه باندهای تصویر به پیکسل‌هایی با ابعاد ۱۰ متر -بهترین قدرت تفکیک سنتینل ۲- بازنویسی گردیدند.

### ۳-۴-۱-۳- هایپریون

حسگر هایپریون بر روی ماهواره EO-۱، میزان تابش در بازه طیفی ۴۰۰ تا ۲۵۰۰ نانومتر را با ۲۴۲ باند و قابلیت تفکیک طیفی ۱۰nm و مکانی ۳۰m اندازه‌گیری می‌کند. هر تصویر هایپریون منطقه‌ای با عرض ۷/۵ و طول ۱۰۰ کیلومتر را پوشش داده و کاربردهای گسترده‌ای در معدن، زمین شناسی، جنگل‌داری، کشاورزی و مدیریت زیست محیطی دارد. شرح مفصلی از ویژگی‌های هایپریون، عملیات و برنامه‌های کاربردی آن را می‌توان در مقاله فالکمن و همکاران (Folkman et al., 2001) مشاهده کرد.

تصحیح رادیومتری سیستمی از قبل بر روی تصویر سطح ۱R مورد استفاده در این مطالعه انجام شده بود. تصحیح هندسی با کمک یک تصویر لندست ETM<sup>+</sup> و با روش انطباق تصویر به تصویر صورت گرفت. پیش از انجام پردازش اصلی، باندهای ۱ تا ۸ (۳۵۷-۴۱۷ nm) و ۲۲۵ تا ۲۴۲ (nm)

<sup>1</sup> Ortho-reticification

<sup>2</sup> Spatial registration

<sup>3</sup> SNAP (Sentinel Application Platform)

۲۵۷۷-۲۴۰۶) به دلیل وجود مقادیر تهی<sup>۱</sup> و نوفه باندهای انتهایی و باندهای ۵۸ تا ۷۰ (۷۰-۱۰۶۸ nm) ۹۲۵) و ۷۱ تا ۷۷ (۸۵۲-۹۱۲ nm) به دلیل همپوشانی بین دو آشکارساز حسگر هایپریون حذف گردید. همچنین باندهای ۸ تا ۹ (۴۲۶-۴۳۷ nm) و ۲۲۲ تا ۲۲۴ (۲۳۷۵-۲۳۹۵ nm) نیز به دلیل تغییرات پیکسل به پیکسل مرتبط با تفاوت بین آشکارسازها از تصویر نهایی کنار گذاشته شدند. ۱۹۱ باند باقیمانده هایپریون توسط روش فلش به بازتاب تبدیل گردید.

### OLI -۴-۱-۴-۳

تصویربرداری عملیاتی سطح<sup>۲</sup> (OLI) زیر مجموعه‌ای از حسگرهای مربوط به پروژه لندست ۸ بوده که توسط شرکت Ball Aerospace & Technologies ساخته شده است و در محدوده‌های مرئی، فرو سرخ نزدیک و فرو سرخ طول موج کوتاه طیف الکترومغناطیس عکس‌برداری می‌کند. تصاویر آن با قدرت تفکیک مکانی ۱۵ (پانکروماتیک<sup>۳</sup>) و ۳۰ متری و دامنه ۱۸۵ کیلومتری (۱۱۵ مایل)، محدوده وسیعی از سطح زمین را پوشش داده و قابلیت تشخیص عوارضی همچون مراکز شهری، مزارع، جنگل‌ها و سایر کاربری‌های زمین را به مقدار کافی دارد. تصاویر اخذ شده به وسیله OLI هر شانزده روز کل سطح زمین را پوشش می‌دهد.

طراحی OLI یک پیشرفت در تکنولوژی حسگرهای پروژه لندست است و از رویکردی که توسط حسگر تصویربرداری پیشرفته سطح<sup>۴</sup> که در ماهواره EO-۱ ناسا استفاده شده است، بهره می‌برد. ابزارهایی که در ماهواره‌های پیشین لندست استفاده شده‌اند از آینه‌هایی برای جابجا نمودن دامنه دید و انتقال نور به تعداد کمی آشکارساز استفاده می‌کنند. در مقابل، OLI از آرایه‌های طولانی با بیش از ۷۰۰۰ آشکارساز در هر باند طیفی که در سطح کانونی آن تراز شده‌اند، استفاده نموده تا با کمک این

<sup>1</sup> Null values

<sup>2</sup> Operational Land Imager

<sup>3</sup> Panchromatic

<sup>4</sup> Advanced Land Imager

طراحی، ابزار اندازه‌گیری حساس‌تر گردد. با بهبود نسبت سیگنال به نوفه در مقایسه با ابزارهای قبلی لندست، OLI قابل اعتمادتر بوده و عملکرد بهتری فراهم می‌کند.

در این تحقیق، از یک تصویر استاندارد سطح یک با تصحیح زمینی (LIT) که تصحیحات رادیومتری سیستماتیک و هندسی - از طریق نقاط کنترل زمینی<sup>۱</sup> و مدل رقومی ارتفاع- از قبل بر روی آن انجام شده بود، استفاده گردید. تصحیح اتمسفری نیز به کمک الگوریتم فلش و با نرم افزار ENVI اجرا شد. همه باندهای تصویر، پیش از پردازش‌های اصلی به باند پانکروماتیک آن که دارای توان تفکیک مکانی ۱۵ متر است، بازنویسی گردیدند.

### ۳-۴-۱-۵-ALI

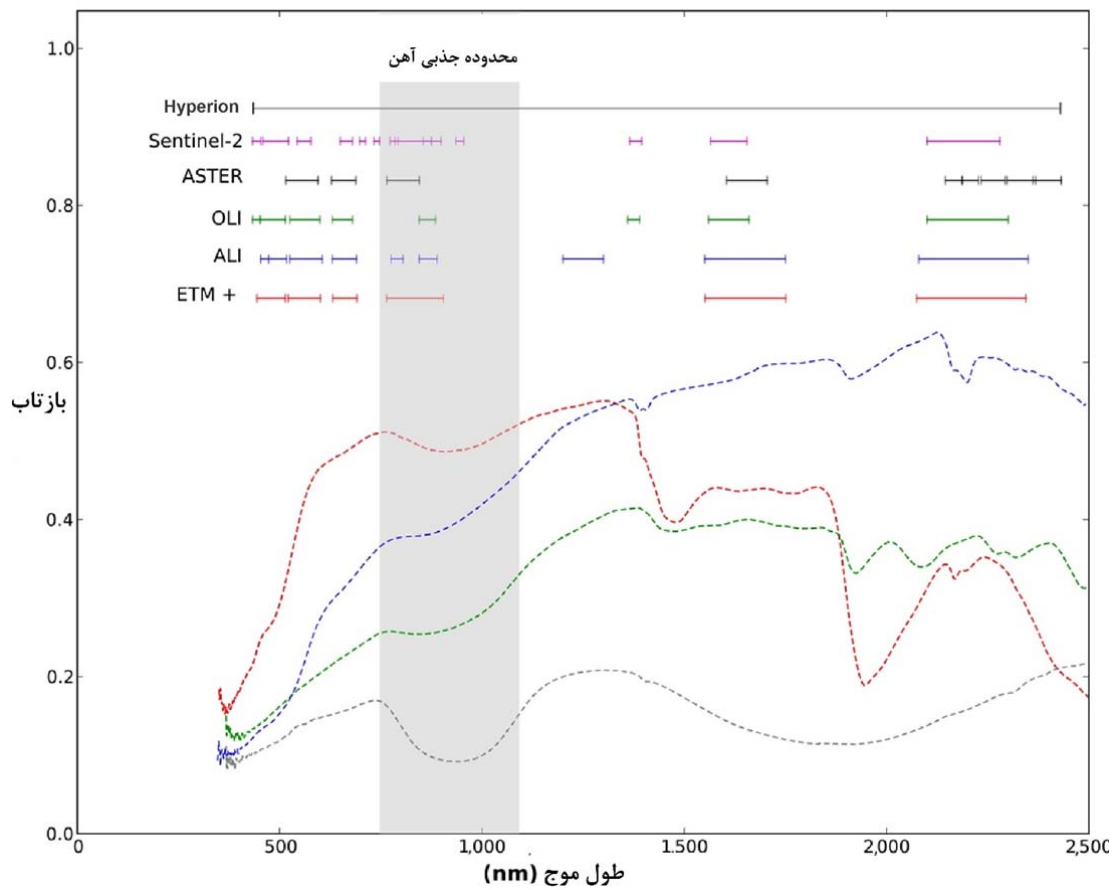
سنجنده تصویربردار زمینی پیشرفته<sup>۲</sup> به همراه هایپریون بر روی ماهواره EO-۱ بوده که در بازه طیفی VNIR/SWIR در ۱۰ باند طیفی با ابعاد پیکسلی ۳۰ متر و یک باند پانکروماتیک ۱۰ متر در فاصله ۷۰۵ کیلومتری زمین تصویربرداری می‌کند. این حسگر با لنزهای زاویه‌ای پهن برای ارائه زاویه دید ۱۵ در ۱/۶۲۵ درجه‌ای پیوسته طراحی شده است. ALI نسبت به پروژه لندست دارای سه باند اضافه بوده که محدوده‌های ۰/۴۳۳-۰/۴۵۳، ۰/۸۹۰-۰/۸۴۵ و ۱/۳-۱/۲ میکرومتر را پوشش می‌دهند. در این مطالعه تنها از باند پانکروماتیک تصویر ALI برای ترکیب با تصاویر OLI و هایپریون استفاده شد.

### ۳-۴-۱-۶-مقایسه محدوده‌های پوششی تصاویر

در شکل ۳-۸ و جدول ۳-۶ محدوده طیفی پوششی تصاویر مورد استفاده در این رساله نشان داده شده است.

<sup>1</sup> Ground Control Points

<sup>2</sup> Advanced Land Imager



شکل ۳-۸- موقعیت باندهای حسگرهای فرا/چند طیفی مورد استفاده در این مطالعه در مقایسه با چند حسگر دیگر (با تغییرات Mielke et al. 2014)



جدول ۳-۶- مقایسه مشخصات برخی تصاویر مورد استفاده در این مطالعه

عرض جاروبی (km)	قدرت تفکیک مکانی (m)	دامنه طیفی ( $\mu\text{m}$ )	شماره باند	محدوده	حسگر چند طیفی/فراطیفی	
۶۰	۱۵	۰/۵۲۰-۰/۶۰۰	۱	VNIR	استر	
		۰/۶۳۰-۰/۶۹۰	۲			
		۰/۷۸۰-۰/۸۶۰	۳N			
	۳۰	۳۰	۰/۷۸۰-۰/۸۶۰	۳B		SWIR
			۱/۶۰۰-۱/۷۰۰	۴		
			۲/۱۴۵-۲/۱۸۵	۵		
			۲/۱۸۵-۲/۲۲۵	۶		
			۲/۲۳۵-۲/۲۸۵	۷		
			۲/۲۹۵-۲/۳۶۵	۸		
۲/۳۶۰-۲/۴۳۰	۹					
۱۸۵	۳۰	۰/۴۳۳-۰/۴۵۳	۱	VNIR	OLI	
		۰/۴۵۰-۰/۵۱۵	۲			
		۰/۵۲۵-۰/۶۰۰	۳			
		۰/۶۳۰-۰/۶۸۰	۴			
		۰/۸۴۵-۰/۸۸۵	۵			
		۱/۵۶۰-۱/۶۶۰	۶			
		۲/۱۰۰-۲/۳۰۰	۷			
	۱۵	۱۵	۰/۵۰۰-۰/۶۸۰	۸		پانکروماتیک
			۱/۳۶۰-۱/۳۹۰	۹		Cirrus
۳۷	۱۰	۰/۴۸-۰/۶۹	-	پانکروماتیک	ALI	
		۰/۴۳۳-۰/۴۵۳	۱	VNIR		
	۳۰	۳۰	۰/۴۵-۰/۵۱۵	۱		SWIR
			۰/۵۲۵-۰/۶۰۵	۲		
			۰/۶۳-۰/۶۹	۳		
			۰/۷۷۵-۰/۸۰۵	۴		
			۰/۸۴۵-۰/۸۹	۴		
			۱/۲-۱/۳	۵		
			۱/۵۵-۱/۷۵	۵		
۲/۰۸-۲/۳۵	۷					

جدول ۳-۶- ادامه

عرض جارویی (km)	قدرت تفکیک مکانی (m)	دامنه طیفی ( $\mu\text{m}$ )	شماره باند	محدوده	حسگر چند طیفی/فراطیفی
۲۹۰	۶۰	۰/۴۲۱-۰/۴۵۷	۱	VNIR	سنیتینل ۲
	۱۰	۰/۴۳۹-۰/۵۳۵	۲		
	۱۰	۰/۵۳۷-۰/۵۸۲	۳		
	۱۰	۰/۶۴۶-۰/۶۸۵	۴		
	۲۰	۰/۶۹۴-۰/۷۱۴	۵		
	۲۰	۰/۷۳۱-۰/۷۴۹	۶		
	۲۰	۰/۷۶۸-۰/۷۹۶	۷		
	۱۰	۰/۷۶۷-۰/۹۰۸	۸		
	۲۰	۰/۸۴۸-۰/۸۸۱	۸A		
	۶۰	۰/۹۳۱-۰/۹۵۸	۹	SWIR	
	۶۰	۱/۳۳۸-۱/۴۱۴	۱۰		
	۲۰	۱/۵۳۹-۱/۶۸۱	۱۱		
۲۰	۲/۰۷۲-۲/۳۱۲	۱۲			
۷/۷	۳۰	۰/۴۰۰-۱/۰۰۰	پیوسته	VNIR	هایپریون
		۰/۹۰۰-۲/۵۰۰	پیوسته	SWIR	

### ۳-۴-۲- روش کار

در قسمت طیف‌سنجی ارتباط بین غلظت عناصر سمی و پاسخ‌های طیفی، از طریق بررسی مکانیزم پیش‌بینی و تعیین مشخصه‌های مهم طیفی (از قبیل طول موج‌های تأثیرگذار) میسر گردید. مشخصه‌های مذکور، با میزان عناصر سمی در نمونه‌های خاک همبستگی داشته و برای ایجاد مدل‌های رگرسیونی مختلف به منظور پیش‌بینی غلظت عناصر استفاده شد. در ادامه و در بخش سنجش از دور، مشخصه‌های طیفی به دست آمده از طیف‌سنجی نمونه‌های زمینی با مشخصه‌های طیفی مشابه در هر کدام از پیکسل‌های تصاویر مورد نظر که منطبق با نقاط نمونه‌برداری زمینی هستند، مقایسه آماری گردید. در صورت وجود ارتباط معنادار، از مشخصه‌های طیفی تصویر به عنوان متغیر مستقل در مدل‌های رگرسیون خطی ساخته شده در بخش طیف‌سنجی (حتی اگر جزء سه مدل برتر نبودند) برای تخمین غلظت و ترسیم توزیع عناصر سمی سطح دمپ، استفاده شد. در نهایت، پس از طبقه‌بندی، نقشه‌های حاصل با نقشه‌های توزیع به دست آمده از طیف‌سنجی مقایسه گردید.

پیش از هر چیز، برای تعیین درجه شباهت بین طیف بازتابی تصاویر و طیف‌های آزمایشگاهی، مقادیر پیکسل‌های تصویر با داده‌های حاصل از طیف‌سنجی نمونه‌های برداشت شده از موقعیت مشابه بر روی دمپ مقایسه شد. این کار با هدف ارزیابی امکان اعمال پردازش طیفی انجام شده بر روی طیف داده‌های آزمایشگاهی به تصویر، انجام گردید.

بدین منظور میزان تشابه طیفی پیکسل‌های تصویر با طیف نمونه‌هایی که از نظر مختصات GPS با آن‌ها مطابقت دارد، اندازه‌گیری گردید. سپس با در نظر گرفتن خطای ژئوکد و GPS، قابل اعتمادترین پیکسل‌ها انتخاب شدند. درجه تشابه طیفی با استفاده از روش نقشه‌بردار زاویه طیفی<sup>۱</sup> (SAM)، که درجه تشابه بین دو طیف را با محاسبه زاویه  $\theta(\vec{x})$  بین آن‌ها محاسبه می‌کند، تعیین گردید (۳-۲۲). در این روش، طیف‌ها به صورت بردارهای فضایی با ابعاد برابر با تعداد باندهای طیفی‌شان در نظر گرفته می‌شوند.

$$\theta(\vec{x}) = \cos^{-1} \left( \frac{f(\lambda)e(\lambda)}{\|f(\lambda)\| \|e(\lambda)\|} \right) \quad (۳-۲۲)$$

که در آن  $\lambda$  میزان بازتاب طول موج،  $f(\lambda)$  طیف پیکسل تصویر و  $e(\lambda)$  طیف نمونه خاک که با استفاده از دستگاه طیف‌سنج اندازه‌گیری شده است. مقادیر کوچکتر نشان‌دهنده درجه بالایی از تشابه بین دو طیف مورد نظر است. با ابزار SAM، درجه تشابه طیفی به صورت جداگانه برای محدوده‌های طیفی VNIR و SWIR اندازه‌گیری گردید.

علاوه بر این، از لحاظ آماری، میزان شباهت مقادیر ویژگی‌های طیفی تصاویر و نمونه‌های زمینی، با روش آنووا یک طرفه<sup>۲</sup> برای نمونه‌های دمپ و پیکسل‌های مرتبط با نقاط نمونه‌برداری تعیین شد. فرض صفر در آنووا یک طرفه این بود که بین میانگین مقادیر ویژگی‌های منتخب تصویر و طیف

<sup>۱</sup> Spectral Angle Mapper

<sup>۲</sup> One-way ANOVA

آزمایشگاهی تفاوت معنی‌داری وجود ندارد. این فرضیه با محاسبه مقدار F در سطح معنی‌داری ۰/۰۵ مورد آزمایش قرار گرفت.

### ۳-۴-۲-۱- ترکیب تصاویر<sup>۱</sup>

ماهواره‌های سنجش از دور، داده‌هایی با خصوصیات طیفی و مکانی مختلف از سطح زمین را جمع‌آوری می‌کنند. هر کدام از این داده‌ها، بخشی از خصوصیات عوارض زمینی را نمایان می‌سازند. استفاده از داده‌ها با خصوصیات مکانی و طیفی مختلف در کنار یکدیگر، استخراج اطلاعات از تصاویر ماهواره‌ای را دقیق‌تر می‌سازد. تاکنون، برای بهره‌برداری بهینه از داده‌های چند سنجنده‌ای، روش‌هایی تحت عنوان ترکیب داده‌های رقومی<sup>۲</sup> ارائه شده است. ترکیب تصاویر، با هدف ترکیب داده‌های مختلف جهت استخراج اطلاعات بیشتر نسبت به استفاده مجزا از هر کدام از داده‌ها، انجام می‌گیرد. در ترکیب تصاویر، معمولاً تصاویر چند طیفی با قدرت تفکیک مکانی متوسط و پایین، با یک تصویر پنکروماتیک با قدرت تفکیک مکانی بالا، ترکیب شده تا تصویری به دست آید که ضمن حفظ ویژگی‌های طیفی تصاویر اصلی، رزولوشن مکانی تصویر رنگی را به وسیله تزریق جزئیات مکانی از تصویر پنکروماتیک به تصاویر چند طیفی، افزایش دهد (اکبری و شکاری، ۱۳۹۵).

ترکیب تصاویر با یکدیگر بسته به مرحله‌ای که این ترکیب انجام می‌شود، در سه سطح متفاوت صورت می‌گیرد (PohlC, 1998):

۱- سطح پیکسلی                      ۲- سطح ویژگی                      ۳- سطح تصمیم‌گیری<sup>۳</sup>

مفهوم شماتیک سه سطح مذکور در شکل ۳-۹ نمایش داده شده است. ترکیب تصاویر در سطح پیکسل، معمول‌ترین سطح ترکیب تصاویر است، که از طریق آن، تصاویر فرا/چند طیفی با قدرت تفکیک مکانی متوسط با یک تصویر با قدرت تفکیک مکانی بهتر ترکیب شده و ترکیبی مناسب برای تفسیر بصری ارائه می‌دهند.

<sup>1</sup> Image fusion

<sup>2</sup> Digital data integration

<sup>3</sup> Decision level

مراحل اجرایی ترکیب: ۱- تصحیحات رادیومتریکی نظیر کاهش نوفه، ۲- تصحیح هندسی تصاویر که در آن، معمولاً تصاویر به بهترین قدرت تفکیک، بازنویسی و هم مختصات می‌شوند. ۳- اعمال ترکیب مناسب.

از میان صدها نوع تکنیک ترکیب تصویر در سطح پیکسل، محبوب‌ترین و مؤثرترین آن‌ها عبارتند از: ۱- روش ترکیب در فضای رنگی (IHS<sup>۱</sup>)، ۲- روش تحلیل مؤلفه‌های اصلی (PCA)، ۳- روش ترکیبات محاسباتی و ۴- روش موجک<sup>۲</sup>

ترکیب IHS یک تصویر رنگی از فضای RGB (قرمز، سبز، آبی) را به فضای رنگی IHS (شدت، رنگ، اشباع) تبدیل می‌کند. تبدیل PCA باندهای تصاویر مربوطه را به مجموعه‌ای جدید از اجزای غیر همبسته تبدیل می‌نماید. ترکیب‌های محاسباتی مختلف برای ترکیب تصاویر مورد استفاده قرار گرفته‌اند که برخی از موفق‌ترین آن‌ها تبدیل برووی<sup>۳</sup>، نسبت سینتتیک متغیر<sup>۴</sup> (SVR) و بهبود نسبت<sup>۵</sup> (RE) هستند. روش برووی، شاید سریع‌ترین و ساده‌ترین روش ترکیب تصاویر با توان تفکیک مختلف است. در این روش ابتدا باندهای تصویر چند طیفی نرمال شده و سپس در تصویر با قدرت تفکیک بالاتر ضرب می‌شوند. با این روش، اطلاعات مکانی بیشتری به تصویر چند طیفی اضافه شده و حاصل، تصویری با کیفیت بصری بهتر خواهد بود. به بیان دیگر در این روش، از ترکیب ریاضی تصویر رنگی و داده با قدرت تفکیک بالا استفاده می‌شود. هر باند در تصویر رنگی به نسبتی ضرب می‌شود که عبارتست از داده با قدرت تفکیک بالا تقسیم بر مجموع باندهای رنگی. این تابع به صورت اتوماتیک سه باند رنگی را در ابعاد پیکسل داده با قدرت تفکیک بالا، نمونه‌برداری مجدد می‌کند. بنابراین تصویر RGB خروجی، ابعاد پیکسل داده با قدرت تفکیک بالا را خواهد داشت (اکبری و شکاری، ۱۳۹۵).

<sup>1</sup> Intensity, Hue, Saturation

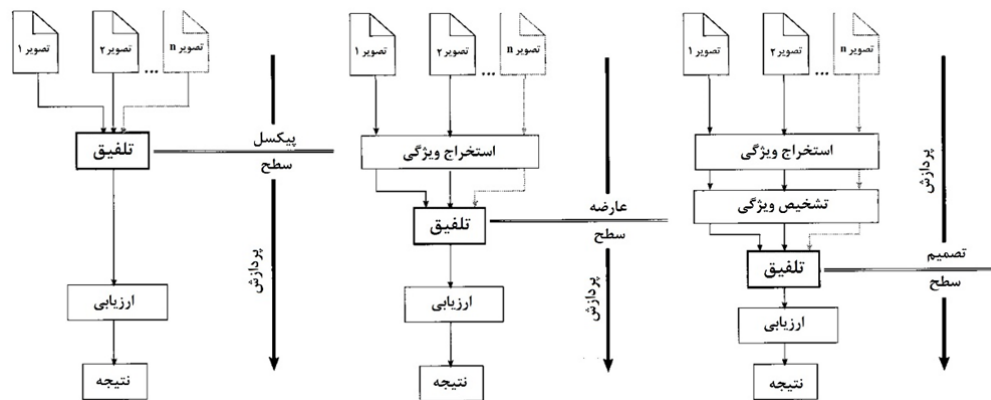
<sup>2</sup> Wavelet

<sup>3</sup> Brovey

<sup>4</sup> Synthetic Variable Ratio

<sup>5</sup> Ratio Enhancement

در روش ترکیب موجک، ابتدا یک تصویر پانکروماتیک با قدرت تفکیک بالا به مجموعه‌ای از تصاویر پانکروماتیک با قدرت تفکیک پایین همراه با ضرایب موجکی مربوطه برای هر سطح تجزیه می‌شود. سپس باندهای مجزای تصویر فرا/چند طیفی جایگزین تصاویر پانکروماتیک با قدرت تفکیک پایین می‌گردد. در نهایت جزئیات مکانی با وضوح بالا، با انجام تبدیل موجک معکوس بر روی باندهای فرا/چند طیفی، به هر یک از آن‌ها همراه با ضرایب موجک مربوطه اعمال می‌شود (Zhang, 2004).



شکل ۳-۹- سطوح پردازشی در ترکیب تصاویر ( با تغییرات Pohl and Van Genderen, 1998 )

تصاویر هایپریون و OLI با باند ده متر تصویر ALI ترکیب گردیدند تا قدرت تفکیک مکانی آن‌ها بالاتر رود. همه ترکیب‌ها در سطح پیکسلی و با روش‌های ترکیبات محاسباتی (برووی) و موجک انجام و بهترین نتیجه به عنوان تصویر نهایی انتخاب شد.

### ۳-۲-۴-۲- طبقه‌بندی تصاویر

پس از انجام پیش‌پردازش‌های لازم، مدل‌های رگرسیون خطی چند متغیره به پیکسل‌های تصاویر مورد مطالعه اعمال گردیده و غلظت عنصر مورد نظر برای هر پیکسل به دست آمد. در ادامه، طبقه‌بندی تصویر از طریق تابع برازش دودویی<sup>۱</sup> (Debba et al., 2005) انجام گرفت. بر این اساس، اگر غلظت پیش‌بینی شده عنصر مورد نظر برای یک پیکسل از یک مقدار آستانه‌ای - میانگین غلظت اندازه‌گیری شده آن عنصر - بیشتر باشد، پیکسل مورد نظر ارزش یک و در غیر این صورت ارزش صفر

<sup>۱</sup> Binary fitness function

خواهد داشت. با این روش طبقه‌بندی، الگوی پراکندگی غلظت‌های بالای عناصر، بر روی تصویر مشخص می‌شود. رابطه ۳-۲۳ تابع برازش دودویی مورد استفاده برای طبقه‌بندی پیکسل‌های تصویر است:

$$C(X_{i,j}) = \begin{cases} 0, & \text{if } P(X_{i,j}) < T_v \\ 1, & \text{if } P(X_{i,j}) \geq T_v \end{cases} \quad (23-3)$$

که در آن  $X_{i,j}$  پیکسل مورد نظر در سطر  $i$  و ستون  $j$  ماتریس تصویر،  $T_v$  مقدار آستانه‌ای و

$P(X_{i,j})$  و  $C(P_{i,j})$  به ترتیب مقادیر پیش‌بینی شده و طبقه‌بندی شده برای همان پیکسل است.

### ۳-۵- نرم افزارهای مورد استفاده در این رساله

به جز نرم افزارهای عمومی مورد استفاده در نگارش رساله (مجموعه آفیس) و نرم افزار مدیریت

منابع (اندنوت<sup>۱</sup>)، سایر نرم افزارها و بسته‌های پردازشی در جدول ۳-۷ آمده است.

---

<sup>1</sup> Endnote

جدول ۳-۷- نرم افزارهای به کار رفته در این رساله

نام (بسته) نرم افزار(ی)	نسخه	توسعه دهنده
SPSS	۱۷	شرکت IBM
R	۱/۰/۱۳۶	R Core Team
Unscrambler	۱۰/۴	شرکت CAMO
ENVI	۵/۳	شرکت Exelis
SNAP	۶	سازمان فضایی اروپا <sup>۱</sup>
CytoSpec	۲/۰۰/۰۳	Dr. Peter Lasch
ArcGIS	۱۰/۳/۰/۴۳۲۲	شرکت ESRI
Surfer	۱۳/۰/۳۸۳	شرکت Golden Software
QGIS	۲/۴/۰	تیم توسعه دهنده QGIS
MATLAB	۲۰۱۴b	شرکت MathWorks
ViewSpecPro	۶/۰/۱۱	شرکت ASD
Google earth	۷/۱/۲/۲۰۱۹	شرکت Google
GS <sup>+</sup>	۵/۱/۱	Gamma Design Software

### ۳-۶- جمع بندی

در این فصل برخی اصول تئوری و روش‌ها و ابزارهای انجام تحقیق ارائه گردید. در ابتدا و در بخش ژئوشیمی، به نمونه برداری از دمپ باطله معدن مس سرچشمه، آماده سازی نمونه‌ها، مطالعات کانی شناسی، pH خمیری و اندازه گیری غلظت عناصر سمی پرداخته شد. در ادامه، شاخص‌های زیست محیطی و برخی از روش‌های آماری مورد استفاده در مطالعات ژئوشیمیایی این رساله معرفی گردید. در بخش طیف‌سنجی، به فرآیند اندازه‌گیری طیفی و معرفی انواع روش‌های پیش پردازش طیف‌های گرفته شده در آزمایشگاه پرداخته شد. چگونگی بررسی مکانیزم پیش‌بینی غلظت و گونه‌پذیری عناصر سمی به کمک طیف‌سنجی از دیگر موارد مطرح شده در این بخش است. معرفی و مرور مختصر بر مبانی تئوری انواع مختلف روش‌های مدل سازی و معیارهای اعتبارسنجی نیز در ادامه مطرح گردید. در پایان بخش طیف‌سنجی به معرفی روش‌های کریجینگ معمولی پرداخته و از روش مذکور در تولید

<sup>1</sup> European Space Agency



نقشه‌های توزیع عناصر سمی استفاده شد. در بخش پایانی (سنجش از دور)، فرآیند اعمال شاخص‌های طیفی به دست آمده در بخش طیف‌سنجی به تصاویر ماهواره‌ای در دسترس و ایجاد تصاویر طبقه‌بندی شده با روش سنجش از دور شرح داده شد. در پایان فصل، نرم افزارهای به کار رفته در این رساله در قالب جدول ذکر گردید. در فصل آینده نتایج حاصل از اجرای بخش‌های سه‌گانه فوق ارائه و به بحث در مورد آن‌ها پرداخته خواهد شد.



فصل چهارم

---

# تجزیه و تحلیل داده‌ها و

# تفسیر نتایج

## ۴-۱- ژئوشیمی

### ۴-۱-۱- ترکیب کانی‌شناسی نمونه‌های خاک

شناسایی ترکیب کانی‌شناسی نمونه‌های خاک دمپ باطله از طریق آنالیز پراش اشعه X صورت گرفت. برای تسهیل در تحلیل نتایج بر مبنای اثرات زیست‌محیطی و با توجه به ماهیت هر یک از ساختارهای کانی‌شناسی، مهمترین کانی‌های مذکور در قالب کانی‌های اولیه، کانی‌های رسی و کانی‌های ثانویه دسته بندی شدند (جدول ۴-۱). تنوع کانی‌شناسی نمونه‌ها به دلیل شرایط اقلیمی منطقه سرچشمه - خشک و نیمه خشک - است. این تنوع می‌تواند به دلیل حضور طیف وسیعی از منابع آلوده کننده در نمونه‌های خاک نیز باشد. همچنین برخی از کانی‌ها جزء کانی‌های کمیاب و مختص مناطق کانه‌زایی سولفیدی محسوب می‌شوند.

کوارتز، پیریت، آلبیت، اورتوز و اپیدوت مهمترین کانی‌های اولیه موجود در نمونه‌ها بودند. برخی از کانی‌های مذکور مانند آلبیت و اورتوز بخش مهمی از پوسته زمین را تشکیل داده و همچنین یکی از منابع مهم ظرفیت بافری در محیط زیست و به ویژه در مناطق معدنی به حساب می‌آیند. از این رو حضور آن‌ها در باطله‌ها از دیدگاه زیست محیطی بسیار حائز اهمیت است (خراسانی‌پور، ۱۳۹۰).

کائولینیت، مونت موریلونیت، ایلیت، مسکویت و کلریت نیز مهمترین کانی‌های رسی موجود در نمونه‌های خاک را تشکیل داده و در اثر هوازدگی و انحلال، یون‌های  $H^+$  را مصرف می‌کنند. همچنین برخی از این کانی‌ها از طریق تبادل کاتیونی و یا جذب سطحی توانایی جذب عناصر سمی موجود در خاک را دارند. کانی کلریت که در کانسارهای مس پورفیری یکی از کانی‌های اصلی زون دگرسانی پروپیلیتی محسوب می‌شود، به همراه مسکویت در بیشتر نمونه‌های رسوب مشاهده گردید. کائولینیت نیز که در زون دگرسانی آرژیلیتی در معدن سرچشمه گزارش شده است (Atapour & aftabi, 2007)، حدود ۷/۵ درصد ترکیب نمونه‌ها را تشکیل داده است.

در اثر هوازدگی سیلیکات‌ها، یون‌های  $H^+$  مصرف گردیده و کاتیون‌های محلول، اسید سیلیسیک و همچنین کانی‌های ثانویه تشکیل می‌شوند. ساختارهای ثانویه بیشتر به صورت بی‌شکل یا شکل‌های بلوری ضعیف هستند و در موارد معدودی با گذر زمان به شکل‌های بلوری تبدیل می‌گردند. تشکیل کانی‌های ثانویه، سبب تثبیت عناصر در آب بین روزه‌ای باطله‌ها شده به طوری که فلزات آزاد شده در اثر اکسایش کانی‌های سولفیدی به شکل رسوباتی از کانی‌های ثانویه در مسیر زهاب و باطله‌ها ننگه داشته می‌شوند. از دیگر عوامل مهم ایجاد کانی‌های ثانویه تبخیر است که سبب تغلیظ کاتیون‌ها و آنیون‌ها در آب تا حد اشباع و تشکیل کانی‌های ثانویه می‌گردد.

باتلریت که به ندرت در اثر اکسایش کانسنگ‌های حاوی پیریت تشکیل می‌شود، به طور متوسط ۷ درصد ترکیب کانی‌شناسی نمونه‌های خاک را به خود اختصاص داده است. آلونیت و ژاروسیت - که به علت اسیدی شدن pH آب بین روزه‌ای و زهاب تشکیل می‌شوند - نیز به ترتیب ۳/۸۹ و ۶/۶۵ درصد ترکیب نمونه‌های خاک را به خود اختصاص داده‌اند.

سولفات کلسیم آبدار (ژپس) یکی از کانی‌های معمول در زهاب اسیدی معادن است که در بیشتر رسوبات، به ویژه رسوبات حاشیه زهاب اسیدی دمپ‌های باطله مشاهده می‌گردد. متوسط میزان ژپس در ترکیب نمونه‌های خاک ۷/۴۱ درصد بود که این موضوع حکایت از اسیدی شدن محیط این باطله‌ها در اثر اکسایش کانی‌های سولفیدی موجود در آنها داشت. کلسیت - به عنوان تنها کانی کربناته شناخته شده در نمونه‌ها که در بیشتر آنها نیز مشاهده گردید - نقش مؤثری در pH خاک‌های منطقه و افزایش ظرفیت خنثی‌سازی و بافری آنها دارد.

#### ۴-۱-۲- غلظت عناصر سمی

در این قسمت، به منظور آگاهی از نوع و میزان عناصر آلوده کننده، روند تغییرات آلودگی و ارتباط ژئوشیمیایی بین عناصر سمی، به ارزیابی نتایج حاصل از سنجش مقدار کلی عناصر سمی در

نمونه‌های خاک پرداخته شده است. جدول ۴-۲ توصیف آماری این نتایج را به همراه حد تشخیص دستگاه و مقادیر متوسط پوسته فوقانی زمین نشان می‌دهد. با توجه به این جدول، دامنه تغییرات (اختلاف بین حداقل و حداکثر) مقدار عناصر نسبتاً زیاد است و همچنین چولگی آن‌ها بالاتر از ۱ (شاخص جامعه آماری نرمال) می‌باشد. این موضوع حکایت از ناهمگن بودن جامعه آماری نسبت به متغیرهای آن (عناصر سمی) دارد. نمودارهای هیستوگرام فراوانی و توزیع احتمال (P-P plots) نیز نشان‌دهنده پیروی تمام عناصر از توزیع آماری لاگ نرمال است. شکل ۴-۱ نمودارهای مذکور را برای عنصر آرسنیک نشان می‌دهد. نمودار سایر عناصر در پیوست الف آمده است. نمودار جعبه‌ای مربوط به تمامی عناصر نیز در شکل ۴-۲ دیده می‌شود. بر این اساس، عناصر منگنز، کبالت، نیکل و کادمیوم دارای مقادیری داده‌های پرت بوده که این موضوع در واقع نشان‌دهنده آلودگی شدید خاک از این عناصر می‌باشد. محتوای رس نمونه‌ها به طور متوسط ۱۲/۱۲٪ با حداقل و حداکثر مقدار ۴/۳۳٪ و ۱۵/۳۱٪ بود. مقادیر اکسی/هیدروکسیدهای آهن نیز بین ۵/۱۴ تا ۳۱/۸۲ با میانگین ۱۴/۵۳ درصد در نوسان بود.

#### ۴-۱-۳- شاخص‌های زیست محیطی عناصر سمی

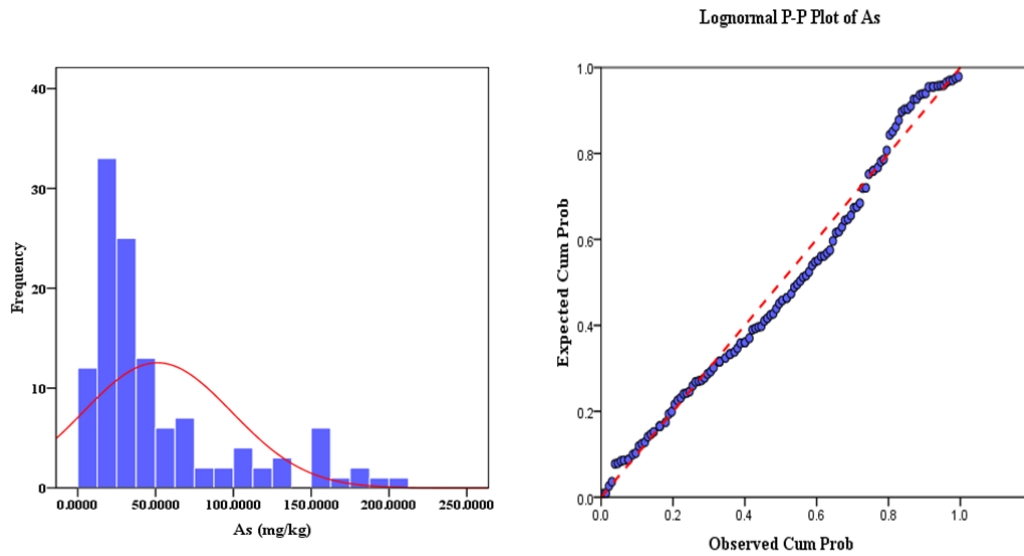
همان‌طور که قبلاً اشاره شد، از شاخص‌های زیست محیطی به منظور ارزیابی شدت آلودگی و تعیین کیفیت نمونه‌های خاک بر مبنای غلظت کل عناصر سمی موجود در آن‌ها استفاده می‌شود.

جدول ۴-۱- آمار توصیفی نتایج کانی شناسی نمونه‌های دمپ باطله شماره ۳۱ معدن مس سرچشمه

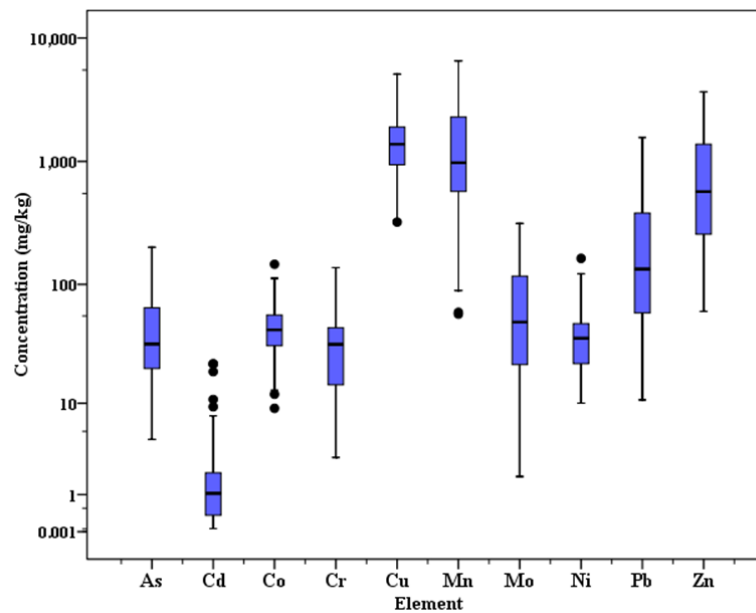
پارامتر	کانی‌های اولیه						کانی‌های رسی						کانی‌های تبخیری و ثانویه			
	کوارتز	پیریت	آلبیت	اورتوز	اپیدوت	کائولینیت	مونت‌موریلونیت	ایلیت	مسکویت	کلریت	باتلریت	ژاروسیت	آلونیت	کارفوسیدریت	بلویدیت	ژیپس
کمینه	۲۸	۵	۴	۵	۲	۴	۳	۵	۳	۱	۲	۳	۴	۵	۳	۱
بیشینه	۷۳	۲۳	۴۹	۱۲	۱۰	۱۳	۱۸	۲۶	۲۹	۱۴	۹	۷	۶	۹	۱۱	۲۹
میانگین	۴۵/۱۷	۹/۶۴	۱۳/۴۳	۸/۴۲	۶/۴۸	۷/۴۳	۷/۴۰	۱۱/۸۸	۱۰/۶۷	۷/۱۱	۶/۶۵	۳/۸۹	۶/۵۵	۸/۲۳	۷/۴۱	۱۴/۳۸
SD	۸/۴۴	۴/۳۴	۱۰/۱۳	۱/۰۸	۲/۳۱	۱/۷۵	۳/۷۹	۲/۹۷	۵/۸۳	۲/۰۷	۱/۸۷	۲/۳۹	۰/۸۲	۰/۵	۱/۶۹	۸/۶۶
دامنه	۴۵	۱۸	۴۵	۷	۸	۱۱	۱۵	۲۱	۲۶	۱۳	۷	۴	۲	۴	۸	۲۸
تعداد	۱۱۸	۱۰۱	۹۷	۶۱	۱۲	۳۳	۲۵	۱۲۰	۹۹	۲۸	۲۳	۶	۳	۲	۲۷	۲۱

جدول ۴-۲- آمار توصیفی غلظت عناصر سمی ( $\text{mg.kg}^{-1}$ ) در نمونه‌های برداشت شده از دمپ باطله معدن مس سرچشمه

پارامتر	حد تشخیص	کمینه	بیشینه	میانگین	انحراف معیار	چولگی	کشیدگی	ضریب تغییرات	دامنه تغییرات	مقدار زمینه محلی
As	۰/۵	۴/۶	۲۰/۱	۵۱/۲۳	۴۷/۳۳	۱/۵۴	۱/۳۶	۰/۹۲	۱۹۶/۴۰	۴/۸
Cd	۰/۰۵	۰/۰۶	۲۱/۹	۲/۱۵	۳/۵۹	۳/۹۱	۱۷/۵۱	۱/۶۷	۲۱/۸۴	۰/۰۹
Co	۰/۲	۹	۱۴۶	۴۵/۸۱	۲۱/۰۳	۱/۳۱	۳/۶۹	۰/۴۶	۱۳۷	۱۷/۳
Cr	۲	۳	۱۳۷	۳۶/۲۶	۲۸/۱۰	۱/۴۹	۲/۳۳	۰/۷۷	۱۳۴	۹۲
Cu	۰/۲	۳۲۲	۵۰۹۹	۱۴۸۸/۳۴	۸۱۳/۹۱	۱/۵۴	۴/۱۴	۰/۵۵	۴۷۷۷	۳۰
Mn	۲	۵۷	۶۵۲۰	۱۵۵۸/۸۶	۱۴۲۲/۴۶	۱/۳۲	۱/۳۳	۰/۹۱	۶۴۶۳	--
Mo	۰/۱	۱/۸	۳۱۴	۷۴/۸۸	۶۹/۱۴	۱/۲۱	۱/۰۵	۰/۹۲	۳۱۲/۲۰	۱/۱
Ni	۲	۱۰	۱۶۳	۳۹/۸۹	۲۵/۷۹	۱/۹۴	۵/۱۳	۰/۶۵	۱۵۳	۴۷
Pb	۰/۲	۱۰/۷۰	۱۵۶۲	۲۵۵/۵۵	۳۰/۱/۱۸	۱/۳۴	۶/۳۷	۱/۱۷	۱۵۵۱/۳۰	۱۷
Zn	۰/۲	۶۰	۳۶۶۶	۸۹۷/۶۵	۸۵۴/۱۶	۱/۲۸	۰/۸۴	۰/۹۵	۳۶۰۶	۶۷
pH	۰/۰۰۱	۲/۰۴۱	۷/۷۱۱	۴/۷۵۳	۱/۴۳	۰/۲۴۶	۰/۹۹۳	۰/۳۰۱	۵/۴۴۵	--



شکل ۴-۱- نمودار هیستوگرام و توزیع احتمال (P-P) مربوط به غلظت آرسنیک در نمونه‌های خاک



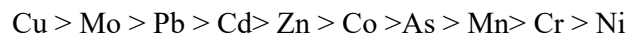
شکل ۴-۲- توزیع آماری عناصر مختلف در نمونه‌های خاک با استفاده از نمودار جعبه‌ای

در پژوهش حاضر، مقدار زمینه غلظت عناصر در منطقه مورد مطالعه به عنوان مبنای مقایسه شدت آلودگی نمونه‌های خاک مورد استفاده قرار گرفت.



#### ۴-۱-۳-۱- شاخص آلودگی

نتایج حاصل از ارزیابی شاخص آلودگی نشان می‌دهد که عناصر مس و مولیبدنیم و روی دارای بیشترین شدت آلودگی در نمونه‌های گرفته شده هستند. کمترین شدت آلودگی را نیز عناصر کروم و نیکل به خود اختصاص داده‌اند. غلظت بالای عناصر Cu, Mo, Zn, Cd, Pb و As در ماگمای حدواسط تا اسیدی تشکیل دهنده کانسار سولفیدی، عامل غنی‌شدگی بالای این عناصر در نمونه‌های دمپ باطله است. فرآیند تفریق ماگمایی و ورود عناصر Fe, Ni و Cr به سنگ‌های بازی و فوق بازی نیز سبب کاهش غنی‌شدگی نمونه‌ها از این عناصر می‌شود.



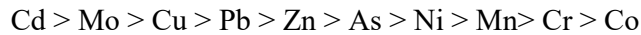
#### ۴-۱-۳-۲- شاخص غنی‌شدگی نرمال

برای محاسبه شاخص غنی‌شدگی نرمال از عنصر اسکاندیوم (Sc) که روند تغییرات ژئوشیمیایی آن در محیط خاک کاملاً متأثر از غلظت طبیعی آن است، به عنوان عنصر نرمال کننده استفاده شد. طبق نتایج حاصل، عناصر Cu, Mo, Zn, Cd و Pb بیشترین میزان غنی‌شدگی و عناصر Ni, Mn و Cr کمترین میزان غنی‌شدگی را در محیط دمپ دارند. بالا بودن غنی‌شدگی عناصر سمی در برخی نمونه‌های خاک به این علت است که نمونه‌های مذکور مربوط به خاک‌های مجاور مناطق آلوده از قبیل کارخانه‌های فرآوری هستند. پایین بودن شاخص غنی‌شدگی برخی دیگر از عناصر مانند Ni و Cr نیز عموماً به فرآیندهای تشکیل کانسار و تفریق ماگمایی در مراحل اولیه مرتبط است.

#### ۴-۱-۳-۳- شاخص زمین‌انباشت

در محاسبه شاخص زمین‌انباشت، که با هدف تعیین شدت آلودگی و نوع عناصر آلاینده مورد استفاده قرار گرفت، غلظت عناصر سمی در پوسته قاره‌ای فوقانی به عنوان مقدار زمینه طبیعی در نظر

گرفته شد. طبق نتایج حاصل، شدت غنی‌شدگی عناصر در محیط خاک نسبت به سنگ بستر به این صورت است:



بر این اساس عناصر Cd، Mo، Cu و Pb در بیشتر نمونه‌های خاک در گروه غنی شده و در رده با آلودگی شدید قرار می‌گیرند. بنابراین، غنی‌شدگی این عناصر نسبت به پوسته قاره‌ای فوقانی در محیط دمپ باطله بسیار بالا بوده و تأثیر فرآیندهای با منشأ انسانی در آلودگی این عناصر بیش از پیش نمایان می‌شود.

#### ۴-۱-۳-۴- شاخص بار آلودگی و شاخص اصلاح شده درجه آلودگی

برای به دست آوردن میزان آلودگی با کمک شاخص بار آلودگی (PLI) و شاخص اصلاح شده درجه آلودگی (mCd)، غلظت همه عناصر سمی مد نظر قرار گرفت. از میزان شاخص بار آلودگی این‌طور نتیجه‌گیری می‌شود که نمونه‌های مختلف با درجه‌های متفاوتی از غنی‌شدگی، آلوده هستند. همچنین بر اساس نتایجی که از شاخص اصلاح شده درجه آلودگی به دست آمد، برخی نمونه‌ها به شدت آلوده و برخی دیگر نیز فوق‌العاده آلوده‌اند.

به طور کلی نتایج حاصل از بررسی شاخص‌های زیست‌محیطی عناصر سمی در دمپ مورد مطالعه، حکایت از آلودگی آن به مقادیر بالایی از عناصر سمی به خصوص عناصر کادمیوم، مولیبدنیم، سرب، روی و مس داشت. از این رو، مطالعه الگوی توزیع این عناصر در خاک از اهمیت بالایی برخوردار است که در ادامه فصل به آن پرداخته خواهد شد.

#### ۴-۱-۴- بررسی ارتباط ژئوشیمیایی بین عناصر با روش تحلیل همبستگی

کاربرد روش‌های آماری در مطالعات زیست‌محیطی، غالباً به منظور تعیین منبع آلودگی عناصر سمی (انسانی و یا طبیعی)، تعیین روابط ژئوشیمیایی عناصر سمی با یکدیگر و با سایر اجزای محیط پیرامون می‌باشد. در این مطالعه، از روش تحلیل همبستگی به منظور بررسی ارتباط برخی عناصر

سمی موجود در دمپ باطله معدن مس سرچشمه با یکدیگر و با اجزای طیفی خاک استفاده گردید. نتایج به دست آمده در جدول ۳-۴ مشاهده می‌شود.

پیش از تحلیل همبستگی بهتر است داده‌ها نرمال شوند چرا که انحراف شدید از توزیع نرمال می‌تواند تأثیر منفی بر نتایج گذاشته و اعتماد به آن را کاهش دهد (Zhang and McGrath, 2004). همه داده‌های استفاده شده در این رساله از توزیع لاگ نرمال پیروی می‌کنند.

جدول ۳-۴- ماتریس همبستگی بین عناصر سمی، اکسی/هیدروکسیدهای آهن و کانی‌های رسی

	As	Cd	Co	Cr	Cu	Mo	Ni	Pb	Zn	Fe <sub>(OH)</sub>	Clay
As	۱										
Cd	۰/۴۹	۱									
Co	۰/۲۰	-۰/۰۳	۱								
Cr	۰/۲۶	-۰/۲۸	۰/۱۲	۱							
Cu	۰/۱۴	۰/۲۲	۰/۱۸	-۰/۱۸	۱						
Mo	۰/۶۵	۰/۲۳	-۰/۰۴	۰/۰۸	۰/۶۱	۱					
Ni	-۰/۱۵	-۰/۱۶	۰/۷۲	۰/۶۷	۰/۴۱	-۰/۰۳	۱				
Pb	۰/۷۱	۰/۶۳	۰/۱۳	-۰/۱۴	۰/۱۸	۰/۵۲	۰/۳۲	۱			
Zn	۰/۳۹	۰/۷۵	۰/۱۸	-۰/۳۰	۰/۱۴	۰/۲۳	۰/۱۹	۰/۷۸	۱		
Fe <sub>(OH)</sub>	۰/۷۱	۰/۲۹	۰/۲۶	۰/۶۱	۰/۳۱	۰/۰۸	۰/۱۵	۰/۴۴	۰/۵۱	۱	
Clay	۰/۵۸	۰/۳۱	۰/۳۳	۰/۶۷	۰/۶۰	-۰/۲۶	۰/۲۷	-۰/۵۶	-۰/۶۸	۰/۵۷	۱

همبستگی‌های معنادار ضخیم شده‌اند.

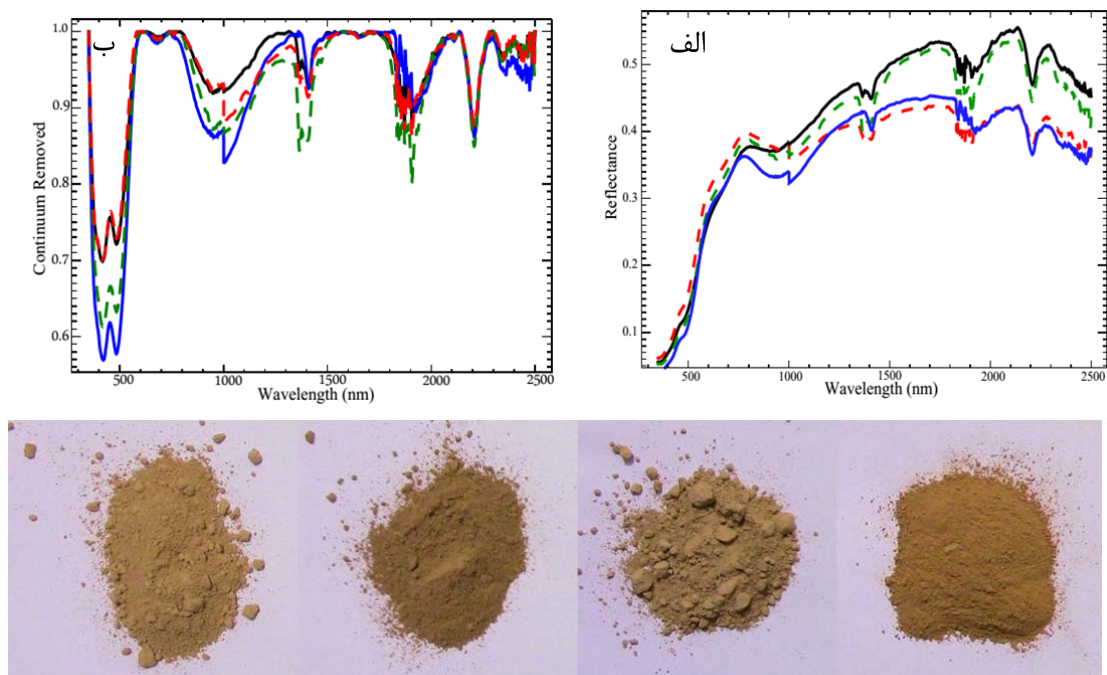
گروه‌های هم‌رفتار و یا هم منشأ از عناصر سمی شامل: (۱) آرسنیک، مولیبدنیم و سرب، (۲) کادمیوم، سرب و روی و (۳) کبالت و نیکل را می‌توان با کمک نتایج جدول ۳-۴ مشخص نمود. اطلاعات فوق تا حدودی در تعیین وضعیت عناصر سمی و احتمالاً گونه‌پذیری‌شان مفید است، اما با توجه به این‌که نتایج ذکر شده رفتارهای عمومی عناصر در محیط‌های مختلف هستند، اطلاعات جدیدی در مورد ارتباط دقیق این عناصر با اجزای طیفی موجود در خاک به دست نمی‌آید. از تداخل فرآیندهای مختلف در رابطه با هوازدگی و اکسایش-مثل آزاد شدن، تحرک، جذب و رسوب عناصر سمی- می‌توان به عنوان دلیل عدم پاسخ مناسب روش تحلیل همبستگی نام برد. برای بهبود نتایج و رسیدن به اهداف مورد نظر در تعیین وضعیت ارتباط عناصر با یکدیگر و با اجزای دارای خصوصیات

طیفی خاک، از روش طیف‌سنجی و ارتباط طیفی بین غلظت عناصر و فازهای کنترل کننده آن‌ها در محیط، استفاده گردید.

## ۲-۴- نتایج طیف‌سنجی

### ۲-۴-۱- شکل کلی طیف‌ها و پیش پردازش

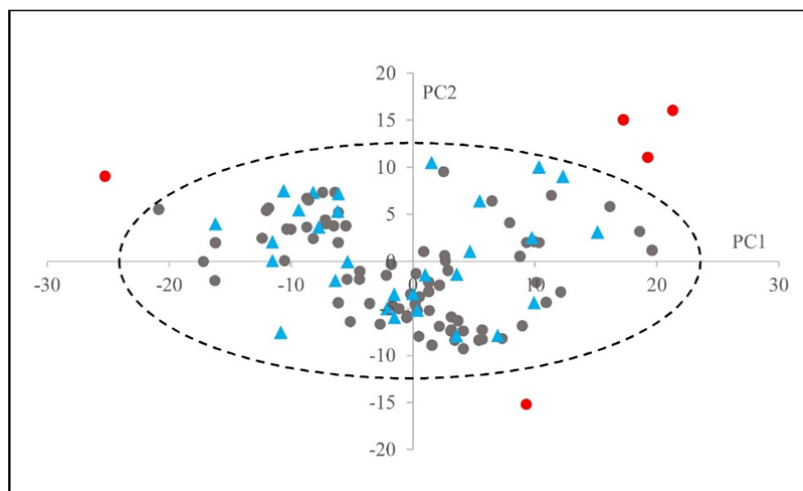
طیف بازتابی خام و حذف پیوستار به همراه تصویر برخی از نمونه‌ها در شکل ۳-۴ مشاهده می‌شود. تفاوت در میزان تیره و روشنی نمونه‌ها، که باعث اختلاف میزان بازتاب آن‌ها می‌گردد، به وضوح در تصاویر نمونه‌ها قابل مشاهده است.



شکل ۳-۴- الف) طیف بازتابی خام و ب) حذف پیوستار به همراه تصویر برخی از نمونه‌ها

مقادیر امتیازی دو مؤلفه اول حاصل از تحلیل مؤلفه‌های اصلی بر روی طیف خام نمونه‌ها سبب ایجاد یک نمودار دو بعدی گردید. ۵ نمونه خاک که خارج از بیضوی سطح اطمینان ۹۵٪ قرار گرفتند به عنوان داده‌های پرت تلقی گردیده و از ادامه آنالیزها حذف گردیدند (شکل ۴-۴). پس از آن

روش‌های مختلف پیش‌پردازش بر روی طیف خام نمونه‌ها انجام گردید. برای این کار در ابتدا حدود ابتدایی و انتهایی طیف‌ها (محدوده‌های ۳۹۹nm تا ۳۵۰ و ۲۵۰۰nm تا ۲۴۵۱) حذف شد. سپس، طیف انعکاسی باقیمانده با تبدیل  $\log(1/R)$  (که R بازتاب است)، به طیف جذبی تبدیل گردید تا اثرات غیر خطی بودن و تفرق را کاهش دهد (Kemper and Sommer, 2002). ۱۱۵ طیف جذبی حاصل توسط روش‌های هموارسازی ساویتزکی گولای، تبدیل مشتق اول و تبدیل مشتق دوم پیش‌پردازش گردیدند. سپس طیف نمونه‌ها به فواصل ۱۰nm بازنویسی شدند تا تعداد ۲۰۵ متغیر برای هر نمونه حاصل گردد. با توجه به بالا بودن نسبت متغیرها به تعداد نمونه‌ها (۲۰۵ به ۱۱۵) استفاده از شبکه‌های عصبی چندان توجیه پذیر نبود. از این رو پیش از انجام مدل‌سازی شبکه‌های عصبی، عملیات انتخاب ویژگی<sup>۱</sup> با استفاده از روش الگوریتم ژنتیک انجام شد و ابعاد داده‌های ورودی به طور چشمگیری کاهش یافت.



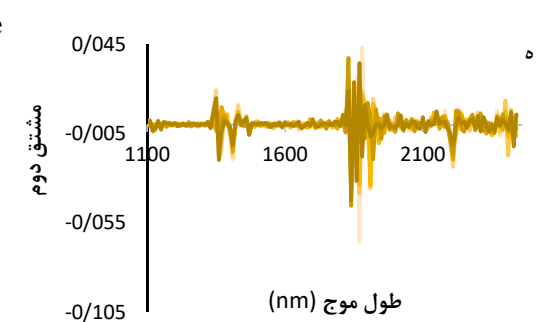
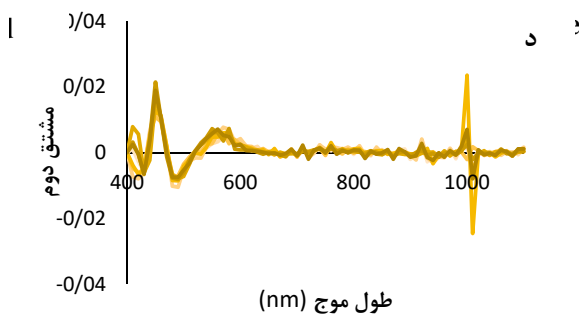
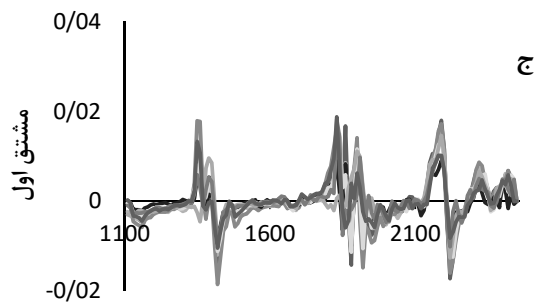
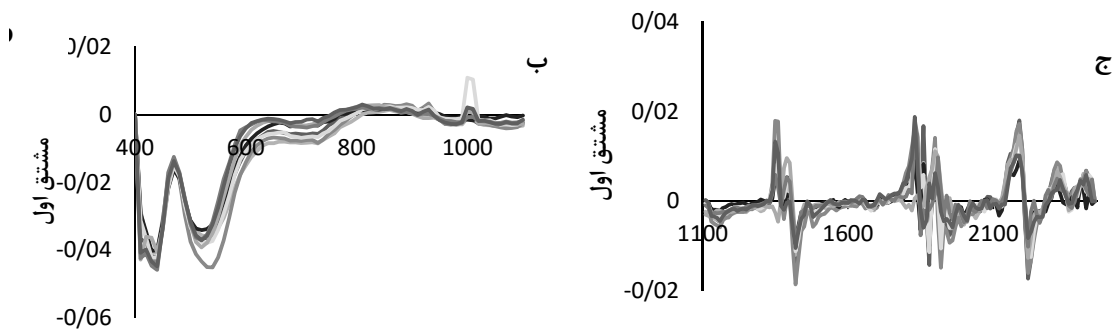
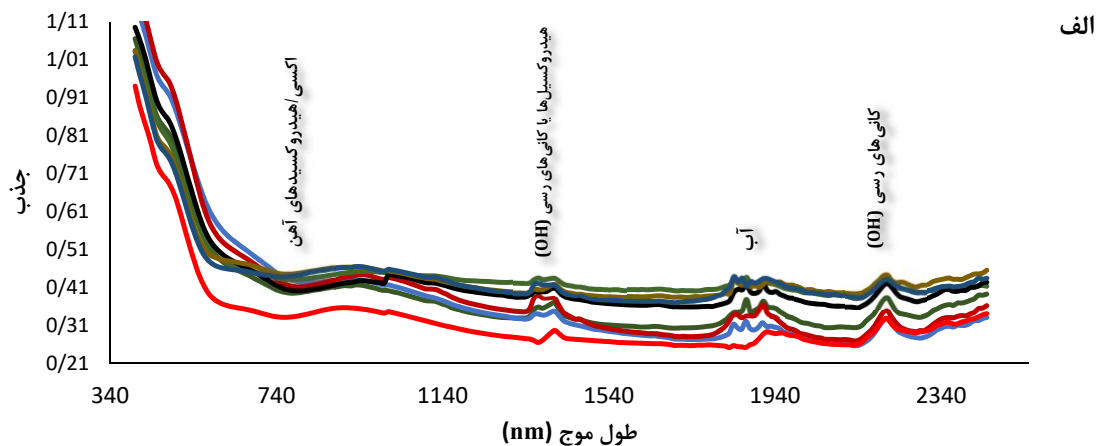
شکل ۴-۴- نمودار امتیازی دو بعدی دو مؤلفه اول حاصل از تحلیل اجزای اصلی طیف جذبی (مقادیر خارج از ردیف با دایره‌های قرمز رنگ نشان داده شده‌اند). نمونه‌های باقیمانده به دو گروه کالیبراسیون (دوایر خاکستری) و اعتبارسنجی (مثلث‌های آبی) تقسیم شده‌اند

<sup>۱</sup> Feature selection

طیف جذبی خام، مشتق اول و مشتق دوم هشت نمونه شاخص در شکل ۴-۵ نشان داده شده است. طیف‌های مذکور به دلیل ویژگی‌های نسبتاً مشابه قابل مقایسه هستند. مهمترین محدوده طیفی برای اکسی/هیدروکسیدهای آهن، محدوده مرئی است. بر این اساس مشخصه‌های طیفی در طول موج‌های ۴۳۰nm، ۵۰۰nm، ۵۳۰nm و ۶۵۰nm در محدوده مرئی عمدتاً به دلیل انتقال الکترونی  $Fe^{3+}$  در اکسی/هیدروکسیدهای آهن از قبیل گوئتیت ( $FeOOH$ ) و هماتیت ( $Fe_2O_3$ ) اتفاق می‌افتد. علاوه بر این، محدوده طیفی ۸۴۵-۸۷۰ نانومتر و ۹۳۰-۹۰۰ نانومتر نیز به ترتیب به عنوان نوارهای جذبی هماتیت و گوئیت معرفی شده‌اند (Genú and Demattê 2011).

کانی‌های رسی عموماً مسئول رخداد قله‌ها در محدوده فرو سرخ نزدیک هستند (Kooistra et al., 2003). قله‌ها در ۱۴۰۰ و ۲۲۰۰ نانومتر نیز مربوط به اتصال O-H در هیدروکسیل‌ها و یا کانی‌های رسی مانند کائولن، ایلیت، مسکویت و مونت موریلونیت است (White, 1971; Nayak and Singh, 2007). همچنین قله جذبی در ۱۹۰۰nm به دلیل اتصال O-H در آب می‌باشد (Clark et al., 1990). مطالعه سایر اجزای فعال طیفی خاک همچون محتوای آلی و کربنات‌ها که احتمالاً سبب ایجاد مشخصه طیفی در محدوده ۲۲۵۰-۲۴۵۰nm می‌گردند، فراتر از اهداف این مطالعه بود.

در ادامه، نتایج حاصل از بررسی مکانیزم، گونه‌پذیری و مدل‌سازی غلظت عناصر سمی مختلف به صورت مجزا مورد بحث قرار می‌گیرد. قابل ذکر است، پیش از انجام عملیات مدل‌سازی برای هر عنصر، ۱۱۵ نمونه باقیمانده به طور تصادفی به دو گروه کالیبراسیون (آموزش) و اعتبارسنجی (آزمون) به ترتیب با ۸۵ و ۳۰ نمونه تقسیم گردیدند. مدل‌ها بر روی نمونه‌های کالیبراسیون و با روش اعتبارسنجی متقاطع یکی بیرون ایجاد گردیده و با نمونه‌های اعتبارسنجی مورد آزمون قرار گرفتند. همان‌طور که در فصل سوم شرح داده شد، برای هر عنصر تقسیم‌بندی تصادفی، مدل‌سازی و اعتبارسنجی سه مرتبه انجام گرفت و میانگین نتایج حاصل محاسبه گردید. در این رساله، تنها نتایج آزمون نهایی مدل‌ها بر روی داده‌های اعتبارسنجی گزارش و از آوردن نتایج کالیبراسیون صرف‌نظر شد.



شکل ۴-۵- طیف جذبی خام، مشتق اول و مشتق دوم هشت نمونه خاک، الف) طیف خام. طیف جذبی مشتق اول ب) محدوده مرئی و ج) محدوده فرو سرخ نزدیک. طیف جذبی مشتق دوم د) محدوده مرئی و ه) محدوده فرو سرخ نزدیک.

#### ۴-۲-۲- آرسنیک

#### ۴-۲-۱- مکانیزم و گونه پذیری

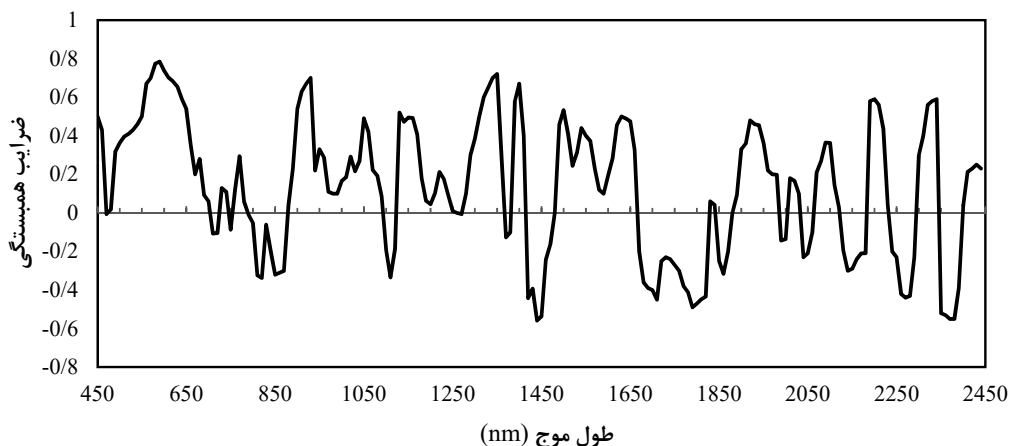
روابط داخلی بین عناصر سمی و خواص طیفی اجزای خاک مانند اکسیدهای آهن، مواد آلی و کانی‌های رسی در بسیاری از مطالعات به عنوان مکانیسم اصلی برای برآورد غلظت عناصر سمی موجود توسط طیف‌سنجی VNIR/SWIR معرفی گردیده است.

در مطالعه پیش‌بینی میزان آرسنیک موجود در یک لندفیل که توسط چاکرابورتی و همکاران (Chakraborty et al. 2017) و با ابزار طیف‌سنجی انجام گرفت، همبستگی خوبی بین مواد آلی، اکسیدهای آهن و کانی‌های رسی با غلظت آرسنیک اعلام شده است. علاوه بر این، در مطالعات صورت گرفته، چندین گزارش وجود دارد که نشان می‌دهد محتوای اکسی/هیدروکسیدهای آهن، مانند فری هیدرید آمورف یا ضعیف بلورین و محتوای گوئیتیت بلورین ( $\alpha$ -FeOOH) عمدتاً کنترل کننده جذب آرسنیک در خاک است (Alloway 2013). در مطالعه‌ای دیگر، کوئیسترا و همکاران همبستگی مثبت بین اکسی/هیدروکسیدهای آهن و محتویات آرسنیک در رسوبات رودخانه راین در هلند مشاهده کردند (Kooistra et al., 2001). همچنین در پژوهش صورت گرفته توسط (Wu et al. 2007) راجع به اهمیت اکسی/هیدروکسیدهای آهن در جذب عناصر سمی -از جمله آرسنیک- موجود در نمونه‌های خاک، افزایش گوئیتیت سبب افزایش میزان جذب عناصر مذکور گردید.

به منظور یافتن طول موج‌های حساس برای تعیین غلظت آرسنیک، نمودار ضرایب همبستگی پیرسون بین میزان آرسنیک نمونه‌ها و مشتق اول طیف جذبی آن‌ها -که بالاترین همبستگی را بین سایر نمودارها داشت- مورد استفاده قرار گرفت. با این روش، مؤثرترین متغیرهای طیفی برای برآورد غلظت آرسنیک تعیین گردید. شکل ۴-۶ ضریب همبستگی بین مقادیر مشتق اول طیف جذبی و آرسنیک در محدوده طیفی (VNIR/SWIR) را نشان می‌دهد. در منطقه مرئی، مطابق با ویژگی طیفی اکسی/هیدروکسیدهای آهن، همبستگی بین ۴۵۰ و ۶۶۰ نانومتر در تغییر است. قوی‌ترین



همبستگی در حدود ۵۹۰ nm به دلیل جذب  $Fe^{3+}$  مشاهده شد. دیگر طول موج‌های مهم ۴۵۰ nm و ۵۶۰ nm مربوط به پاسخ طیفی هماتیت و ۹۳۰ nm مربوط به ناحیه پاسخ طیفی گوئیتیت بود. کانی‌های رسی نیز نقش مهمی در جذب آرسنیک دارند. با توجه به شکل ۴-۶، ضرایب همبستگی بالا در ۵۳۰ nm و ۵۵۰ nm مربوط به طول موج‌های پاسخ طیفی مرتبط با کانی‌های رسی است که این موضوع نشان می‌دهد رابطه داخلی بین رس‌ها و آرسنیک یکی دیگر از مکانیزم‌های مهم پیش‌بینی است. همچنین ضرایب همبستگی بالا بین محدوده‌های ۱۲۹۰ تا ۱۳۵۰ نانومتر نیز مرتبط با حضور کانی‌های رسی تلقی می‌شود (Chakraborty et al 2017). علاوه بر این، مقادیر همبستگی بالا در حدود ۱۴۰۰ و ۲۲۰۰ نانومتر مربوط به OH موجود در هیدروکسیل‌ها می‌باشد، در حالی که قله ظاهر شده در ۲۳۴۰ نانومتر به علت حضور کانی‌های مسکویت و ایلیت است.



شکل ۴-۶- همبستگی بین مشتق اول طیف جذبی VNIR/SWIR و محتوای آرسنیک نمونه‌های خاک

بر اساس نتایج مطالعه انجام شده توسط فوردهام و نوریش (Fordham and Norrish, 1983)، ظرفیت جذب سطحی آرسنیک برای کانی‌های رسی شامل کاتولینیت، ایلیت، ورمیکولیت و مسکویت و همچنین فلدسپات پتاسیم و کوارتز در حضور اکسی/هیدروکسیدهای آهن نسبتاً کم است. از این رو در حضور اکسی/هیدروکسیدهای آهن، مقدار بسیار کم آرسنیک با کانی‌های رسی و مواد آلی خاک

همراه هستند (Alloway 2013). اهمیت بیشتر اکسی/هیدروکسیدهای آهن برای پیش‌بینی آرسنیک با توجه به ضرایب همبستگی بالاتر در شکل ۴-۶ مشهود است. در این شکل مقادیر همبستگی در ۴۵۰، ۵۶۰ و ۵۹۰ نانومتر بیشتر از ۵۳۰ و ۵۵۰ نانومتر می‌باشد. این موضوع نشان می‌دهد که مکانیزم اصلی پیش‌بینی آرسنیک در منطقه مورد مطالعه، ارتباطات داخلی آن با اکسی/هیدروکسیدهای آهن است. نتایج مشابهی نیز در ارتباط با اهمیت بالاتر همبستگی بین آرسنیک و آهن به عنوان مکانیسم اصلی پیش‌بینی کننده آرسنیک موجود در خاک‌های کشاورزی دلتای رود چانگجیانگ<sup>۱</sup> چین گزارش شده است (Song et al. 2012).

جدول ضرایب همبستگی بین محتوای آرسنیک، رس و اکسی/هیدروکسیدهای آهن نمونه‌ها نیز حاکی از وجود همبستگی معنی‌دار میان تمام اجزای طیفی و آرسنیک موجود بود (جدول ۴-۴). آرسنیک همبستگی بالایی با هر دو جزء طیفی نشان داد که حداکثر آن با اکسی/هیدروکسیدهای آهن مشاهده گردید ( $R=0/714$ ). همبستگی آرسنیک با کانی‌های رسی نیز نسبتاً بالا بود ( $R=0/581$ ).

جدول ۴-۴ - ضرایب همبستگی پیرسون بین آرسنیک، اکسی/هیدروکسیدهای آهن و محتوای رس در نمونه های خاک

آرسنیک	آرس	اکسی/هیدروکسیدهای آهن
۱	۰/۵۸۱	۰/۷۱۴
کانی‌های رسی	۱	۰/۵۶۷
اکسی/هیدروکسیدهای آهن		۱

ارقام ضخیم در سطح  $p=0/05$  معنی‌دار هستند.

در ادامه مطالعات مکانیزم و به منظور بررسی تأثیر میزان اکسی/هیدروکسیدهای آهن و کانی‌های رسی در صحت پیش‌بینی غلظت آرسنیک توسط بهترین روش‌های پیش‌بینی (PLSR، PCR) و (SVMR)، نمونه‌ها دو بار بر اساس محتوای آهن و کانی‌های رسی مرتب و سپس به ترتیب به پنج و چهار گروه طبقه‌بندی شدند. برای هر روش مدل‌سازی، MARE بین غلظت‌های اندازه‌گیری و پیش‌بینی شده عناصر در هر گروه محاسبه شد (جدول ۴-۵). به طور کلی، مقادیر MARE تمام

<sup>1</sup> Changjiang

گروه‌ها با استفاده از روش SVMR نسبت به PLSR و PCR پایین‌تر بود. علاوه بر این، میزان MARE با افزایش محتوای آهن و کانی‌های رسی نمونه‌ها کاهش یافت که این موضوع نشان‌دهنده رابطه مثبت بین عملکرد مدل‌های پیش‌بینی کننده و محتوای آهن و کانی‌های رسی نمونه‌ها است. کاهش میزان MARE با افزایش محتوای کانی‌های آهن‌دار نمونه‌ها مشهودتر بود که این مسئله، همراه با نتایج به دست آمده از جدول ۴-۴، اهمیت بالاتر اکسی/ هیدروکسیدهای آهن را در جذب آرسنیک نشان می‌داد.

جدول ۴-۵- میانگین خطای نسبی مطلق به منظور بررسی تأثیر محتوای اجزای طیفی نمونه‌ها در پیش‌بینی غلظت آرسنیک (داده‌های اعتبارسنجی)

اجزای طیفی	گروه	تعداد	PCR	PLSR	SVM
اکسی/هیدروکسیدهای آهن	۱	۶	۰/۲۷	۰/۲۴	۰/۱۸
	۲	۷	۰/۲۵	۰/۲۲	۰/۱۵
	۳	۸	۰/۲۱	۰/۱۹	۰/۱۹
	۴	۴	۰/۱۵	۰/۱۸	۰/۱۶
	۵	۵	۰/۱۷	۰/۱۶	۰/۱۳
کانی‌های رسی	۱	۸	۰/۳۳	۰/۲۹	۰/۲۹
	۲	۹	۰/۲۷	۰/۲۳	۰/۲۵
	۳	۷	۰/۲۴	۰/۲۲	۰/۲۱
	۴	۶	۰/۲۱	۰/۱۹	۰/۱۸

نتایج حاصل از طیف‌سنجی با نتایج مطالعه گونه‌سنجی آرسنیک در محل معدن مس سرچشمه - که با استفاده از روش پیشنهادی تحلیل همبستگی بهبود یافته و استخراج ترتیبی انجام گرفته (یوسفی و همکاران، ۱۳۹۳) - مقایسه گردید. در مطالعه مذکور، مقادیر همبستگی بین آرسنیک و فازهای کنترل کننده آن در گروه‌های مختلف p.pH محاسبه شد (جدول ۴-۶). در گروه p.pH بین ۲ و ۴ با ۱۶ نمونه خاک، همبستگی قوی ( $R=0/84$ ) بین آرسنیک و مسکویت مشاهده گردید. در گروه  $4 < p.pH < 5$  شامل ۱۱ نمونه، با کاهش اسیدیت، ضریب همبستگی بین آرسنیک و مسکویت کاهش یافت ( $R=0/57$ ) و همبستگی معنی‌داری ( $R=0/82$ ) بین آرسنیک و اکسی هیدروکسیدهای آهن و

منگنز (نشان داده شده با  $(Mn,Fe)_{OH}$ ) مشاهده شد. در نهایت در محدوده p.pH از ۵ تا ۶ با ۹ نمونه خاک، مقدار همبستگی بالا ( $R=0.78$ ) بین آرسنیک و  $(Mn,Fe)_{OH}$  نشان‌دهنده جذب آرسنیک توسط اکسی/ هیدروکسیدهای آهن و منگنز در آن محدوده بود. به طور خلاصه، مشخص شد که مسکویت و اکسی/ هیدروکسیدهای آهن و منگنز فازهای اصلی کنترل کننده آرسنیک در محوطه دمپ باطله هستند. آن‌ها این نتایج را با تأثیر بارندگی و نفوذ آب در باطله‌ها و افزایش pH آب موجود در خلل و فرج آن‌ها و در نتیجه خروج آرسنیک از سطح مسکویت و مهاجرت آن به سطح آهن توضیح دادند (یوسفی و همکاران، ۱۳۹۳). نتایج حاصل از مطالعه مکانیزم پیش‌بینی و گونه‌پذیری آرسنیک با ابزار طیف‌سنجی در رساله حاضر با یافته‌های فوق در تطابق است.

جدول ۴-۶- مقادیر همبستگی بین آرسنیک و متغیرهای مهم در گونه‌پذیری در p.pH های مختلف (یوسفی و همکاران، ۱۳۹۳)

مسکویت	$(Mn,Fe)_{OH}$	p.pH
۰/۸۴	-	$(2 < p.pH < 4)$
۰/۵۷	۰/۸۲	$(4 < p.pH < 5)$
-	۰/۷۸	$(5 < p.pH < 6)$
-	۰/۸۳	$(6 < p.pH < 7)$

همبستگی‌های معنادار ضخیم شده‌اند.

#### ۴-۲-۲-۲- ارزیابی مدل‌ها

جدول ۴-۷ خلاصه‌ای از نتایج حاصل از بهترین مدل‌های به دست آمده برای پیش‌بینی مقدار آرسنیک موجود در نمونه‌های خاک است. همان‌طور که پیشتر اشاره شد، در این مطالعه،  $R^2_p$ ، RMSEP و RPD به عنوان معیارهای ارزیابی عملکرد مدل‌های رگرسیون در نظر گرفته شدند. بر اساس نتایج حاصل، برای SVMR و PLSR، استفاده از مشتق اول طیف جذبی نتایج بهتری ارائه داد. این در حالی بود که بالاترین عملکرد برای PCR با استفاده از داده‌های پیش‌پردازش شده با روش مشتق دوم حاصل گردید. با در نظر گرفتن همه مدل‌های پیش‌بینی، بیشترین دقت با استفاده از

مشتق اول طیف جذبی در روش SVMR با ( $R^2_p=0/83$ ) و PLSR با ( $R^2_p=0/71$ ) به دست آمد. در مقابل، بدترین عملکرد نیز مربوط به PCR بر روی طیف خام بود ( $R^2_p=0/25$ ).

به طور کلی، اجرای روش‌های پیش‌پردازش مشتق اول و دوم، عملکرد تمام مدل‌های رگرسیون را بهبود بخشید. برخی از دلایل عملکرد بهتر این تکنیک‌ها عبارتند از: حذف مؤثر نوفه، افزایش نسبت سیگنال به نوفه و هموار کردن طیف خام بدون تخریب خواص اصلی طیف (Chakraborty et al. 2017; Nawar et al. 2016).

جدول ۴-۷- نتایج پیش‌بینی غلظت آرسنیک با روش‌های مختلف (داده‌های اعتبارسنجی)

فاکتور مخفی	RMSE <sub>p</sub>	RPD	R <sup>2</sup> <sub>p</sub>	پیش‌پردازش	مدل
-	۲۷/۳۹	۱/۵۷	۰/۵۲	طیف خام (RS)	SVMR
-	۱۵/۶۴	۲/۷۵	۰/۸۳	مشتق اول (FD)	
-	۲۰/۱۹	۲/۱۳	۰/۶۸	مشتق دوم (SD)	
۷	۳۰/۴۹	۱/۴۱	۰/۵۰	طیف خام (RS)	PLSR
۴	۱۹/۹۱	۲/۱۶	۰/۷۱	مشتق اول (FD)	
۵	۲۴/۱۶	۱/۷۸	۰/۶۱	مشتق دوم (SD)	
-	۳۵/۲۵	۱/۲۲	۰/۲۵	طیف خام (RS)	PCR
-	۳۲/۸۳	۱/۳۱	۰/۴۳	مشتق اول (FD)	
-	۲۵/۴۴	۱/۶۹	۰/۵۸	مشتق دوم (SD)	

پیش‌پردازش مشتق اول در برخی مطالعات دیگر نیز با موفقیت برای پیش‌بینی غلظت آرسنیک در خاک استفاده شده است. چاکرابورتی و همکاران (Chakraborty et al. 2017)، بهبود نتایج پیش‌بینی آرسنیک توسط طیف‌سنجی پس از اعمال پیش‌پردازش مشتق اول را گزارش کردند. همچنین در مطالعه پیش‌بینی محتویات آرسنیک در زمین‌های اطراف معادن باوشان<sup>۱</sup> در چین با استفاده از طیف‌سنجی انعکاسی، بهترین عملکرد با استفاده از یک مدل PLSR ساخته شده بر روی طیف‌های پیش‌پردازش شده با مشتق اول به دست آمد (Hong-Yan et al. 2009). در مطالعاتی که به منظور آنالیز طیفی آلودگی عناصر سمی موجود در خاک یک منطقه معدنی (Shamsoddini et al. 2014) و

<sup>۱</sup> Baoshan

همچنین پایش عناصر سمی موجود در خاک های کشاورزی دلتای رودخانه چانگجیانگ<sup>۱</sup> چین (Song et al. 2012) انجام گرفت، بازهم مدل های ساخته شده بر روی مشتق اول داده های طیفی بهترین نتایج را ارائه دادند.

دقت پیش بینی آرسنیک در روش های مختلف رگرسیونی که در این تحقیق مورد استفاده قرار گرفت، متفاوت بود. بهترین نتایج با استفاده از روش SVMR با میزان  $R^2_P = 0.83$  و  $RMSEP = 15.64 \text{ mg.kg}^{-1}$  به دست آمد. علاوه بر این، از لحاظ مطلوبیت مدل ها، SVMR بهترین پیش بینی را با مقدار RPD برابر با ۲/۷۵ داشت.

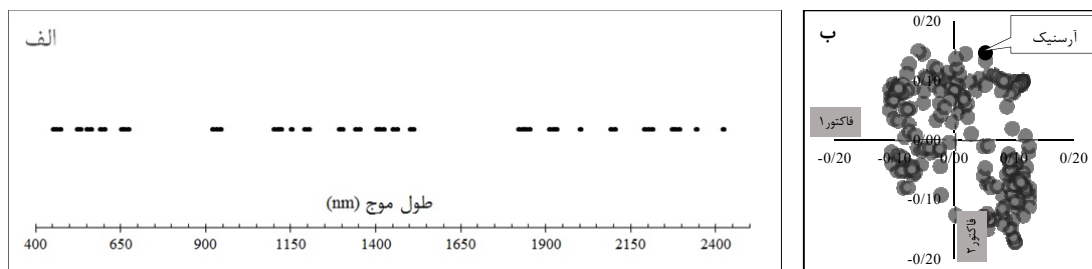
در روش PLSR، بهترین مدل بر اساس تعداد بهینه فاکتورهای مخفی و کمترین مقدار RMSE انتخاب گردید. افزودن هر فاکتور به مدل بر اساس معیار کاهش RMSE به میزان  $< 2\%$  انجام گرفت. در روش PLSR، بهترین روش پیش پردازش با کمترین مقدار RMSE مشتق اول ( $19.91 \text{ mg.kg}^{-1}$ ) و سپس مشتق دوم ( $24.16 \text{ mg.kg}^{-1}$ ) بود. بر اساس معیار توانایی تعمیم پذیری و کیفیت، FD-PLSR با مقدار RPD برابر با ۲/۱۶ مدلی با کیفیت پیش بینی عالی بود در حالی که مدل های RS-PLSR و SD-PLSR با مقادیر  $(RPD=1/41)$  و  $(RPD=1/78)$  به ترتیب مدل های غیر قابل استفاده و با کیفیت پیش بینی متوسط بودند. علاوه بر این ها، در مقایسه با مدل های SD-PLSR و RS-PLSR، مدل FD-PLSR حداقل فاکتورهای مخفی را داشت (۴ تا) و از این منظر مدلی نسبتاً صرفه جو به حساب می آمد.

شکل ۴-۷- الف طول موج های مهمی که با توسعه مدل PLSR بر روی داده های پردازش شده با مشتق اول به دست آمده است را نشان می دهد. این طول موج ها که با بررسی ضرایب رگرسیونی حاصل از مدل PLSR تعیین می گردند، در ساخت مدل مذکور اهمیت ویژه ای دارند. مقایسه آن با نمودار همبستگی بین غلظت آرسنیک و طیف نمونه ها (شکل ۴-۶)، مشابهت طول موج های به دست آمده از دو روش را آشکار می سازد. بر این اساس در هر دو شکل طول موج های مرتبط با خواص طیفی

<sup>1</sup> Changjiang

اکسی/هیدروکسیدهای آهن و طول موج‌های مرتبط با خواص طیفی کانی‌های رسی قابل مشاهده هستند که این موضوع بر اعتبار نتایج مکانیزم و گونه‌پذیری آرسنیک می‌افزاید.

متغیرهای (طول موج‌های) مهم و ارتباط بین این متغیرها و غلظت آرسنیک در نمودار بارها<sup>۱</sup> نیز نشان داده شده است (شکل ۴-۷-ب). نمودار مذکور یک نمودار پراکندگی ۲ بعدی از بارهای هر یک از متغیرهای X و Y در دو مؤلفه (فاکتور) اول از مدل FD-PLSR حاصل است. بر اساس این نمودار، پیش‌بینی کننده‌هایی (X‌هایی) که با پاسخ (Y، در اینجا منظور غلظت آرسنیک است) در یک سمت از مرکز قرار دارند، دارای همبستگی مثبت با آن‌ها هستند. X‌هایی که واقع در خلاف جهت پاسخ هستند، همبستگی منفی و در نهایت X‌های نزدیک به مرکز، در مدل مورد مطالعه، مشخصه مناسبی نبوده و قابل تفسیر نیستند. مطابق با نتایج حاصل در بخش مکانیزم پیش‌بینی، آرسنیک و طول موج‌های مرتبط با ویژگی‌های طیفی اکسی/هیدروکسیدهای آهن و کانی‌های رسی در جهت موافق از مرکز بود که این موضوع حکایت از همبستگی مثبت بین متغیرهای پیش‌بینی و پاسخ داشت.



شکل ۴-۷- نمودارهای به دست آمده با کمک روش PLSR. الف) طول موج‌های منتخب، ب) نمودار بار

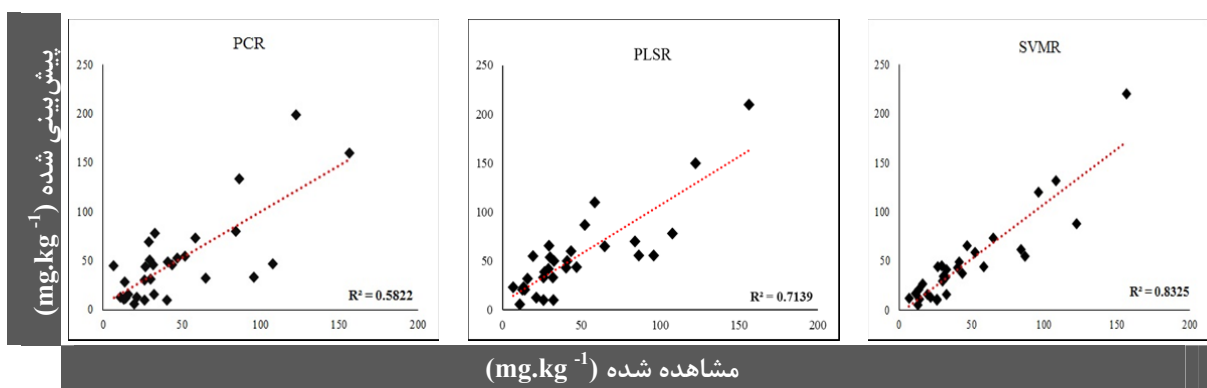
نتایج حاصل از روش PCR چندان رضایت بخش نبود ( $RPD < 2$ ) و  $R^2_p < 0.6$  و  $R^2_p > 35 \text{ mg.kg}^{-1}$   $RMSEP$ ). بر خلاف سایر روش‌های مدل‌سازی به کار رفته، بیشترین صحت پیش‌بینی در این روش با استفاده از داده‌های پیش‌پردازش شده با روش مشتق دوم حاصل شد ( $RPD = 1/69$ ) و  $R^2_p = 0.58$

<sup>1</sup> Loadings plot

آمده از سایر روش‌ها بر روی مشتق اول و دوم داده‌های طیفی بود. با این حال، بهترین نتیجه روش PCR همچنان کمتر از نتایج به دست آمده از سایر روش‌ها بر روی مشتق اول و دوم داده‌های طیفی بود.

به منظور مقایسه بهتر نتایج به دست آمده توسط روش‌های مختلف، نمودارهای پراکندگی غلظت آرسنیک پیش‌بینی شده در مقابل مقادیر اندازه‌گیری شده در نمونه‌های اعتبارسنجی، به همراه ضرایب  $(R^2_p)$  آن‌ها در شکل ۴-۸ نمایش داده شده است.

به طور کلی دقت پیش‌بینی روش SVMR از هر دو روش PLSR و PCR بیشتر بود. این برتری را می‌توان در توانایی ذاتی روش SVMR در تقریب شرایط غیرخطی نسبت به سایر روش‌ها ارزیابی کرد.



شکل ۴-۸- نمودارهای پراکندگی میزان آرسنیک پیش‌بینی شده و اندازه‌گیری شده توسط روش‌های مختلف (داده‌های اعتبارسنجی)

نتایج نسبتاً مشابهی توسط Gholizadeh et al. (2015) به دست آمد که کارایی بهتر مدل SVMR را با  $(R^2=0/69)$  نسبت به PLSR با  $(R^2=0/61)$  نشان می‌داد. در تعدادی مقالات دیگر، به برخی دیگر از روش‌های کالیبراسیون به عنوان روش‌های مناسب پیش‌بینی غلظت آرسنیک اشاره شده است (Chakraborty et al. 2017; Song et al. 2012; Kemper and Sommer 2002). با توجه به مطالعات فوق، به نظر می‌رسد که تغییرات سنگ‌شناسی و نوع خاک مناطق، دلیل اصلی نتایج متفاوت باشد. این تفاوت‌ها باعث شده است که محققان مدل‌های رگرسیون را بر اساس شرایط مکانی مناطق تحت مطالعه توسعه دهند.



#### ۴-۲-۳- نقشه توزیع فضایی

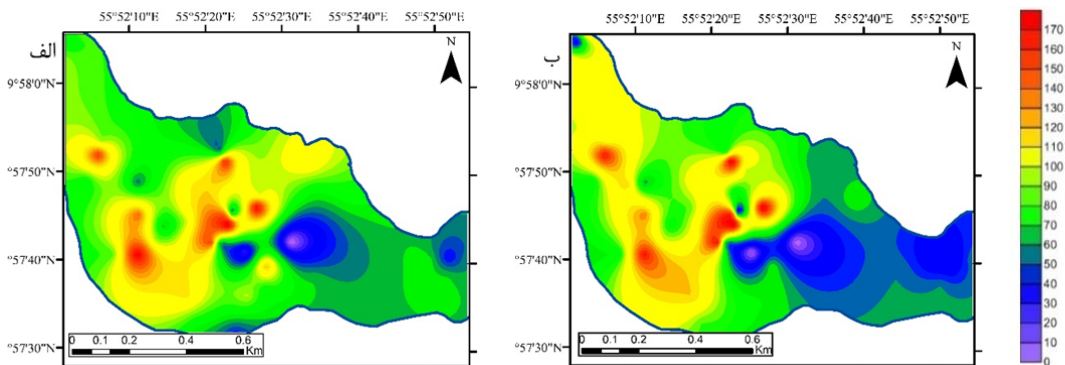
با استفاده از نیمه واریوگرام‌های مقادیر اندازه‌گیری شده و پیش‌بینی شده- با روش FD-SVMR- آرسنیک و روش کریجینگ معمولی، دو نقشه توزیع فضایی برای میزان غلظت عنصر مذکور در خاک به دست آمد (شکل ۴-۹). برای ترسیم نقشه‌ها، غلظت آرسنیک از مقادیر لگاریتمی به مقادیر اصلی تبدیل شد. پارامترهای نیمه‌واریوگرام حاصل (جدول ۴-۸)، نشان داد که مدل‌های نمایی به هر دو مقدار پیش‌بینی شده و اندازه‌گیری شده برازش دارند. این در حالی است که مقادیر اندازه‌گیری شده و پیش‌بینی شده با (سقف/ناجت) = ۰/۳۳۹ و (سقف/ناجت) = ۰/۵۵۳ وابستگی فضایی متوسطی با یکدیگر نشان دادند. مقادیر RMSE مربوطه نیز به ترتیب ۰/۸۳ و ۰/۹۶ بود.

جدول ۴-۸- پارامترهای مدل نیمه واریوگرام کریجینگ معمولی برای غلظت آرسنیک

مدل	ناجت <sup>۱</sup> (C <sub>0</sub> )	سقف <sup>۲</sup> (C+C <sub>0</sub> )	سقف/ناجت	دامنه مؤثر <sup>۳</sup> (m)	RMSE
اندازه‌گیری شده	۰/۳۱۴	۰/۹۲۵	۰/۳۳۹	۴۲۵	۰/۸۳
پیش‌بینی شده	۰/۴۷۶	۰/۸۶۱	۰/۵۵۳	۵۶۰	۰/۹۶

طبق نقشه‌های حاصل، روندهای فضایی مشابه بین مقادیر اندازه‌گیری شده و پیش‌بینی شده در خاک مشاهده شد، اگر چه تفاوت‌های مختصری نیز وجود داشت. به طور کلی، غلظت آرسنیک در مرکز و قسمت‌های غربی دمپ بالاتر بود.

<sup>1</sup> Nugget  
<sup>2</sup> Sill  
<sup>3</sup> Effective range



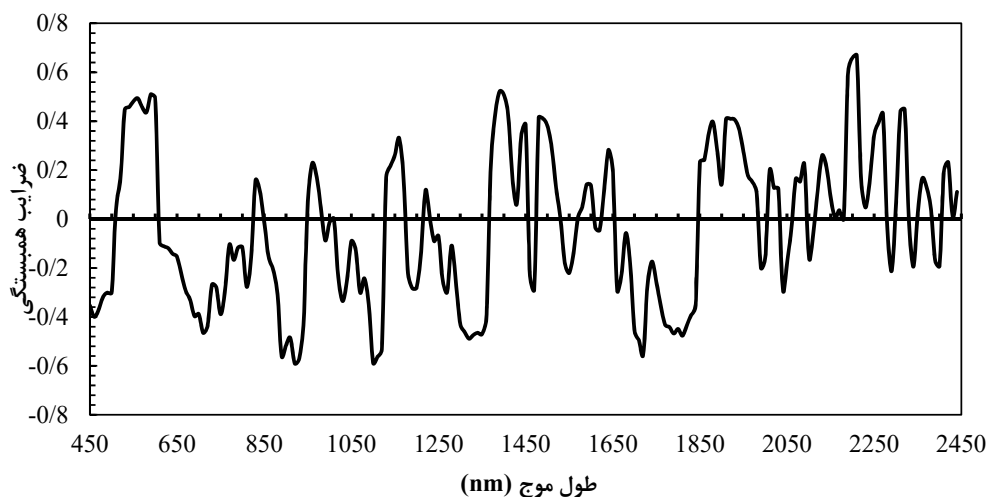
شکل ۹-۴- نقشه توزیع فضایی آرسنیک الف (اندازه گیری شده، ب) پیش‌بینی شده با روش SVMR

#### ۴-۲-۳- کروم

#### ۴-۲-۳-۱- مکانیزم و گونه‌پذیری

در شکل ۴-۱۰، ضرایب همبستگی پیرسون بین متغیرهای طیفی - طول موج‌های - حاصل از پیش‌پردازش مشتق مرتبه اول بر روی طیف جذبی خام و غلظت کروم موجود در نمونه‌های خاک مشاهده می‌شود. این نمودار مؤثرترین متغیرهای طیفی در فرآیند پیش‌بینی غلظت کروم و همچنین مکانیزم پیش‌بینی را نشان می‌دهد. بر اساس شکل، باندهای طیفی کلیدی برای پیش‌بینی غلظت کروم در حدود ۴۶۰، ۵۶۰، ۵۹۰ و ۹۳۰ نانومتر است. طول موج ۴۶۰nm مربوط به پاسخ طیفی هماتیت و ۹۳۰nm مربوط به پاسخ طیفی گوئیتیت می‌باشد.

ضرایب همبستگی بالا در حدود ۵۳۰ تا ۵۵۰، ۲۲۱۰ نانومتر و همچنین حدود ۱۴۰۰nm و ۲۲۰۰nm- که مربوط به پاسخ طیفی رس‌ها است- وجود رابطه داخلی بین رس‌ها و کروم را به عنوان یکی دیگر از سازوکارهای با اهمیت پیش‌بینی پیشنهاد می‌دهد. بالاتر بودن ضرایب همبستگی بین غلظت کروم و مشخصه‌های طیفی مربوط به رس‌ها حاکی از قابلیت بالاتر کانی‌های رسی در جذب کروم در مقایسه با اکسی/هیدروکسیدهای آهن است.



شکل ۴-۱۰- ضرایب همبستگی بین داده‌های جذبی حاصل از مشتق مرتبه اول و غلظت کروم

به منظور تأیید یافته‌ها، ضرایب همبستگی بین محتوای کروم، کانی‌های رسی و اکسی/هیدروکسیدهای آهن نمونه‌ها محاسبه و همبستگی معنی‌داری میان تمام اجزای طیفی و عنصر سمی مورد نظر مشاهده گردید (جدول ۴-۹). طبق جدول، مقادیر همبستگی بالاتری بین عنصر کروم و کانی‌های رسی ( $R=0/673$ ) مشاهده می‌شود که این موضوع با نتایج حاصل از شکل ۴-۱۰ موافقت دارد.

جدول ۴-۹- ضرایب همبستگی پیرسون بین محتوای کروم، اکسی/هیدروکسیدهای آهن و رس نمونه‌های خاک

کروم	کانی‌های رسی	اکسی/هیدروکسیدهای آهن
۱	۰/۶۷۳	۰/۶۱۵
کانی‌های رسی	۱	۰/۵۶۷
اکسی/هیدروکسیدهای آهن		۱

ارقام ضخیم معنی‌دار در سطح  $p=0/05$  هستند

برای بررسی تأثیر میزان اکسی/هیدروکسیدهای آهن و کانی‌های رسی در صحت پیش‌بینی غلظت کروم توسط بهترین مدل‌های پیش‌بینی کننده، فرآیند انجام شده برای آرسنیک یک بار دیگر اجرا

گردید و نتایج حاصل در جدول ۴-۱۰ لیست شد. به طور کلی، مقادیر MARE تمام گروه‌ها با استفاده از ANN نسبت به PLSR و SMLR پایین‌تر بود.

جدول ۴-۱۰ میانگین خطای نسبی مطلق به منظور بررسی تأثیر محتوای اجزای طیفی نمونه‌ها در پیش‌بینی غلظت کروم (داده‌های اعتبارسنجی)

ANN	SML R	PLSR	تعداد	گروه	اجزای طیفی
۰/۲۹	۰/۳۶	۰/۳۷	۶	۱	اکسی/هیدروکسیدهای آهن
۰/۲۶	۰/۳۳	۰/۳۳	۷	۲	
۰/۲۳	۰/۲۹	۰/۳۱	۸	۳	
۰/۲۰	۰/۲۷	۰/۲۸	۴	۴	
۰/۱۸	۰/۲۴	۰/۲۵	۵	۵	
۰/۲۳	۰/۳۲	۰/۳۳	۸	۱	کانی‌های رسی
۰/۱۸	۰/۲۸	۰/۲۸	۹	۲	
۰/۱۷	۰/۲۵	۰/۲۶	۷	۳	
۰/۱۵	۰/۲۱	۰/۲۳	۶	۴	

علاوه بر این، کاهش میزان MARE با افزایش محتوای کانی‌های رسی نمونه‌ها در مقایسه با اکسی/هیدروکسیدهای آهن بیشتر بود که این موضوع نیز اهمیت و تأثیرگذاری بیشتر کانی‌های رسی در عملکرد مدل‌های پیش‌بینی کننده را نشان می‌داد. نتایج حاصل با نتایج مطالعه گونه‌پذیری کروم در محل معدن مس سرچشمه - که با استفاده از روش پیشنهادی تحلیل همبستگی بهبود یافته و استخراج ترتیبی توسط یوسفی و همکاران (۱۳۹۳) انجام شد - مطابقت داشت.

جدول ۴-۱۱ نتایج همبستگی بین کروم و فازهای کنترل کننده آن که دارای خواص طیفی هستند را در گروه‌های مختلف p.pH نشان می‌دهد. طبق جدول، در گروه  $4 < p.pH < 5$ ، ضریب همبستگی معنادار بین کروم و اکسی/هیدروکسیدهای آهن و منگنز  $(Mn, Fe)_{OH}$  مشاهده شد ( $R=0/68$ ). در محدوده p.pH از ۵ تا ۶ با ۹ نمونه، مقادیر همبستگی بالای کروم با کلریت ( $R=0/92$ ) و نسبتاً بالا با کائولینیت ( $R=-0/59$ ) نشان‌دهنده جذب کروم توسط کانی‌های رسی در آن محدوده بود. به طور خلاصه، فازهای دارای خاصیت طیفی که در کنترل کروم در دمپ باطله معدن نقش دارند، کانی‌های رسی و اکسی/هیدروکسیدهای آهن هستند.

جدول ۴-۱۱- مقادیر همبستگی بین کروم و متغیرهای مهم در گونه‌پذیری در p.pH های مختلف (یوسفی و همکاران، ۱۳۹۳)

کلریت	کائولینیت	(Mn,Fe) <sub>OH</sub>	p.pH
-	-	-	(۲<p.pH<۴)
-	-	۰/۶۸	(۴<p.pH<۵)
۰/۹۲	-۰/۵۹	-	(۵<p.pH<۶)
-	-	-	(۶<p.pH<۷)

#### ۴-۲-۳-۲- ارزیابی مدل‌ها

همان‌طور که در جدول ۴-۱۲ مشاهده می‌شود، از بین روش‌های پیش‌پردازش مورد استفاده، مشتق اول و دوم بهترین نتایج را برای مدل‌های SMLR، ANN و PLSR ارائه کردند. این در حالی است که مدل‌های ساخته شده بر روی طیف خام نمونه‌ها کمترین صحت را داشتند که این موضوع اهمیت انجام پیش‌پردازش بر روی داده‌های خام به منظور حذف نوفه‌ها و خالص‌سازی داده‌ها را نمایان‌تر می‌سازد.

جدول ۴-۱۲- نتایج پیش‌بینی غلظت کروم با روش‌های مختلف (داده‌های اعتبارسنجی)

فاکتور مخفی	RMSE <sub>p</sub>	RPD	R <sup>2</sup> <sub>p</sub>	پیش‌پردازش	مدل
	۲۱/۴۵	۱/۳۱	۰/۴۳	طیف خام (RS)	ANN
	۱۴/۴۱	۱/۹۵	۰/۶۳	مشتق اول (FD)	
	۱۰/۷۳	۲/۶۲	۰/۸۴	مشتق دوم (SD)	
	۲۲/۳۰	۱/۲۶	۰/۴۴	طیف خام (RS)	SMLR
	۱۴/۹۵	۱/۸۸	۰/۵۹	مشتق اول (FD)	
	۱۲/۲۷	۲/۲۹	۰/۷۸	مشتق دوم (SD)	
۷	۲۲/۸۵	۱/۲۳	۰/۳۵	طیف خام (RS)	PLSR
۵	۱۵/۴۴	۱/۸۲	۰/۵۳	مشتق اول (FD)	
۴	۱۲/۹۵	۲/۱۷	۰/۶۸	مشتق دوم (SD)	

در این مطالعه ۳۱ متغیر طیفی (طول موج) از طریق انتخاب ویژگی با اعمال روش الگوریتم ژنتیک بر انواع طیف نمونه‌ها و سپس بازنویسی محدوده‌های انتخاب شده به فواصل ۱۰ nm انتخاب شدند. سپس باندهای طیفی حاصل به همراه غلظت کروم به عنوان متغیرهای ورودی و خروجی، برای ساخت

مدل‌های شبکه عصبی مورد استفاده قرار گرفتند. در میان همه ساختارهای عصبی امتحان شده با روش آزمون و خطا، یک شبکه سه لایه‌ای با ۱۴ نرون در لایه مخفی، بهترین پیش‌بینی را برای همه حالات پیش‌پردازش داشت. در هر مرحله از آموزش شبکه، ۱۱۵ نمونه باطله به صورت تصادفی به دو مجموعه آموزش و آزمون ۸۵ و ۳۰ نمونه‌ای تقسیم شدند. نتایج به دست آمده از ساختار بهینه حاصل (۱-۱۴-۳۱) در جدول ۴-۱۲ مشاهده می‌شود. بر این اساس، مدل SD-ANN بهترین پیش‌بینی را از غلظت کروم موجود در نمونه‌های آزمون ( $R^2_p=0/84$ ,  $RMSEP=10/73 \text{ mg.kg}^{-1}$ ) ارائه کرد. بر اساس قابلیت تعمیم‌پذیری نیز مدل SD-ANN بهترین نتیجه را با RPD برابر ۲/۶۲ داشت که با توجه به معیار کیفی، مدلی با کیفیت عالی به حساب می‌آید. با توجه به نتایج حاصل، عملکرد مدل FD-ANN نیز متوسط بود ( $R^2_p=0/63$ ,  $RMSEP=14/41 \text{ mg.kg}^{-1}$ ,  $RPD=1/95$ ).

برای توسعه مدل SMLR از مشخصه‌های طیفی منتخب در قسمت مکانیزم پیش‌بینی و روش PLSR استفاده شد. ضرایب رگرسیونی که منجر به ایجاد معادله غلظت کروم در خاک دمپ باطله گردید (رابطه ۴-۱) در جدول ۴-۱۳ ارائه شده است.

جدول ۴-۱۳- مشخصه‌های طیفی و ضرایب مربوط به معادله رگرسیون خطی غلظت کروم

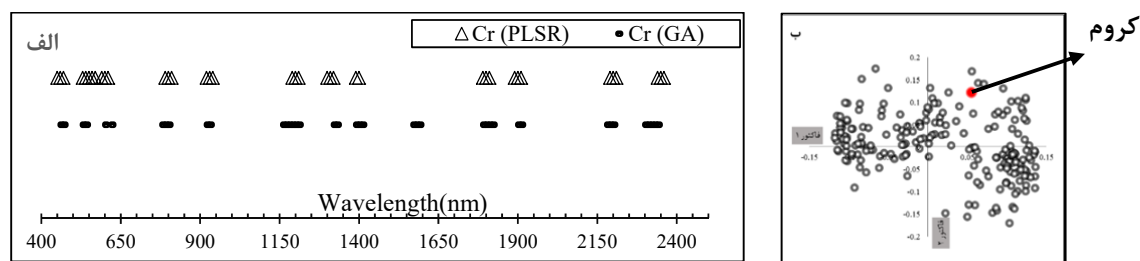
۲۲۱۰	۲۲۰۰	۱۸۸۰	۱۸۱۰	۱۷۲۰	۱۴۰۰	۹۳۰	۵۹۰	۵۶۰	۵۳۰	۴۶۰	مشخصه طیفی
-۱/۶۵	۱/۷۱	۰/۶۱	۱/۲۶	-۰/۹۶	۲/۰۴	۱/۰۹	-۱۱/۳۱	۱۳/۷۲	-۶/۱۴	۱/۴۶	ضرایب رگرسیونی

$$C_{Cr} = 1.46R_{460} - 6.14R_{530} + 13.72R_{560} - 11.31R_{590} + 1.09R_{930} + 2.04R_{1400} - 0.96R_{1720} + 1.26R_{1810} - 0.61R_{1880} + 1.71R_{2200} - 1.65R_{2210} \quad (4-1)$$

پس از شبکه عصبی مصنوعی، بهترین نتایج با روش SMLR به دست آمد، به طوری که پس از مدل SD-ANN، مدل SD-SMLR با  $RPD=2/29$ ،  $RMSEP=12/27 \text{ mg.kg}^{-1}$  و  $R^2_p=0/78$  در رده دوم از لحاظ صحت پیش‌بینی قرار گرفت. مدل مذکور بر اساس معیار کیفی، مدلی با پیش‌بینی عالی به حساب می‌آید. مدل‌های FD-SMLR و RS-SMLR با مقادیر RPD برابر با ۱/۸۸ و ۱/۲۶ به ترتیب دارای کیفیت پیش‌بینی متوسط و غیر قابل استفاده بودند.

بر اساس معیار کمترین میزان  $RMSEP$  و تعداد بهینه فاکتورهای مخفی که مهمترین شرایط محاسبه PLSR در این مطالعه بودند، هر فاکتور در صورتی به مدل افزوده می‌شد که  $RMSEP$  آن را به میزان ۲٪ کاهش دهد. در میان مدل‌های PLSR آزمایش شده، مدل SD-PLSR کمینه مقدار فاکتورهای مخفی (۴ عدد) را با  $RMSEP$  کمینه (۱۲/۹۵) به همراه داشت. این در حالی بود که RS-PLSR و FD-PLSR به ترتیب ۷ و ۵ فاکتور مخفی را در  $RMSEP$  کمینه خود داشتند. مقدار RPD مدل SD-PLSR برابر با ۲/۱۷ بود که با توجه به معیار سه سطحی کیفیت، در رده کیفی عالی قرار گرفت، در حالی که FD-PLSR و RS-PLSR به ترتیب مدل‌هایی با کیفیت متوسط و غیر قابل استفاده با مقادیر RPD به ترتیب ۱/۸۲ و ۱/۲۳ بودند.

شکل ۴-۱۱- الف طول موج‌های مهمی که با دو روش الگوریتم ژنتیک و PLSR بر روی داده‌های پردازش شده با روش مشتق دوم به دست آمده است را نشان می‌دهد. باندهای حاصل از روش PLSR با بررسی ضرایب رگرسیونی مدل PLSR تعیین گردیده و در توسعه مدل مذکور به کار می‌روند. طول موج‌های حاصل از روش الگوریتم ژنتیک نیز در ایجاد مدل‌های ANN کاربرد دارند. مطابقت این طول موج‌ها با یکدیگر و با طول موج‌های حاصل از نمودار همبستگی بین غلظت کروم و طیف نمونه‌ها (شکل ۴-۱۰) قابل توجه است. همچنین وجود طول موج‌های مرتبط با خواص طیفی اکسی/هیدروکسیدهای آهن و کانی‌های رسی در هر دو شکل، نشان از اعتبار نتایج حاصل از بررسی مکانیزم و گونه‌پذیری کروم در این مطالعه دارد.



شکل ۴-۱۱- الف) طول موج‌های منتخب با روش‌های PLSR و GA. ب) نمودار بارهای دو فاکتور اول PLSR

متغیرهای مهم و ارتباط بین آنها - غلظت کروم و باندهای طیفی - توسط نمودار بارها (شکل ۱۱-۴ب) نیز قابل بررسی است. با توجه به شکل، کروم و متغیرهای طیفی مربوط به کانی‌های حاوی آهن و رس نسبت به مرکز نمودار هم جهت بوده و لذا کروم همبستگی مثبت با این مؤلفه‌های طیفی فعال دارد. این یافته نیز تأییدی بر نتایج مطالعات مکانیزم و گونه‌پذیری است که پیشتر به آن‌ها اشاره شد.

با مقایسه نتایج مدل‌های توسعه داده شده برای پیش‌بینی کروم در نمونه‌های خاک با استفاده از طیف‌سنجی، می‌توان نتیجه گرفت که ANN عملکرد بهتری نسبت به سایر مدل‌ها دارد. بهترین نتیجه حاصل مربوط به روش SD-ANN با  $RPD=2/62$ ،  $RMSEP=10/73 \text{ mg.kg}^{-1}$  و  $R^2_p=0/84$  و ضعیف‌ترین هم مربوط به روش RS-PLSR با  $RPD=1/23$ ،  $RMSEP=22/85 \text{ mg.kg}^{-1}$  و  $R^2_p=0/35$  بود. برتری ANN را می‌توان به وجود روابط غیر خطی داخلی بین عنصر کروم و اجزای فعال طیفی خاک و توانایی منحصر به فرد شبکه‌های عصبی مصنوعی در مواجهه با این شرایط غیر خطی مرتبط دانست. نمودارهای پراکندگی محتوای کروم پیش‌بینی شده در مقابل مقادیر اندازه‌گیری شده در نمونه‌های اعتبارسنجی، به همراه ضرایب همبستگی ( $R^2_p$ ) آن‌ها در پیوست ج آورده شده است.

در مطالعه‌ای که برای تخمین غلظت کروم توسط سانگ و همکارانش در زمین‌های زراعی دلتای رودخانه‌ای در چین با روش رگرسیون تک متغیره انجام گرفت، مقدار  $R^2=0/58$  به دست آمد (Song et al., 2012). همچنین نتایج حاصل از چند مطالعه پیش‌بینی غلظت کروم که با روش PLSR صورت پذیرفت در بازه  $0/98 < R^2 < 0/76$  جای گرفت (Song et al., 2012; Wu et al., 2007; Wu et al., 2005; Wu et al., 2011; Moros et al., 2009).

#### ۴-۲-۳-۳- نقشه توزیع فضایی

با استفاده از نیم واریوگرام‌های مقادیر اندازه‌گیری شده و پیش‌بینی شده - با روش SD-ANN - کروم و روش کریجینگ معمولی، دو نقشه توزیع فضایی برای میزان غلظت عنصر مذکور در خاک به دست آمد (شکل ۱۲-۴). قبل از ترسیم نقشه‌ها، غلظت Cr از مقادیر لگاریتمی به مقادیر اصلی تبدیل



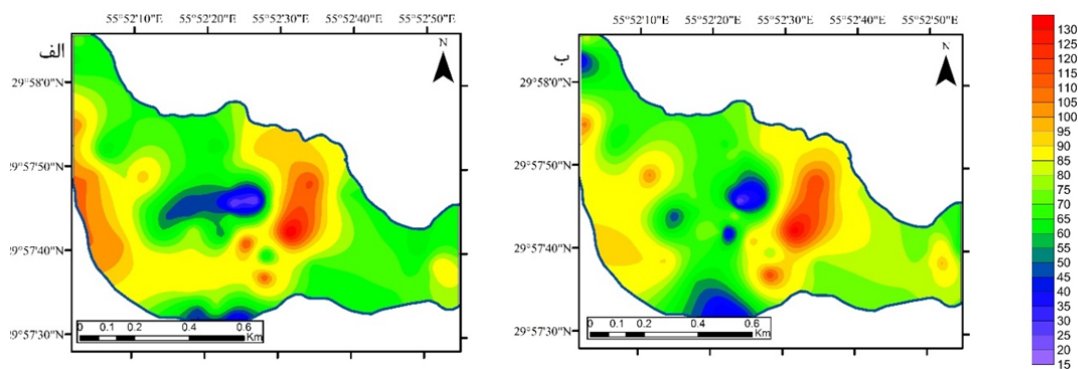
گردید. پارامترهای نیمه‌واریوگرام حاصل (جدول ۴-۱۴)، نشان داد که مدل‌های کروی به هر دو مقدار پیش‌بینی شده و اندازه‌گیری شده برازش دارند. این در حالی است که داده‌های اندازه‌گیری شده و پیش‌بینی شده با مقادیر سقف/ناجت به ترتیب ۰/۸۶ و ۰/۹۰ وابستگی فضایی ضعیف با یکدیگر دارند. RMSE نیز به ترتیب ۱/۰۶ و ۰/۹۹ برای دسته داده‌های اندازه‌گیری و پیش‌بینی شده به دست آمد.

جدول ۴-۱۴- پارامترهای مدل نیمه واریوگرام کریجینگ معمولی برای غلظت کروم

مدل	ناجت ( $C_0$ )	سقف ( $C_0+C$ )	سقف/ناجت	دامنه مؤثر (m)	RMSE
اندازه‌گیری شده	کروی	۰/۷۴۶	۰/۸۶۹	۰/۸۶	۴۴۰
پیش‌بینی شده	کروی	۰/۷۳۴	۰/۸۱۱	۰/۹۰	۵۷۲

نقشه‌های حاصل از اندازه‌گیری و پیش‌بینی به یکدیگر شباهت زیادی داشته و در هر دو، غلظت

کروم در قسمت‌های مرکزی و غربی دمپ بالاتر بود.

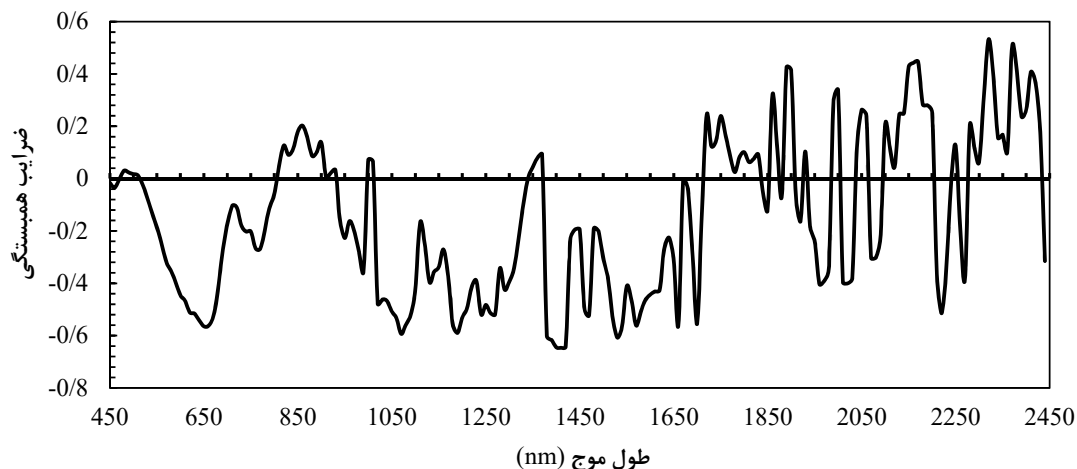


شکل ۴-۱۲- نقشه توزیع فضایی کروم (الف) اندازه‌گیری شده، (ب) پیش‌بینی شده با روش ANN

۴-۲-۴- مس

۴-۲-۴-۱- مکانیزم و گونه پذیری

در شکل ۴-۱۳، نمودار همبستگی پیرسون بین مشتق اول طیف نمونه‌های باطله و غلظت مس موجود در آن‌ها مشاهده می‌شود. از طریق این نمودار می‌توان به مؤثرترین متغیرهای طیفی کمک کننده به فرآیند پیش‌بینی غلظت مس و همچنین مکانیزم فرآیند دست یافت. بر این اساس، باندهای طیفی کلیدی برای پیش‌بینی غلظت مس در ۴۶۰، ۴۸۰، ۶۶۰، ۷۵۰، ۱۲۷۰، ۱۳۰۰، ۱۴۱۰ و ۲۲۲۰ نانومتر بود. ضرایب همبستگی بالا در محدوده مرئی به دلیل جذب مس توسط کانی‌های آهن‌دار بوده و قوی‌ترین همبستگی‌ها در این محدوده در طول موج‌های ۶۶۰ nm و ۴۶۰ nm- مربوط به پاسخ طیفی هماتیت- صورت پذیرفت. وجود همبستگی نسبتاً بالا در طول موج‌های مرتبط با پاسخ طیفی کانی‌های رسی مانند ۱۲۷۰، ۱۲۹۰، ۱۴۱۰، ۱۴۰۰~ و ۲۲۰۰~ نانومتر، وجود رابطه داخلی بین رس‌ها و مس را به اثبات می‌رساند. بالاتر بودن ضرایب همبستگی بین غلظت مس و باندهای طیفی مرتبط با رس‌ها نشان از اهمیت بالاتر کانی‌های رسی در مقایسه با اکسی/هیدروکسیدهای آهن در جذب مس بود. این مطلب، با بررسی ضرایب همبستگی بین محتویات مس، رس و اکسی/هیدروکسیدهای آهن نمونه‌ها نیز به اثبات می‌رسد. طبق جدول ۴-۱۵، تنها همبستگی معنی‌دار بین مس و کانی‌های رسی مشاهده گردید ( $R=0/605$ ).



شکل ۴-۱۳- همبستگی بین مشتق اول طیف جذبی VNIR/SWIR و محتوای Cu نمونه‌های خاک

جدول ۴-۱۵- ضرایب همبستگی پیرسون بین مس، اکسی/هیدروکسیدهای آهن و محتوای رس در نمونه‌های خاک

م	کانی‌های رسی	اکسی/هیدروکسیدهای آهن
س	۱	۰/۳۱۴
مس	۰/۶۰۵	۰/۵۶۷
کانی‌های رسی	۱	۱
اکسی/هیدروکسیدهای آهن		

ارقام ضخیم در سطح  $p=0/05$  معنی‌دار هستند.

در ادامه تأثیر میزان اکسی/هیدروکسیدهای آهن و کانی‌های رسی در صحت پیش‌بینی غلظت مس توسط بهترین روش‌های پیش‌بینی کننده (PCR، MBL و SMLR)، مورد بررسی قرار گرفت. برای این کار، نمونه‌ها دو بار بر اساس محتوای آهن و کانی‌های رسی مرتب و سپس به ترتیب به پنج و چهار گروه طبقه‌بندی شدند. برای هر روش مدل‌سازی، میانگین خطای نسبی مطلق بین غلظت‌های اندازه‌گیری و پیش‌بینی شده مس در هر گروه محاسبه گردید (جدول ۴-۱۶). نتایج به دست آمده حکایت از برتری روش SMLR نسبت به MBL و PCR و همچنین اهمیت بالاتر کانی‌های رسی نسبت به محتوای آهن نمونه‌ها در پیش‌بینی غلظت مس داشت.

جدول ۴-۱۶- میانگین خطای نسبی مطلق به منظور بررسی تأثیر محتوای اجزای طیفی نمونه‌ها در پیش‌بینی غلظت مس (داده‌های اعتبارسنجی)

SMLR	MBL	PCR	تعداد	گروه	اجزای طیفی
۰/۳۳	۰/۳۵	۰/۴۰	۶	۱	اکسی/هیدروکسیدهای آهن
۰/۲۷	۰/۳۲	۰/۳۷	۷	۲	
۰/۲۶	۰/۳۰	۰/۳۴	۸	۳	
۰/۲۳	۰/۲۸	۰/۳۱	۴	۴	
۰/۲۱	۰/۲۵	۰/۲۷	۵	۵	
۰/۲۳	۰/۳۴	۰/۳۷	۸	۱	کانی‌های رسی
۰/۲۰	۰/۲۶	۰/۳۱	۹	۲	
۰/۱۶	۰/۲۳	۰/۲۷	۷	۳	
۰/۱۴	۰/۱۷	۰/۲۴	۶	۴	

نتایج حاصل از طیف‌سنجی با نتایج مطالعه گونه‌پذیری مس که در دمپ باطله معدن مس سرچشمه توسط یوسفی و همکاران (۱۳۹۳) و با استفاده از روش پیشنهادی تحلیل همبستگی بهبود یافته و استخراج ترتیبی انجام گرفت، مقایسه گردید. در آن مطالعه، مقادیر همبستگی بین مس و فازهای کنترل کننده آن در گروه‌های مختلف p.pH محاسبه شد که قسمتی از نتایج حاصل در جدول ۴-۱۷ مشاهده می‌شود. طبق جدول، فقط در گروه  $4 < p.pH < 5$  با ۱۱ نمونه، ضریب همبستگی معنادار بین کلریت و مس مشاهده گردید ( $R=0/66$ ). این موضوع نشان می‌دهد که کانی‌های رسی (کلریت) تنها فاز دارای ویژگی‌های طیفی است که کنترل کننده مس موجود در باطله‌های دمپ مورد مطالعه بوده و از این رو با یافته‌های مطالعه حاضر مبنی بر اهمیت بالاتر رس‌ها در تعیین مکانیزم پیش‌بینی عنصر منطبق است.

جدول ۴-۱۷- مقادیر همبستگی بین مس و متغیرهای مهم در گونه‌پذیری در p.pH های مختلف (یوسفی و همکاران، ۱۳۹۳)

کلریت	p.pH
-	( $2 < p.pH < 4$ )
۰/۶۶	( $4 < p.pH < 5$ )
-	( $5 < p.pH < 6$ )
-	( $6 < p.pH < 7$ )

همبستگی‌های معنادار ضخیم شده‌اند.

#### ۲-۴-۲-۴- ارزیابی مدل‌ها

از میان همه روش‌های رگرسیونی به کار رفته، بهترین نتایج پیش‌بینی غلظت مس با سه مدل SMLR، MBL و PCR به دست آمد. در این بین، SMLR بیشترین و PCR کمترین دقت پیش‌بینی را ارائه کردند. نتایج حاصل از سه مدل فوق در جدول ۴-۱۸ آورده شده است. طبق نتایج حاصل، در همه روش‌ها بهترین پیش‌بینی پس از پیش‌پردازش مشتق اول بر روی داده‌ها به دست آمد. پس از آن، روش مشتق دوم و در نهایت طیف خام در رده‌های بعدی کارایی پیش‌بینی قرار گرفتند. مدل FD-SMLR با میزان  $R^2_p$  برابر با ۰/۸۹ بهترین عملکرد را هم در بین پیش‌پردازش‌ها و هم در بین روش‌ها از آن خود کرد. در مقابل مدل RS-PCR بدترین عملکرد را با  $R^2_p$  برابر با ۰/۳۷ در میان تمام روش‌های پیش‌پردازش و مدل‌ها داشت. به طور کلی، بررسی روش‌های مختلف پیش‌پردازش و وابستگی کارایی هر یک از مدل‌ها به نوع داده مورد استفاده، اهمیت پیش‌پردازش طیف‌ها را کاملاً آشکار می‌سازد.

جدول ۴-۱۸- نتایج پیش‌بینی غلظت مس با روش‌های مختلف (داده‌های اعتبارسنجی)

مدل	پیش‌پردازش	$R^2_p$	RPD	RMSE <sub>p</sub>
SMLR	طیف خام (RS)	۰/۵۳	۱/۵۸	۵۳۷/۹۷
	مشتق اول (FD)	۰/۸۹	۴/۳۲	۱۹۶/۷۶
	مشتق دوم (SD)	۰/۷۹	۳/۸۱	۲۲۳/۱۰
MBL	طیف خام (RS)	۰/۴۹	۱/۵۳	۵۵۵/۵۶
	مشتق اول (FD)	۰/۸۵	۴/۱۸	۲۰۳/۳۵
	مشتق دوم (SD)	۰/۸۲	۳/۹۶	۲۱۴/۶۵
PCR	طیف خام (RS)	۰/۳۷	۱/۴۹	۵۷۰/۴۷
	مشتق اول (FD)	۰/۷۵	۳/۳۷	۲۵۲/۲۳
	مشتق دوم (SD)	۰/۶۶	۲/۸۷	۲۹۶/۱۷

برای توسعه مدل SMLR از مشخصه‌های طیفی منتخب در قسمت مکانیزم پیش‌بینی استفاده گردید. ضرایب رگرسیونی که منجر به ایجاد معادله غلظت مس در خاک دمپ باطله گردید (رابطه ۲-۴) در جدول ۱۹-۴ ارائه شده است.

جدول ۱۹-۴ - مشخصه‌های طیفی و ضرایب مربوط به معادله رگرسیون خطی غلظت مس

۲۲۱۰	۲۲۰۰	۱۴۱۰	۱۴۰۰	۱۲۷۰	۱۱۹۰	۱۱۳۰	۱۰۷۰	۹۹۰	۸۶۰	۷۷۰	۶۶۰	۴۶۰	مشخصه طیفی
۰/۸۸	-۰/۱۳	-۱/۰۳	-۹/۶۴	-۰/۵۱	۱/۰۱	-۰/۴۱	-۱/۶۶	۳/۳۹	۰/۵۷	-۱/۷۴	۰/۵۸	۱/۹۴	ضرایب رگرسیون

$$C_{Cu} = 1.94R_{460} + 0.58R_{660} - 1.74R_{770} + 0.57R_{860} + 3.39R_{990} - 1.66R_{1070} - 0.41R_{1130} + 1.01R_{1190} - 0.51R_{1270} - 9.64R_{1400} - 1.03R_{1410} - 0.13R_{2200} + 0.88R_{2210} \quad (2-4)$$

همان‌طور که قبلاً اشاره شد، بهترین نتیجه در روش SMLR مربوط به مدل ساخته شده بر روی داده‌های حاصل از پیش‌پردازش مشتق اول بود. FD-SMLR با مقادیر  $R^2_P$ ، RPD و  $RMSE_P$  به ترتیب برابر با ۰/۸۹، ۴/۳۲ و ۱۹۶/۷۶، نشان از مدلی با کیفیت پیش‌بینی عالی داشت. مدل SD-SMLR از لحاظ صحت پیش‌بینی پس از FD-SMLR قرار گرفت، با این حال، مدل مذکور نیز با ارائه نتایج قابل قبول در معیارهای ارزیابی ( $R^2_P=0/79$ ،  $RPD=3/81$  و  $RMSE_P=223/10 \text{ mg.kg}^{-1}$ ) از لحاظ رده‌بندی کیفی مدلی عالی به حساب می‌آمد. در نهایت RS-SMLR با نتایج ضعیف‌تر نسبت به سایر مدل‌های SMLR، مدلی با کیفیت متوسط بود.

طبق نتایج حاصل، FD-MBL و RS-MBL به ترتیب بالاترین و پایین‌ترین کارایی را از خود به نمایش گذاشتند. دو مدل FD-MBL و SD-MBL با مقادیر RPD بالای ۴/۱۸ و ۳/۸۱ مدل‌هایی با کیفیت پیش‌بینی عالی بودند که این موضوع نشان‌دهنده قابلیت مدل MBL در مدل‌سازی داده‌های طیفی و پیش‌بینی غلظت مس در دمپ باطله مورد مطالعه است. این قابلیت از توانایی ذاتی روش MBL در مدل‌سازی روابط غیر خطی بین متغیرها و همچنین انتخاب بهترین همسایگی‌ها در توسعه

مدل‌های محلی نشأت می‌گیرد (Gholizadeh et al., 2017). ضعیف‌ترین عملکرد روش MBL نیز بر روی طیف خام با  $R^2_p=0/49$ ،  $RPD=1/53$  و  $RMSEP=555/56mg.kg^{-1}$  بود.

در میان روش‌های منتخب، صحت نتایج پیش‌بینی مدل‌های مبتنی بر روش PCR پایین‌تر از همه بود. عملکرد PCR در بهترین حالت (FD-PCR) همواره ضعیف‌تر از عملکرد سایر روش‌ها بر روی داده‌های پیش‌پردازش شده (مشتمل اول و دوم) بود. ضعیف‌ترین نتایج نیز از مدل RS-PCR با  $R^2_p=0/37$ ،  $RPD=1/49$  و  $RMSEP=570/47mg.kg^{-1}$  به دست آمد. نمودارهای پراکندگی محتوای مس پیش‌بینی شده در مقابل مقادیر اندازه‌گیری شده توسط روش‌های مختلف، به همراه ضرایب رگرسیون ( $R^2_p$ ) آن‌ها در پیوست ج آورده شده است.

نتایج به دست آمده در این پژوهش با نتایج مطالعاتی که تاکنون به منظور پیش‌بینی غلظت مس با کمک طیف‌سنجی و مدل‌های مختلف رگرسیونی انجام شده قابل مقایسه بود. قلی‌زاده و همکاران با روش SVMR (انجام شده بر روی لگاریتم داده‌ها) به  $R^2_{cv}=0/78$ ،  $RPD=2/29$  و  $RMSEP=4/08mg.kg^{-1}$  دست یافتند (Gholizadeh et al., 2015). همچنین در مطالعه‌ای که به منظور تخمین غلظت مس در سه نوع خاک کشاورزی یک منطقه در جنوب استان جیانگ سوی<sup>۱</sup> چین صورت گرفت، مقادیر  $R^2_p$  به دست آمده برابر با  $0/41$ ،  $0/79$  و  $0/82$  بود.

#### ۴-۲-۴-۳- نقشه توزیع فضایی

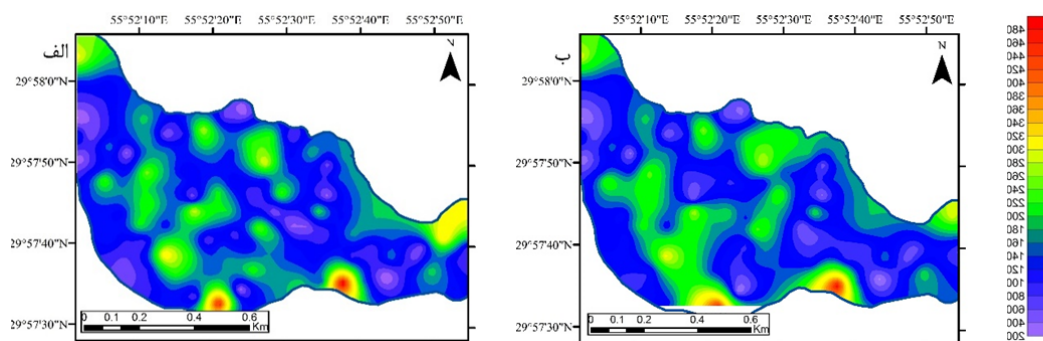
از نیم واریوگرام‌های مقادیر اندازه‌گیری شده و پیش‌بینی شده توسط FD-SMLR و روش زمین آماری کریجینگ معمولی، در تهیه نقشه توزیع فضایی غلظت مس در دمپ باطله استفاده گردید (شکل ۴-۱۴). قبل از ترسیم نقشه‌ها، غلظت Cu از مقادیر لگاریتمی به مقادیر اصلی تبدیل گردید. پارامترهای نیمه‌واریوگرام حاصل (جدول ۴-۲۰)، نشان داد که مدل‌های نمایی به هر دو مقدار

<sup>۱</sup> Jiangsu

پیش‌بینی شده و اندازه‌گیری شده برآزش دارند. با توجه به بالا بودن نسبت سقف به ناچت، وابستگی فضایی در هر دو دسته داده اندازه‌گیری شده و پیش‌بینی شده ضعیف بود. مقایسه مقادیر RMSE به دست آمده نشان از خطای بالاتر برای داده‌های حاصل از مدل SMLR دارد.

جدول ۴-۲۰- پارامترهای مدل نیمه واریوگرام کریجینگ معمولی برای غلظت مس

مدل	ناچت ( $C_0$ )	سقف ( $C_0+C$ )	سقف/ناچت	دامنه مؤثر (m)	RMSE
اندازه‌گیری شده	۰/۸۹۲	۰/۹۵۱	۰/۹۴	۲۸۵	۱/۲۸
پیش‌بینی شده	۰/۷۴۲	۰/۸۳۴	۰/۸۹	۳۲۷	۱/۱۹



شکل ۴-۱۴- نقشه توزیع فضایی مس، الف) اندازه‌گیری شده، ب) پیش‌بینی شده با روش SMLR طبق نقشه‌های حاصل، روندهای فضایی تقریباً مشابه بین مقادیر اندازه‌گیری شده و پیش‌بینی شده مس مشاهده شد. به طور کلی، غلظت مس در قسمت‌های جنوبی، مرکزی و انتهایی شمال شرقی و شمال غربی دمپ بالاتر بود.

#### ۴-۲-۵- کادمیوم

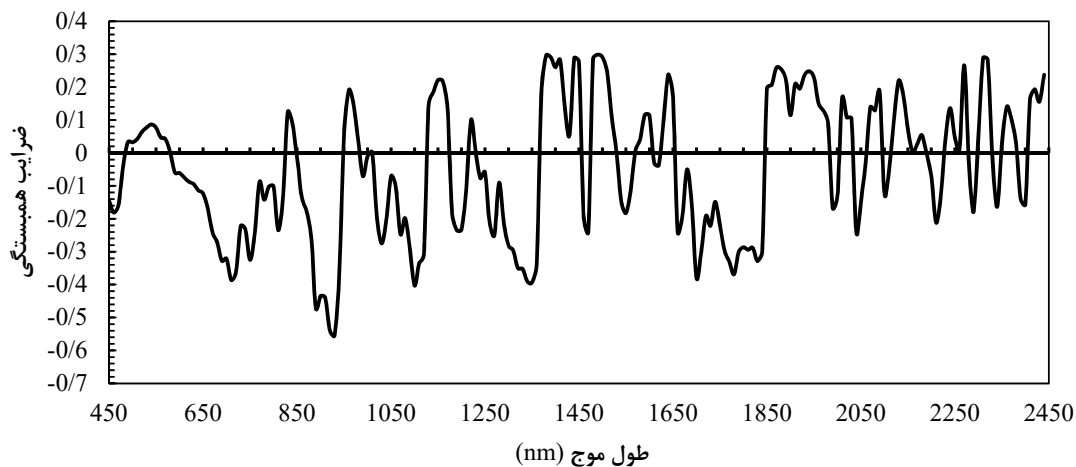
#### ۴-۲-۵-۱- مکانیزم و گونه‌پذیری

در شکل ۴-۱۵، نمودار همبستگی پیرسون بین مشتق اول طیف نمونه‌های باطله و غلظت کادمیوم موجود در آن‌ها مشاهده می‌شود (در بین روش‌های پیش‌پردازش، مشتق اول طیف VNIR/SWIR بیشترین همبستگی را با غلظت کادمیوم نشان داد). این نمودار مؤثرترین طول موج‌ها/متغیرهای طیفی کمک‌کننده به فرآیند پیش‌بینی غلظت کادمیوم را مشخص می‌نماید. همچون سایر عناصر، باندهای طیفی کلیدی برای پیش‌بینی غلظت کادمیوم در دو گروه طول موج‌های مرتبط با



اکسی/هیدروکسیدهای آهن (بیشتر در محدوده VNIR) و طول موج‌های مرتبط با کانی‌های رسی (بیشتر در محدوده SWIR) جای می‌گیرد. طول موج‌های مشخصه کانی‌های آهن‌دار که همبستگی بالا با غلظت کادمیوم داشتند عبارتند از: ۴۵۰، ۴۸۰، ۵۶۰، ۷۵۰، ۸۳۰، ۸۹۰ و ۹۳۰ نانومتر. بالاترین همبستگی‌ها در این محدوده در طول موج‌های ۵۶۰nm و ۹۳۰nm که به ترتیب مربوط به پاسخ طیفی هماتیت و گوئتیت است، اتفاق افتاد. همچنین طول موج‌های مرتبط با پاسخ طیفی کانی‌های رسی مانند ۷۱۰، ۱۲۹۰، ۱۳۹۵، ۲۲۱۰، ۲۲۳۰ و ۲۳۴۰ نانومتر، نیز همبستگی‌های نسبتاً بالایی با کادمیوم نشان دادند که این موضوع وجود رابطه داخلی بین رس‌ها و عنصر مذکور را به اثبات می‌رساند. تعدد طول موج‌های مرتبط با کانی‌های آهن‌دار نسبت به رس‌ها و همچنین بالاتر بودن ضرایب همبستگی آن‌ها در نمودار، نشان از اهمیت بالاتر اکسی/هیدروکسیدهای آهن در مقایسه با کانی‌های رسی در جذب کادمیوم موجود در باطله‌ها دارد.

بررسی ضرایب همبستگی بین محتویات کادمیوم، رس و اکسی/هیدروکسیدهای آهن نمونه‌ها، کمکی به اثبات این مطلب نمی‌کند. طبق جدول ۴-۲۱، کادمیوم همبستگی بالاتری با کانی‌های رسی نسبت به اکسی/هیدروکسیدهای آهن داشت (۰/۳۱۱ در مقابل ۰/۲۹۳)، هر چند همبستگی معنی‌داری بین عنصر مورد مطالعه و هیچ یک از دو جزء طیفی خاک مشاهده نشد.



شکل ۴-۱۵- همبستگی بین مشتق اول طیف جذبی VNIR/SWIR و محتوای Cd نمونه‌های خاک

جدول ۴-۲۱- ضرایب همبستگی پیرسون بین کادمیوم، اکسی/هیدروکسیدهای آهن و محتوای رس در نمونه‌های خاک

کادمیوم	کانی‌های رسی	اکسی/هیدروکسیدهای آهن
۱	۰/۳۱۱	۰/۲۹۳
کانی‌های رسی	۱	۰/۵۶۷
اکسی/هیدروکسیدهای آهن		۱

ارقام ضخیم در سطح  $p=0/05$  معنی‌دار هستند.

به منظور بررسی تأثیر اکسی/هیدروکسیدهای آهن و کانی‌های رسی در صحت پیش‌بینی غلظت کادمیوم توسط بهترین روش‌های پیش‌بینی کننده (ENET، MBL و EMLR)، نمونه‌ها دو بار بر اساس محتوای آهن و کانی‌های رسی مرتب و سپس به ترتیب به پنج و چهار گروه طبقه‌بندی شدند. برای هر روش مدل‌سازی، میانگین خطای نسبی مطلق بین غلظت‌های اندازه‌گیری و پیش‌بینی شده کادمیوم در هر گروه محاسبه گردید (جدول ۴-۲۲). نتایج به دست آمده حکایت از برتری روش EMLR نسبت به MBL و ENET و همچنین اهمیت بالاتر محتوای اکسی/هیدروکسیدهای آهن نسبت به کانی‌های رسی نمونه‌ها در پیش‌بینی غلظت کادمیوم داشت.

جدول ۴-۲۲- میانگین خطای نسبی مطلق به منظور بررسی تأثیر محتوای اجزای طیفی نمونه‌ها در پیش‌بینی غلظت کادمیوم (داده‌های اعتبارسنجی)

EMLR	ENET	MBL	تعداد	گروه	اجزای طیفی
۰/۳۱	۰/۳۶	۰/۳۹	۶	۱	اکسی/هیدروکسیدهای آهن
۰/۲۶	۰/۲۸	۰/۳۲	۷	۲	
۰/۲۴	۰/۲۲	۰/۲۸	۸	۳	
۰/۱۹	۰/۱۹	۰/۲۵	۴	۴	
۰/۱۵	۰/۱۸	۰/۲۲	۵	۵	
۰/۳۳	۰/۳۵	۰/۴۱	۸	۱	کانی‌های رسی
۰/۲۹	۰/۳۲	۰/۳۷	۹	۲	
۰/۲۴	۰/۲۷	۰/۳۴	۷	۳	
۰/۲۲	۰/۲۶	۰/۲۹	۶	۴	

نتایج حاصل از طیف‌سنجی در این بخش با نتایج مطالعه گونه‌پذیری کادمیوم که در دمپ باطله معدن مس سرچشمه توسط یوسفی و همکاران (۱۳۹۳) و با استفاده از روش پیشنهادی تحلیل همبستگی بهبود یافته و استخراج ترتیبی انجام گرفت، مقایسه گردید. قسمتی از نتایج آن مطالعه - مقادیر همبستگی بین کادمیوم و فازهای کنترل کننده آن در گروه‌های مختلف p.pH- در جدول ۴-۲۳ مشاهده می‌شود. طبق جدول، در گروه‌های  $5 < p.pH < 6$  و  $6 < p.pH < 7$  کادمیوم همبستگی معنادار با اکسی/هیدروکسیدهای آهن و منگنز دارد ( $R=0/75$  و  $R=0/71$ ). از این رو،  $(Mn,Fe)_{OH}$  تنها فاز دارای ویژگی‌های طیفی است که کادمیوم موجود در باطله‌های دمپ توسط آن کنترل شده و بنابراین با یافته‌های مطالعه حاضر مبنی بر اهمیت بالاتر اکسی/هیدروکسیدهای آهن در تعیین مکانیزم پیش‌بینی کادمیوم منطبق است.

جدول ۴-۲۳- مقادیر همبستگی بین کادمیوم و متغیرهای مهم در گونه‌پذیری در p.pH های مختلف (یوسفی و همکاران، ۱۳۹۳)

$(Mn,Fe)_{OH}$	p.pH
-۰/۵۵	$(2 < p.pH < 4)$
-	$(4 < p.pH < 5)$
۰/۷۵	$(5 < p.pH < 6)$
۰/۷۱	$(6 < p.pH < 7)$

همبستگی‌های معنادار ضخیم شده‌اند

#### ۴-۲-۵-۲- ارزیابی مدل‌ها

نتایج حاصل از بهترین مدل‌های به دست آمده برای پیش‌بینی غلظت کادمیوم نمونه‌های باطله در جدول ۴-۲۴ مشاهده می‌شود. بر این اساس، همه روش‌های رگرسیونی عملکرد بهتری را با استفاده از داده‌های پیش‌پردازش شده با تبدیل مشتق اول ارائه دادند. به عنوان مثال، بهترین نتایج با استفاده از مشتق اول طیف جذبی در روش‌های EMLR با ( $R^2_p=0/91$ )، ENET با ( $R^2_p=0/83$ ) و MBL با ( $R^2_p=0/76$ ) به دست آمد. در مقابل، بدترین عملکرد روش‌های مختلف نیز مربوط به مدل‌های بنا شده بر روی داده‌های طیفی خام بود. EMLR با ( $R^2_p=0/38$ )، ENET با ( $R^2_p=0/35$ ) و MBL با ( $R^2_p=0/14$ ). در مجموع، اجرای روش‌های پیش‌پردازش، سبب بهبود عملکرد تمام مدل‌های رگرسیون گردید.

برای توسعه مدل EMLR از مشخصه‌های طیفی به دست آمده در قسمت مکانیزم پیش‌بینی استفاده شد. ضرایب رگرسیونی که منجر به ایجاد معادله غلظت کادمیوم در دمپ باطله گردید (رابطه ۴-۳) در جدول ۴-۲۵ آورده شده است.

بهترین نتایج روش EMLR با میزان  $R^2_p=0/91$  و  $RMSE_p=0/95 \text{ mg.kg}^{-1}$  با استفاده از مشتق اول داده‌های طیفی به دست آمد. از لحاظ معیار مطلوبیت مدل‌ها نیز، FD-EMLR بهترین پیش‌بینی را با مقدار RPD برابر با ۳/۴۲ داشت و از این نظر مدلی با پیش‌بینی کیفی عالی ارائه کرد. ضعیف‌ترین نتایج نیز مربوط به روش RS-EMLR با مقادیر  $R^2_p$ ،  $RMSE_p$  و RPD به ترتیب ۰/۳۸، ۱/۸۵ و ۱/۷۶ بود.

جدول ۴-۲۴- نتایج پیش‌بینی غلظت کادمیوم با روش‌های مختلف (داده‌های اعتبارسنجی)

مدل	پیش‌پردازش	$R^2_p$	RPD	RMSE <sub>p</sub>
EMLR	طیف خام (RS)	۰/۳۸	۱/۷۶	۱/۸۵
	مشتق اول (FD)	۰/۹۱	۳/۴۲	۰/۹۵
	مشتق دوم (SD)	۰/۸۶	۳/۰۵	۱/۰۷
ENET	طیف خام (RS)	۰/۳۵	۱/۴۴	۲/۲۶
	مشتق اول (FD)	۰/۸۳	۲/۹۸	۱/۰۹
	مشتق دوم (SD)	۰/۷۹	۲/۷۴	۱/۱۹
MBL	طیف خام (RS)	۰/۱۴	۱/۱۱	۲/۹۴
	مشتق اول (FD)	۰/۷۶	۲/۷۱	۱/۲۰
	مشتق دوم (SD)	۰/۷۱	۲/۳۸	۱/۳۷

جدول ۴-۲۵- مشخصه‌های طیفی و ضرایب مربوط به معادله رگرسیون خطی غلظت کادمیوم

مشخصه طیفی	۴۵۰	۴۸۰	۵۶۰	۷۱۰	۷۵۰	۸۳۰	۸۹۰	۹۳۰	۱۲۹۰	۱۳۹۰	۲۲۱۰	۲۲۳۰	۲۳۴۰
ضرایب رگرسیون	۴/۰۳	۲/۶	۱۳/۷۶	-۰/۰۹	۰/۷۵	-۰/۹۶	۲/۶۸	۱	-۰/۰۵	-۲/۴۶	۱/۶۵	-۰/۴۷	۰/۵۹

$$C_{Cd} = 4.03R_{450} + 2.6R_{480} + 13.76R_{560} - 0.09R_{710} + 0.75R_{750} - 0.96R_{830} + 2.68R_{890} + R_{930} - 0.05R_{1290} - 2.46R_{1390} + 1.65R_{2210} - 0.47R_{2230} + 0.59R_{2340} \quad (۳-۴)$$

پایین‌ترین مقدار RMSE<sub>p</sub> در روش ENET با استفاده از مشتق اول طیف جذبی به دست آمد (RMSE<sub>p</sub>=۱/۰۹ mg.kg<sup>-1</sup>). علاوه بر این، از لحاظ توانایی تعمیم‌پذیری و کیفیت، مدل FD-ENET قدرت پیش‌بینی بالایی را با مقدار RPD = ۲/۹۸ از خود به نمایش گذاشت. در مقابل RS-ENET کمترین مطلوبیت را با RPD = ۱/۴۴ در میان مدل‌های مختلف روش ENET داشت.

مانند سایر روش‌ها، در روش MBL نیز بهترین نتایج با داده‌های طیفی تبدیل شده با مشتق اول (RMSE<sub>p</sub>=۱/۲۰ mg.kg<sup>-1</sup> و R<sup>2</sup><sub>p</sub> = ۰/۷۶ و RPD=۲/۷۱) و پس از آن مشتق دوم (RMSE<sub>p</sub>=۲/۳۸) و RPD=۲/۳۸ و R<sup>2</sup><sub>p</sub> = ۰/۷۱) (RMSE<sub>p</sub>=۱/۳۷ mg.kg<sup>-1</sup>) به دست آمد. با این حال، بهترین نتیجه حاصل از روش MBL همچنان کمتر از نتایج به دست آمده از سایر روش‌ها بر روی مشتق اول و دوم داده‌های طیفی

بود. در نهایت، ضعیف‌ترین عملکرد پیش‌بینی در میان مدل‌های مختلف روش MBL و سایر روش‌ها، مربوط به RS-MBL بود ( $RPD=1/11$  و  $R^2_p=0/14$  و  $RMSEP=2/94 \text{ mg.kg}^{-1}$ ).

با مقایسه کلی نتایج مدل‌های توسعه داده شده برای پیش‌بینی کادمیوم در نمونه‌های باطله با استفاده از طیف‌سنجی، می‌توان نتیجه گرفت که FD-EMLR بهترین و RS-MBL ضعیف‌ترین عملکرد را نسبت به سایر مدل‌های رگرسیونی ایجاد شده دارد. نمودارهای پراکندگی محتوای کادمیوم پیش‌بینی شده در مقابل مقادیر اندازه‌گیری شده در نمونه‌های اعتبارسنجی، به همراه ضرایب رگرسیون ( $R^2_p$ ) آن‌ها در پیوست ج آورده شده است.

نتیجه مقایسه این پژوهش با تنها مطالعه‌ای که صرفاً به منظور پیش‌بینی طیفی غلظت عنصر کادمیوم در منطقه‌ای کشاورزی در چین انجام گرفت (Chen et al., 2015)، رضایت‌بخش بود. در مطالعه مذکور بهترین نتیجه با مدل BPNN که بر روی داده‌های پیش پردازش شده با روش تصحیح سیگنال متعامد<sup>۱</sup> ساخته شد، به دست آمد ( $RPD=2/37$  و  $R^2_p=0/82$  و  $RMSEP=0/41 \text{ mg.kg}^{-1}$ ).

#### ۴-۲-۵-۳- نقشه توزیع فضایی

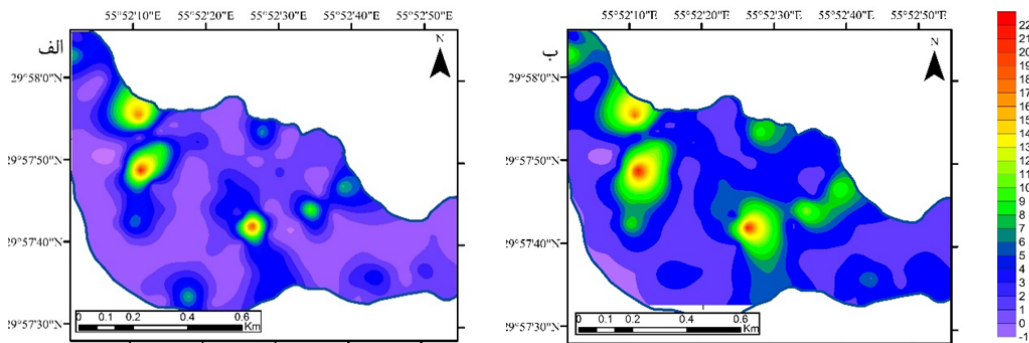
با استفاده از نیمه‌واریوگرام‌های مقادیر اندازه‌گیری شده و پیش‌بینی شده- با روش FD-EMLR- کادمیوم و روش کریجینگ معمولی، دو نقشه توزیع فضایی غلظت عنصر مذکور در دمپ باطله به دست آمد (شکل ۴-۱۶). قبل از ترسیم نقشه‌ها، غلظت Cd از مقادیر لگاریتمی به مقادیر اصلی تبدیل گردید. پارامترهای نیمه‌واریوگرام حاصل (جدول ۴-۲۶)، نشان داد که مدل‌های کروی به هر دو مقدار پیش‌بینی شده و اندازه‌گیری شده برازش دارند. همچنین طبق نتایج به دست آمده، وابستگی فضایی متوسط ( $0/45 = \text{سقف/ناجحت}$ ) و ( $0/69 = \text{سقف/ناجحت}$ ) به ترتیب بین مقادیر اندازه‌گیری شده و پیش‌بینی شده وجود دارد. طبق جدول، مقادیر RMSE حاصل از میانبایی داده‌های اندازه‌گیری شده و پیش‌بینی شده نیز به ترتیب  $0/89$  و  $1/34$  بود. شباهت الگوی توزیع غلظت کادمیوم در دو نقشه

<sup>۱</sup>Orthogonal signal correction

نسبتاً بالا بود. این شباهت به خصوص در نقاطی که غلظت کادمیوم به حداکثر می‌رسد - قسمت‌های مرکزی و شمال غربی دمپ مورد مطالعه- قابل توجه است.

جدول ۴-۲۶- پارامترهای مدل نیمه واریوگرام کریجینگ معمولی برای غلظت کادمیوم

مدل	ناجث ( $C_0$ )	سقف ( $C_0+C$ )	سقف/ناجث	دامنه مؤثر (m)	RMSE
اندازه‌گیری شده	۰/۳۷۱	۰/۸۳۰	۰/۴۵	۳۷۱	۰/۸۹
پیش‌بینی شده	۰/۶۳۹	۰/۹۲۵	۰/۶۹	۴۷۳	۱/۳۴



شکل ۴-۱۶- نقشه توزیع فضایی کادمیوم، الف) اندازه‌گیری شده، ب) پیش‌بینی شده با روش EMLR

#### ۴-۲-۶- کبالت و نیکل

#### ۴-۲-۶-۱- مکانیزم و گونه‌پذیری

ضرایب همبستگی بین محتویات Co، Ni، کانی‌های رسی و اکسی/هیدروکسیدهای آهن نمونه‌های باطله در جدول ۴-۲۷ آورده شده است. بر اساس نتایج جدول، دو عنصر فقط با یکدیگر همبستگی داشته و ارتباط معناداری بین هیچ یک با اجزای طیفی خاک دیده نشد. همچنین همبستگی هر دو عنصر با کانی‌های رسی بیشتر از همبستگی آن‌ها با اکسی/هیدروکسیدهای آهن و حداکثر آن مربوط به عنصر کبالت بود ( $R = 0/33$ ). همان‌طور که مشاهده می‌شود و مورد انتظار نیز بود، نتایج آنالیز همبستگی کمک چندانی به تشخیص مکانیزم پیش‌بینی و گونه‌پذیری غلظت عناصر کبالت و نیکل نمی‌کند.

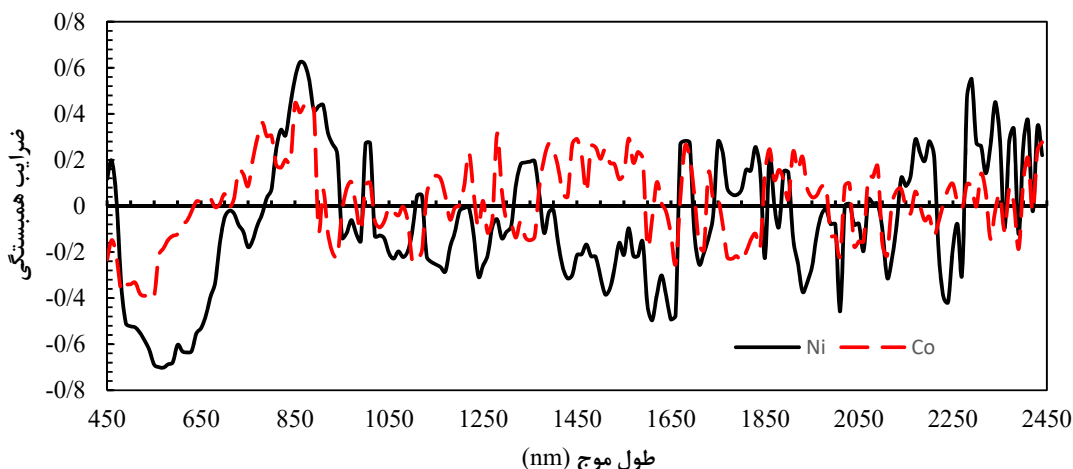
جدول ۴-۲۷- ضرایب همبستگی پیرسون بین کبالت و نیکل، اکسی/هیدروکسیدهای آهن و محتوای رس در نمونه‌های خاک

کبالت	ک	نیکل	کانی‌های رسی	اکسی/هیدروکسیدهای آهن
کبالت	۱	۰/۷۲۴	۰/۳۲۹	۰/۲۶۱
نیکل		۱	۰/۲۶۲	۰/۱۴۷
کانی‌های رسی			۱	۰/۵۶۷
اکسی/هیدروکسیدهای آهن				۱

ارقام ضخیم در سطح  $p=0/05$  معنی‌دار هستند.

در شکل ۴-۱۷ نمودار همبستگی بین محتویات کبالت و نیکل نمونه‌های باطله و مشتق اول طیف جذبی VNIR/SWIR - که بالاترین همبستگی‌ها را نسبت به طیف خام و مشتق دوم ارائه کرد- نشان داده شده است. با توجه به شکل، در محدوده SWIR، همبستگی دو عنصر با طیف مشابهت بیشتری نسبت به محدوده VNIR داشت. همچنین، اکثر همبستگی‌های بالای دو عنصر با طیف جذبی مشتق اول در طول موج‌های تقریباً مشابه اتفاق افتاد. برای کبالت، بالاترین همبستگی‌ها در طول موج‌های ۴۵۰، ۴۸۰، ۸۹۰ و ۹۳۰ نانومتر مربوط به محدوده VNIR و ۷۰۰، ۱۲۹۰، ۱۳۵۰، ۱۴۰۰، ۲۱۰۰ و ۲۴۵۰ مربوط به SWIR رخ داد. این در حالی بود که همبستگی‌های بالا برای نیکل در طول موج‌های ۵۶۰، ۵۹۰ و ۸۸۰ نانومتر در محدوده VNIR و ۷۰۰، ۱۲۹۰، ۲۱۶۰، ۲۲۳۰ و ۲۳۴۰ در محدوده SWIR اتفاق افتاد. ماکزیمم همبستگی برای هر دو عنصر در ناحیه مرئی و طول موج‌های مرتبط با پاسخ‌های طیفی اکسی/هیدروکسیدهای آهن بود که این موضوع اهمیت بالاتر این اجزای طیفی موجود در باطله‌ها را در ارتباط با کبالت و نیکل نشان می‌دهد. همچنین رابطه بین اکسی/هیدروکسیدهای آهن و عناصر مورد مطالعه را به عنوان یکی از فاکتورهای مهم بررسی مکانیسم پیش‌بینی به اثبات می‌رساند. وجود ضرایب همبستگی به نسبت بالا در محدوده SWIR هم نشان از ارتباط عناصر مورد نظر با کانی‌های رسی داشت که از آن نیز می‌توان در مطالعه مکانیزم پیش‌بینی استفاده نمود.





شکل ۴-۱۷- الگوی همبستگی بین مشتق اول طیف جذبی و محتوای Ni و Co خاک

برای بررسی تأثیر میزان اکسی/هیدروکسیدهای آهن و کانی‌های رسی در صحت پیش‌بینی غلظت کبالت و نیکل توسط بهترین روش‌های پیش‌بینی کننده (RF، MARS، SVMR)، نمونه‌ها دو بار بر اساس محتوای اکسی هیدروکسیدهای آهن و کانی‌های رسی مرتب و سپس به ترتیب به پنج و چهار گروه طبقه‌بندی شدند. برای هر روش مدل‌سازی، MARE بین غلظت‌های اندازه‌گیری و پیش‌بینی شده کبالت و نیکل در هر گروه محاسبه شد (جدول ۴-۲۸). نتایج به دست آمده برای دو عنصر مورد مطالعه تا حدودی با یکدیگر تفاوت داشت. برای کبالت، مقادیر MARE تمام گروه‌ها با استفاده از روش RF نسبت به MARS و SVMR پایین‌تر بود. اما در مورد نیکل پایین‌ترین مقادیر MARE با روش MARS به دست آمد. با این حال، برای هر دو عنصر کبالت و نیکل، کاهش میزان MARE با افزایش محتوای کانی‌های آهن‌دار نمونه‌ها بارزتر بود که این موضوع نیز اهمیت بالاتر محتوای آهن نمونه‌ها را نسبت به کانی‌های رسی در پیش‌بینی غلظت عناصر مورد نظر نشان می‌دهد.

جدول ۴-۲۸- میانگین خطای نسبی مطلق به منظور بررسی تأثیر محتوای اجزای طیفی نمونه‌ها در پیش‌بینی غلظت‌های کبالت و نیکل (داده‌های اعتبارسنجی)

اجزای طیفی	گروه	تعداد	کبالت			نیکل		
			RF	MARS	SVMR	RF	MARS	SVMR
آهن/اکسی/هیدروکسیدهای آهن	۱	۶	۰/۳۵	۰/۲۷	۰/۲۵	۰/۳۹	۰/۳۴	۰/۲۷
	۲	۷	۰/۳۱	۰/۲۵	۰/۲۲	۰/۳۵	۰/۲۷	۰/۲۲
	۴	۸	۰/۲۷	۰/۱۸	۰/۲۱	۰/۳۱	۰/۲۶	۰/۲۱
	۴	۴	۰/۲۱	۰/۱۷	۰/۱۶	۰/۲۷	۰/۱۹	۰/۱۷
	۵	۵	۰/۲۰	۰/۱۵	۰/۱۲	۰/۲۴	۰/۱۵	۰/۱۴
کانی‌های رسی	۱	۸	۰/۳۴	۰/۲۹	۰/۲۶	۰/۴۱	۰/۳۳	۰/۲۹
	۲	۹	۰/۲۸	۰/۲۵	۰/۱۹	۰/۳۶	۰/۲۶	۰/۲۴
	۳	۷	۰/۲۵	۰/۲۱	۰/۱۸	۰/۲۷	۰/۲۳	۰/۲۱
	۴	۶	۰/۲۳	۰/۱۹	۰/۱۴	۰/۲۶	۰/۱۸	۰/۱۸

نتایج حاصل از طیف‌سنجی با نتایج مطالعه گونه‌پذیری کبالت و نیکل که در دمپ باطله معدن مس سرچشمه توسط یوسفی و همکاران (۱۳۹۳) و با استفاده از روش پیشنهادی تحلیل همبستگی بهبود یافته و استخراج ترتیبی انجام گرفت، مقایسه گردید. در مطالعه مذکور، مقادیر همبستگی بین کبالت و فازهای کنترل کننده آن در گروه‌های مختلف p.pH محاسبه شد (جدول ۴-۲۹). در گروه  $5 < p.pH < 6$  ضریب همبستگی معنی‌دار بین کبالت و اکسی/هیدروکسیدهای آهن و منگنز ( $R=0/66$ ) و مسکویت ( $R=0/75$ ) وجود داشت. در گروه  $6 < p.pH < 7$  نیز همبستگی معنی‌دار ( $R=0/78$ ) بین کبالت و اکسی/هیدروکسیدهای آهن و منگنز گزارش شد. مقادیر همبستگی بین نیکل و فازهای طیفی کنترل کننده آن در گروه‌های مختلف p.pH در جدول ۴-۳۰ مشاهده می‌شود (یوسفی و همکاران، ۱۳۹۳). در گروه‌های  $5 < p.pH < 6$  و  $6 < p.pH < 7$  ضرایب همبستگی معنی‌دار با اکسی/هیدروکسیدهای آهن و منگنز به ترتیب با مقادیر  $R=0/63$  و  $R=0/96$  وجود داشت. با توجه به جداول فوق، فازهای طیفی کنترل کننده کبالت اکسی/هیدروکسیدهای آهن و منگنز و کانیهی رسی بوده، در حالی که نیکل تنها با اکسی/هیدروکسیدهای آهن و منگنز کنترل می‌شود.

جدول ۴-۲۹- مقادیر همبستگی بین کبالت و متغیرهای مهم در گونه‌پذیری در p.pH های مختلف (یوسفی و همکاران، ۱۳۹۳)

مسکویت	(Mn,Fe) <sub>OH</sub>	p.pH
-	-	(۲<p.pH<۴)
-	-	(۴<p.pH<۵)
۰/۷۵	۰/۶۶	(۵<p.pH<۶)
-	۰/۷۸	(۶<p.pH<۷)

همبستگی‌های معنادار ضخیم شده‌اند

جدول ۴-۳۰- مقادیر همبستگی بین نیکل و متغیرهای مهم در گونه‌پذیری در p.pH های مختلف (یوسفی و همکاران، ۱۳۹۳)

(Mn,Fe) <sub>OH</sub>	p.pH
-	(۲<p.pH<۴)
-	(۴<p.pH<۵)
۰/۶۳	(۵<p.pH<۶)
۰/۹۶	(۶<p.pH<۷)

همبستگی‌های معنادار ضخیم شده‌اند

این نتایج در تطابق کامل با یافته‌های حاصل از نمودار همبستگی طیفی و جدول همبستگی این مطالعه (شکل ۴-۱۷ و جدول ۴-۲۷) است که طبق آن‌ها کبالت با هر دو جزء طیفی خاک همبستگی معنی‌دار داشته، در حالی که نیکل تنها با اکسی/هیدروکسیدهای آهن همبستگی دارد.

#### ۴-۲-۶-۲- ارزیابی مدل‌ها

پس از بررسی روش‌های مختلف رگرسیونی، بهترین نتایج توسط سه مدل RF، MARS و SVMR به دست آمد. نتایج حاصل در جدول ۴-۳۱ مشاهده می‌شود. بر این اساس، بیشترین دقت پیش‌بینی کبالت و نیکل مربوط به مدل‌های ساخته شده بر روی طیف‌های پیش‌پردازش شده توسط روش‌های مشتق اول و مشتق دوم است. از سوی دیگر، مدل‌های ساخته شده بر روی داده‌های خام کمترین دقت پیش‌بینی را در همه روش‌ها به خود اختصاص دادند. این نتایج اهمیت پیش‌پردازش را برای پیش‌بینی غلظت دو عنصر مورد نظر آشکار می‌سازد.

در روش RF، غلظت عنصر کبالت با بیشترین دقت توسط مدل‌های FD-RF و SD-RF با مقادیر  $R^2_P$  به ترتیب ۰/۸۷ و ۰/۷۵ تخمین زده شد. با مقادیر RPD برابر با ۴/۶۹ و ۳/۵۹، مدل‌های مذکور از لحاظ مطلوبیت نیز در رده مدل‌های با کیفیت عالی قرار می‌گیرند. شایان ذکر است که مدل FD-RF در میان همه روش‌های دیگر نیز بالاترین دقت پیش‌بینی را ارائه کرد. عنصر نیکل نیز همچون کبالت، با بیشترین دقت توسط مدل‌های FD-RF و SD-RF با مقادیر  $R^2_P$  به ترتیب ۰/۸۱ و ۰/۷۰ تخمین زده شد. همچنین هر دو مدل با مقادیر RPD برابر با ۳/۸۲ و ۳/۲۸ مدل‌هایی با کیفیت عالی به حساب می‌آیند. با این حال، بر خلاف کبالت، کارایی مدل FD-RF برای پیش‌بینی غلظت عنصر نیکل، پس از FD-MARS در رده دوم قرار گرفته و از این رو بهترین مدل برای تخمین نیکل به حساب نمی‌آید. ضعیف‌ترین نتایج پیش‌بینی روش RF هم برای هر دو عنصر توسط مدل RS-RF حاصل گردید.

جدول ۴-۳۱- نتایج پیش‌بینی غلظت‌های کبالت و نیکل با روش‌های مختلف (داده‌های اعتبارسنجی)

مدل	پیش‌پردازش	کبالت			نیکل		
		RMSE <sub>P</sub>	RPD	$R^2_P$	RMSE <sub>P</sub>	RPD	$R^2_P$
RF	طیف خام (RS)	۰/۴۷	۱/۸۳	۱۰/۶۳	۱/۵۱	۰/۳۷	۱۶/۵۶
	مشتق اول (FD)	۰/۸۷	۴/۶۹	۴/۱۵	۳/۸۲	۰/۸۱	۶/۵۴
	مشتق دوم (SD)	۰/۷۵	۳/۵۹	۵/۴۲	۳/۲۸	۰/۷۰	۷/۶۲
MARS	طیف خام (RS)	۰/۴۱	۱/۶۱	۱۲/۰۹	۱/۷۲	۰/۳۹	۱۴/۵۳
	مشتق اول (FD)	۰/۸۴	۴/۳۶	۴/۴۶	۴/۲۲	۰/۸۳	۵/۹۲
	مشتق دوم (SD)	۰/۷۸	۳/۶۸	۵/۲۹	۳/۴۳	۰/۷۵	۷/۲۹
SVMR	طیف خام (RS)	۰/۳۷	۱/۵۳	۱۲/۷۲	۱/۴۸	۰/۳۲	۱۶/۸۹
	مشتق اول (FD)	۰/۸۰	۴/۰۵	۴/۸۰	۳/۷۴	۰/۷۷	۶/۶۸
	مشتق دوم (SD)	۰/۷۳	۳/۵۵	۵/۴۸	۲/۹۹	۰/۶۳	۸/۳۶

در روش MARS، همچون RF، بهترین نتایج ابتدا بر روی داده‌های پیش‌پردازش شده با روش مشتق اول و سپس مشتق دوم به دست آمد. SD-MARS و FD-MARS با مقادیر RPD بالاتر از ۳، مدل‌هایی با کیفیت عالی به حساب می‌آیند. FD-MARS با مقدار  $R^2_P = ۰/۸۴$  در تخمین غلظت

کبالت پس از FD-RF در رده دوم قرار گرفت، در حالی که در میان همه روش‌ها، بالاترین دقت را با  $R^2_p = 0/83$  برای تخمین غلظت نیکل ارائه نمود. همچون RF، ضعیف‌ترین نتایج پیش‌بینی روش MARS هم توسط مدل‌های ساخته شده بر روی داده‌های خام حاصل گردید.

در روش SVMR، برای هر دو عنصر نیکل و کبالت، مدل‌های ساخته شده بر روی مشتق اول داده‌های طیفی در رده سوم از لحاظ دقت تخمین غلظت قرار گرفتند. در واقع، FD-SVMR، با مقادیر RPD برابر با 4/05 و 3/74 مدل‌هایی با کیفیت عالی در تخمین غلظت کبالت و نیکل به حساب می‌آیند. SD-SVMR نیز با مقادیر بالای RPD مدلی مطلوب برای تخمین هر دو عنصر به شمار می‌رود. در نهایت، RS-SVMR با  $R^2_p$  برابر با 0/37 و 0/32 به ترتیب برای کبالت و نیکل، ضعیف‌ترین نتایج را در میان SVMR و سایر روش‌های رگرسیونی ثبت کرد. به طور کلی، بهترین تخمین برای غلظت عناصر کبالت و نیکل به ترتیب توسط روش‌های FD-RF و FD-MARS به دست آمد. این در حالی بود که ضعیف‌ترین تخمین برای هر دو عنصر توسط مدل RS-SVMR حاصل گردید.

نمودارهای پراکندگی محتوای کبالت و نیکل پیش‌بینی شده در مقابل مقادیر اندازه‌گیری شده در نمونه‌های اعتبارسنجی، به همراه ضرایب رگرسیون ( $R^2_p$ ) آن‌ها در پیوست ج آورده شده است.

وو و همکاران، در یک مطالعه به پیش‌بینی غلظت‌های کبالت، نیکل و برخی عناصر دیگر در خاک یک زمین زراعی در چین توسط طیف‌سنجی VNIR/SWIR پرداختند (Wu et al., 2007). طبق نتایج حاصل، مدل PLSR که بر روی داده‌های انعکاسی خام ساخته شد توانست کبالت و نیکل موجود در خاک را با دقت بالا و مقادیر  $RPD=2/18$  و  $R^2_p = 0/80$  و  $RMSE_p=0/93 \text{ mg.kg}^{-1}$  برای کبالت و  $RPD=2/35$  و  $R^2_p = 0/81$  و  $RMSE_p=2/32 \text{ mg.kg}^{-1}$  برای نیکل تخمین بزند. نتایج پژوهش حاضر حکایت از برتری نسبی مدل‌های سه گانه ساخته شده بر روی مشتق اول داده‌های طیفی - جز در مورد FD-SVMR در تخمین نیکل - نسبت به نتایج مطالعه مذکور دارد. وو و همکارانش در

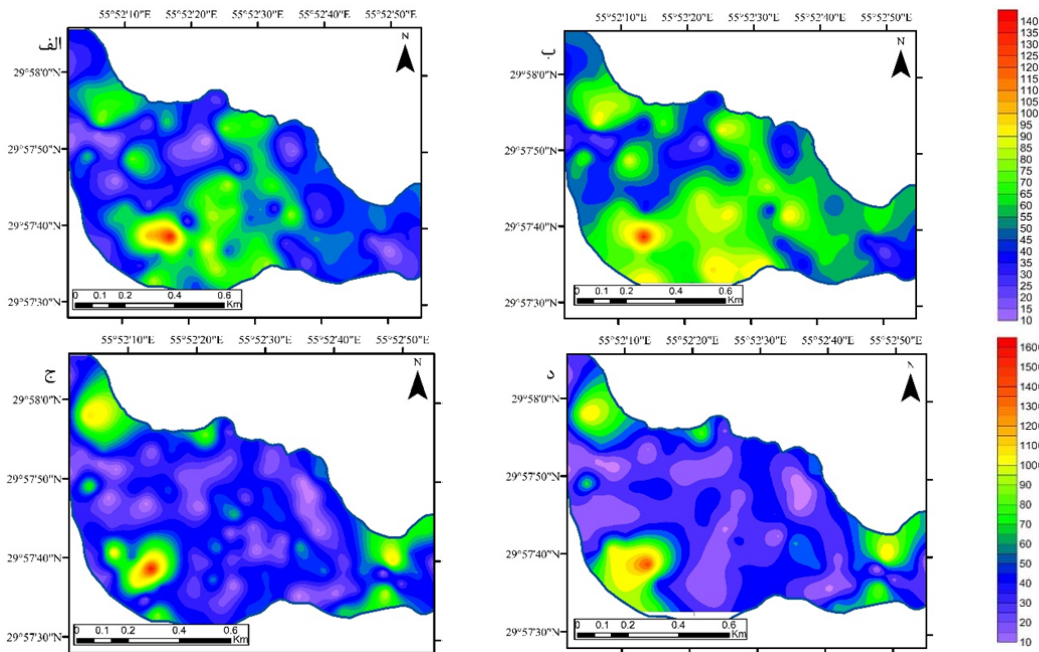
مطالعه‌ای دیگر در همان محل، از روش MARS به منظور پیش‌بینی غلظت کبالت و نیکل استفاده کردند (Wu et al., 2011). طبق نتایج حاصل، روش MARS توانست در بهترین حالت کبالت را با مقادیر  $RPD=2/57$  و  $R^2_P = 0/85$  و  $RMSEP=0/79 \text{ mg.kg}^{-1}$  و نیکل را با مقادیر  $RPD=3/32$  و  $R^2_P = 0/91$  و  $RMSEP=1/64 \text{ mg.kg}^{-1}$  پیش‌بینی نماید.

#### ۴-۲-۶-۳- نقشه توزیع فضایی

به منظور تهیه نقشه‌های توزیع غلظت‌های کبالت و نیکل با روش کریجینگ معمولی، نیم واریوگرام‌های مقادیر اندازه‌گیری شده و پیش‌بینی شده با بهترین مدل‌ها FD-RF- برای کبالت و FD-MARS برای نیکل- به دست آمد (شکل ۴-۱۸). پیش از ترسیم نقشه‌ها، غلظت عناصر از مقادیر لگاریتمی به مقادیر اصلی تبدیل گردید. پارامترهای نیمه‌واریوگرام حاصل (جدول ۴-۳۲)، نشان داد که مدل‌های نمایی به هر دو مقدار اندازه‌گیری شده و پیش‌بینی شده کبالت برازش دارند. مقادیر متوسط به ترتیب  $(0/34 = \text{سقف/ناجت})$  و  $(0/62 = \text{سقف/ناجت})$  در دسته داده‌های ذکر شده به دست آمد که این موضوع حکایت از وابستگی فضایی بالاتر داده‌های پیش‌بینی شده نسبت به اندازه‌گیری شده دارد. مقادیر  $RMSE$  مربوطه نیز به ترتیب  $0/91$  و  $1/11$  بود. نیکل وضعیت نسبتاً متفاوتی داشت به طوری که مدل‌های کروی توصیف مناسب‌تری از مقادیر اندازه‌گیری و پیش‌بینی شده برای آن ارائه کردند. مقادیر  $1/05$  و  $1/28$  نیز به ترتیب برای  $RMSE$  مقادیر اندازه‌گیری شده و پیش‌بینی شده نیکل به دست آمد که بالاتر از کبالت بود. همچنین مقادیر اندازه‌گیری شده و پیش‌بینی شده به ترتیب وابستگی فضایی متوسط  $(0/54 = \text{سقف/ناجت})$  و ضعیف  $(0/81 = \text{سقف/ناجت})$  با یکدیگر نشان دادند. مطابق با قدرت مدل‌های نیم واریوگرام حاصل، شباهت بین روندهای فضایی در نقشه‌های مربوط به مقادیر اندازه‌گیری شده و پیش‌بینی شده کبالت بیش از نیکل بود. با این حال نقاطی از دمپ که بالاترین غلظت عناصر مورد مطالعه را داشت در هر دو نقشه پیش‌بینی (شکل ۴-۱۸ ب و د) به درستی تعیین گردید.

جدول ۴-۳۲- پارامترهای مدل نیمه واریوگرام کریجینگ معمولی برای غلظت‌های کبالت و نیکل

عنصر	نوع داده	مدل	ناجت ( $C_0$ )	سقف ( $C_0+C$ )	سقف/ناجت	دامنه مؤثر (m)	RMSE
کبالت	اندازه‌گیری شده	نمایی	۰/۳۱۹	۰/۹۳۹	۰/۳۴	۳۶۴	۰/۹۱
	پیش‌بینی شده	نمایی	۰/۶۰۳	۰/۹۷۴	۰/۶۲	۴۳۶	۱/۱۱
نیکل	اندازه‌گیری شده	کروی	۰/۵۱۸	۰/۹۵۵	۰/۵۴	۵۰۱	۱/۰۵
	پیش‌بینی شده	کروی	۰/۸۰۳	۰/۹۹۱	۰/۸۱	۴۶۲	۱/۲۸



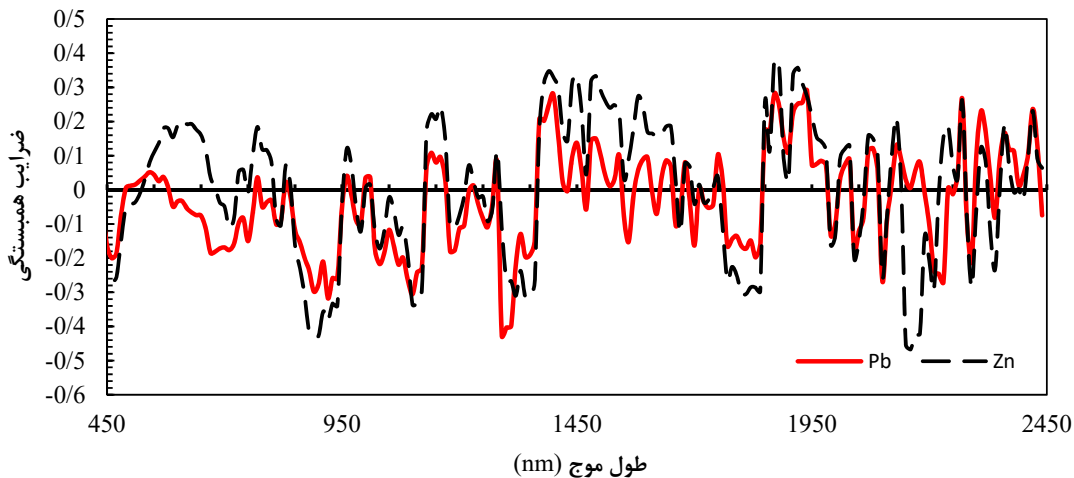
شکل ۴-۱۸- نقشه توزیع فضایی کبالت و نیکل، الف و ج) اندازه‌گیری شده، ب و د) پیش‌بینی شده با روش‌های RF (کبالت) و MARS (نیکل)

#### ۴-۲-۷- سرب و روی

##### ۴-۲-۷-۱- مکانیزم و گونه‌پذیری

نمودار همبستگی بین محتویات سرب و روی نمونه‌های خاک و مشتق اول طیف جذبی VNIR/SWIR- که بالاترین همبستگی‌ها را نسبت به طیف خام و مشتق دوم ارائه کرد- در شکل ۴-۱۹ نشان داده شده است. بر این اساس، فلزات همبستگی نسبتاً مشابه با مشتق اول طیف

نمونه‌های خاک داشتند و همبستگی‌های بالا در طول موج‌های تقریباً مشابه اتفاق افتاد. با این حال، برخی از تفاوت‌ها نیز بین مقادیر بالای همبستگی و طول موج‌های مربوطه برای دو عنصر در نمودار مشاهده گردید. بالاترین همبستگی‌ها با طیف جذبی برای سرب و روی به ترتیب در حدود ۱۲۹۰ و ۲۱۶۰ نانومتر اتفاق افتاد. همچنین هر دو عنصر در ناحیه مرئی و طول موج‌های مرتبط با پاسخ‌های طیفی اکسی/هیدروکسیدهای آهن - به طور خاص هماتیت و گوئتیت - مانند ۴۵۰، ۵۹۰، ۶۵۰ و ۸۸۰ نانومتر، مقادیر همبستگی نسبتاً بالایی از خود به نمایش گذاشتند. از این ویژگی‌های طیفی مربوط به اکسی/هیدروکسیدهای آهن می‌توان در مطالعه مکانیزم پیش‌بینی استفاده نمود. وجود ضرایب همبستگی بالا در محدوده SWIR - همچون طول موج‌های ۱۲۹۰، ۱۳۵۰، ۲۱۶۰، ۲۲۳۰ و ۲۳۴۰ نانومتر - نشان از ارتباط عناصر مورد نظر با کانی‌های رسی نیز داشت. علاوه بر این، ضرایب همبستگی بالا در حدود ۱۴۰۰ و ۲۲۰۰ نانومتر نیز دیده می‌شود که عمدتاً به دلیل پاسخ طیفی پیوندهای O-H در هیدروکسیدها یا کانی‌های رسی است. این موضوع ارتباط بین کانی‌های رسی و عناصر مورد مطالعه را به عنوان یکی دیگر از فاکتورهای مهم بررسی مکانیسم پیش‌بینی اثبات می‌کند. قله‌ها در ۱۹۰۰ nm مربوط به اتصال O-H در آب است (Clark et al., 1990).



شکل ۴-۱۹- الگوی همبستگی بین مشتق اول طیف جذبی و محتوای Zn و Pb خاک



به منظور تأیید یافته‌ها، ضرایب همبستگی بین محتویات Zn, Pb، کانی‌های رسی و اکسی/هیدروکسیدهای آهن نمونه‌ها محاسبه گردید. همان‌طور که در جدول ۴-۳۳ دیده می‌شود، هر دو عنصر دارای مقادیر همبستگی بالا با کانی‌های رسی بوده و حداکثر همبستگی بین Zn و رس‌ها مشاهده گردید ( $R = -0/68$ ). همبستگی عناصر فلزی با اکسی/هیدروکسیدهای آهن نیز ترتیب مشابهی داشت ( $Zn > Pb$ ) به طوری که مقدار همبستگی بالای ۰/۵۱ بین Zn و اکسی/هیدروکسیدهای آهن مشاهده شد.

در مطالعات گذشته، ارتباطات معنی‌داری بین محتوای آهن و کانی‌های رسی در نمونه‌های خاک و غلظت Zn و Pb آن‌ها گزارش شده است. در پژوهش انجام شده توسط چاکرابورتی و همکاران، اجزای طیفی فعال مانند اکسیدهای آهن ( $Fe_2O_3$ ) و کانی‌های رسی ۵۰ نمونه خاک مطالعه و ضرایب همبستگی معنی‌دار بین غلظت سرب و  $Fe_2O_3$  ( $R = 0/81$ ) و  $Al_2O_3$  ( $R = 0/73$ ) موجود در آن‌ها مشاهده گردید (Chakraborty et al., 2015). در مطالعه‌ای دیگر با هدف مقایسه تأثیر روش‌های پیش‌پردازش مختلف در پایش عناصر سمی خاک بر اساس اجزای طیفی آن، غلظت Zn همبستگی معنی‌داری با محتوای رس نمونه‌های خاک جمع‌آوری شده از دمپ معادن زغال سنگ داشت (Gholizadeh et al., 2015b). همبستگی‌های معنی‌دار بین محتوای Zn, Pb و کانی‌های آهن‌دار موجود در نمونه‌های خاک در مطالعات دیگری نیز گزارش شده است (Xian-Li et al., 2012).

جدول ۴-۳۳ ضرایب همبستگی پیرسون بین سرب، روی، اکسی/هیدروکسیدهای آهن و محتوای رس در نمونه‌های خاک

سرب	روی	کانی‌های رسی	اکسی/هیدروکسیدهای آهن
۰/۴۴۱	۰/۷۸۱	-۰/۵۶۳	۰/۴۴۱
۰/۵۱۴	۱	-۰/۶۸۰	۰/۵۱۴
۰/۵۶۷	۱	۱	۰/۵۶۷
۱	۱	۱	۱

ارقام ضخیم در سطح  $p=0/05$  معنی‌دار هستند.

برای بررسی تأثیر میزان اکسی/هیدروکسیدهای آهن و کانی‌های رسی در صحت پیش‌بینی غلظت سرب و روی توسط بهترین روش‌های پیش‌بینی کننده (PLSR, SMLR و ANN)، نمونه‌ها دو بار بر اساس محتوای اکسی/هیدروکسیدهای آهن و کانی‌های رسی مرتب و سپس به ترتیب به پنج و چهار گروه طبقه‌بندی شدند. برای هر روش مدل‌سازی، MARE بین غلظت‌های اندازه‌گیری و پیش‌بینی شده سرب و روی در هر گروه محاسبه شد (جدول ۴-۳۴). به طور کلی، مقادیر MARE تمام گروه‌ها با استفاده از روش ANN نسبت به SMLR و PLSR پایین‌تر بود. علاوه بر این، برای هر دو عنصر سرب و روی، کاهش میزان MARE با افزایش محتوای کانی‌های رسی نمونه‌ها بارزتر بود که این موضوع نیز اهمیت بالاتر کانی‌های رسی نسبت به محتوای آهن نمونه‌ها را در پیش‌بینی غلظت عناصر مورد نظر نشان می‌دهد.

جدول ۴-۳۴- میانگین خطای نسبی مطلق به منظور بررسی تأثیر محتوای اجزای طیفی نمونه‌ها در پیش‌بینی غلظت‌های سرب و روی (داده‌های اعتبارسنجی)

اجزای طیفی	گروه	تعداد	سرب			روی		
			PLSR	SMLR	ANN	PLSR	SMLR	ANN
آهن اکسی/هیدروکسیدهای	۱	۶	۰/۳۷	۰/۳۰	۰/۲۵	۰/۳۹	۰/۳۴	۰/۳۲
	۲	۷	۰/۳۲	۰/۲۸	۰/۲۲	۰/۳۵	۰/۳۱	۰/۳۱
	۳	۸	۰/۲۹	۰/۲۳	۰/۲۱	۰/۳۳	۰/۲۸	۰/۲۶
	۴	۴	۰/۲۷	۰/۲۰	۰/۱۸	۰/۳۰	۰/۲۶	۰/۲۳
	۵	۵	۰/۲۴	۰/۱۹	۰/۱۶	۰/۲۸	۰/۲۳	۰/۲۰
کانی‌های رسی	۱	۸	۰/۲۴	۰/۲۴	۰/۱۸	۰/۳۲	۰/۲۷	۰/۲۸
	۲	۹	۰/۲۱	۰/۱۹	۰/۱۶	۰/۲۸	۰/۲۵	۰/۲۴
	۳	۷	۰/۱۸	۰/۱۵	۰/۱۵	۰/۲۵	۰/۱۹	۰/۱۸
	۴	۶	۰/۱۷	۰/۱۴	۰/۱۲	۰/۱۹	۰/۱۶	۰/۱۴

نتایج حاصل از طیف‌سنجی با نتایج مطالعه گونه‌پذیری سرب و روی که در دمپ باطله معدن مس سرچشمه توسط یوسفی و همکاران (۱۳۹۳) و با استفاده از روش پیشنهادی تحلیل همبستگی بهبود یافته و استخراج ترتیبی انجام گرفت، مقایسه گردید. در مطالعه مذکور، مقادیر همبستگی بین سرب و فازهای کنترل کننده آن در گروه‌های مختلف pH محاسبه شد (جدول ۴-۳۵). در گروه

p.pH بین ۲ و ۴، همبستگی معنی‌دار ( $R=0/60$ ) بین سرب و مسکویت مشاهده گردید. در گروه  $5 < p.pH < 6$  ضریب همبستگی معنی‌دار بین سرب و اکسی/هیدروکسیدهای آهن و منگنز ( $R=0/68$ ) و ضریب همبستگی بالا بین سرب و کائولینیت ( $R=0/52$ ) وجود داشت. در نهایت در گروه  $6 < p.pH < 7$  بالاترین همبستگی ( $R=0/75$ ) بین سرب و اکسی/هیدروکسیدهای آهن و منگنز گزارش شد.

جدول ۴-۳۵- مقادیر همبستگی بین سرب و متغیرهای مهم در گونه‌پذیری در p.pH های مختلف (یوسفی و همکاران، ۱۳۹۳)

کائولینیت	مسکویت	(Fe,Mn) <sub>OH</sub>	p.pH
-	0/60	-	(2 < p.pH < 4)
-	-	-	(4 < p.pH < 5)
0/52	-	0/68	(5 < p.pH < 6)
-	-	0/75	(6 < p.pH < 7)

همبستگی‌های معنادار ضخیم شده‌اند.

مقادیر همبستگی بین روی و فازهای کنترل کننده آن در گروه‌های مختلف p.pH در جدول ۴-۳۶ مشاهده می‌شود (یوسفی و همکاران، ۱۳۹۳). در گروه p.pH بین ۴ و ۵، بالاترین همبستگی روی با کلریت بود ( $R=0/63$ ). در گروه‌های  $5 < p.pH < 6$  و  $6 < p.pH < 7$  بالاترین ضرایب همبستگی روی با اکسی/هیدروکسیدهای آهن و منگنز به ترتیب با مقادیر  $R=0/82$  و  $R=0/75$  گزارش شد. در نهایت در گروه p.pH بین ۵ و ۶ همبستگی مثبت ( $R=0/55$ ) بین کائولینیت و روی مشاهده گردید.

جدول ۴-۳۶- مقادیر همبستگی بین روی و متغیرهای مهم در گونه‌پذیری در p.pH های مختلف (یوسفی و همکاران، ۱۳۹۳)

کلریت	کائولینیت	(Fe,Mn) <sub>OH</sub>	p.pH
-	-	-	(2 < p.pH < 4)
0/63	-	0/52	(4 < p.pH < 5)
-	0/55	0/82	(5 < p.pH < 6)
-	-	0/75	(6 < p.pH < 7)

همبستگی‌های معنادار ضخیم شده‌اند.

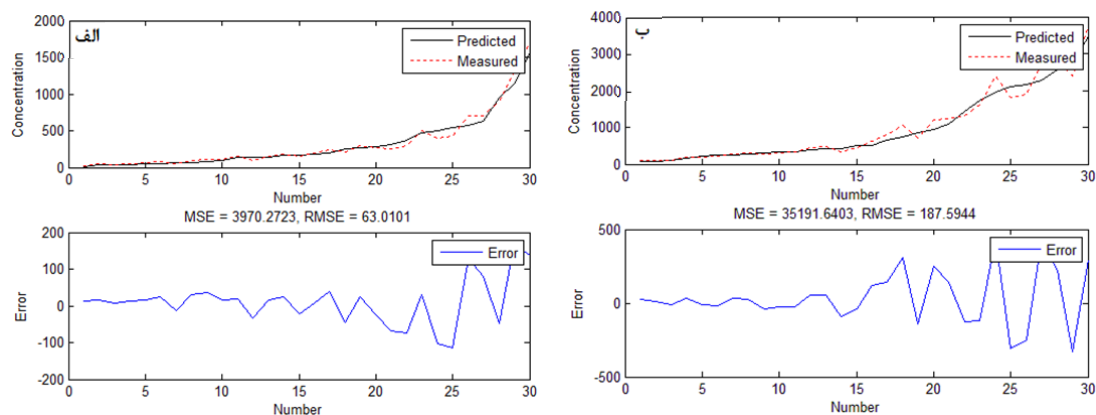
این نتایج نشان می‌دهد که کانی‌های رسی (کائولینیت، کلریت و مسکویت) و اکسی هیدروکسیدهای آهن و منگنز از جمله فازهای مهم در کنترل سرب و روی موجود در باطله‌های دمپ مورد مطالعه بوده و از این رو با یافته‌های مطالعه حاضر مبنی بر وجود ارتباط بین عناصر مورد مطالعه و کانی‌های رسی و اکسی/هیدروکسیدهای آهن مطابقت دارد.

#### ۴-۲-۷-۲-۴- ارزیابی مدل‌ها

مدل‌های به کار رفته صحت‌های پیش‌بینی متفاوتی برای غلظت‌های سرب و روی ارائه دادند و بهترین نتایج توسط سه مدل ANN، SMLR و PLSR به دست آمد. همان‌طور که در جدول ۴-۳۷ مشاهده می‌شود، بیشترین دقت پیش‌بینی سرب و روی مربوط به مدل‌های ساخته شده بر روی طیف‌های پیش‌پردازش شده توسط روش‌های مشتق اول و دوم بود. این در حالی است که مدل‌های ساخته شده بر روی داده‌های خام کمترین میزان کارایی را دارد. اهمیت پیش‌پردازش توسط چاکرابورتی و همکارانش در پیش‌بینی غلظت سرب خاک‌های زراعی اطراف یک لندفیل در هندوستان نیز مورد تأکید قرار گرفته است (Chakraborty et al., 2015). در مطالعه آن‌ها، مدل‌های ساخته شده بر روی داده‌های طیفی خام عملکرد بسیار ضعیفی داشتند ( $RPD=1/0.9$ ،  $RMSEP=135/94\text{mg.kg}^{-1}$ ). برای مدل RS-PLSR و  $RPD=1/0.0$ ،  $RMSEP=150/45\text{mg.kg}^{-1}$  و  $R^2_p=0/16$  برای مدل (RS-PCR).

به منظور ساخت مدل‌های ANN بازه‌های طیفی انتخاب شده توسط روش الگوریتم ژنتیک به فواصل ۱۰nm بازنویسی و ۲۷ طول موج (متغیر) به لایه ورودی شبکه وارد گردید. لایه خروجی نیز شامل دو نرون (غلظت سرب و روی) بود. در نهایت پس از آزمون و خطاهای مکرر و بررسی ساختارهای مختلف بر اساس معیار کمترین  $RMSEP$ ، شبکه‌ای با یک لایه مخفی و تعداد ۲۱ نرون در آن به عنوان ساختار ANN بهینه تعیین گردید (۲-۲۱-۲۷). Tansig - که ارتباط غیر خطی بین متغیرهای ورودی و خروجی را به خوبی تقریب می‌زند- و Purelin، به عنوان بهترین توابع فعال‌سازی نرون‌های لایه‌های میانی و خروجی تعیین گردیدند. در میان تمام مدل‌های ANN تست شده،

کمترین میزان  $RMSEP$  توسط روش FD-ANN با مقادیر  $72/15 \text{ mg.kg}^{-1}$  و  $187/59 \text{ mg.kg}^{-1}$  به ترتیب برای سرب و روی به دست آمد. مقدار RPD مدل FD-ANN برای سرب  $5/17$  و برای روی  $5/3$  بود و از این رو مدل مذکور با توجه به ارائه مقادیر بالای  $R^2_P$  برای هر دو عنصر، در رده مدل‌های با کیفیت پیش‌بینی عالی قرار می‌گیرد. با توجه به مقادیر قابل توجه  $R^2_P$  و RPD، مدل SD-ANN نیز علیرغم عملکرد ضعیف‌تر نسبت به FD-ANN، مدلی با کیفیت پیش‌بینی عالی به حساب می‌آید. در نهایت RS-ANN دارای مقادیر  $R^2_P$  برابر با  $0/48$  و  $0/39$  برای Pb و Zn بود که پایین‌ترین مقدار برازش را با مقادیر واقعی بین تمام پیش‌پردازش‌های مدل ANN نشان می‌دهد. در شکل ۴-۲۰ الف مقایسه بین مقادیر اندازه‌گیری شده و پیش‌بینی شده غلظت سرب (الف) و روی (ب) توسط مدل FD-ANN به همراه مقادیر  $RMSEP$  برای هر دو عنصر مشاهده می‌شود. با توجه به این شکل، در هر دو عنصر سرب و روی، مقادیر غلظت اندازه‌گیری شده و پیش‌بینی شده برای تمام نمونه‌ها به یکدیگر نزدیک بود.



شکل ۴-۲۰- مقایسه بین مقادیر اندازه‌گیری شده و پیش‌بینی شده غلظت الف) سرب و ب) روی توسط مدل FD-ANN (داده‌های آزمون)

کمترین مقدار  $RMSEP$  و تعداد بهینه فاکتورهای مخفی PLSR معیار اصلی مورد استفاده برای محاسبه مدل‌های PLSR در این مطالعه بود. فاکتورهای دیگر بر اساس معیار کاهش  $RMSEP$  به مقدار

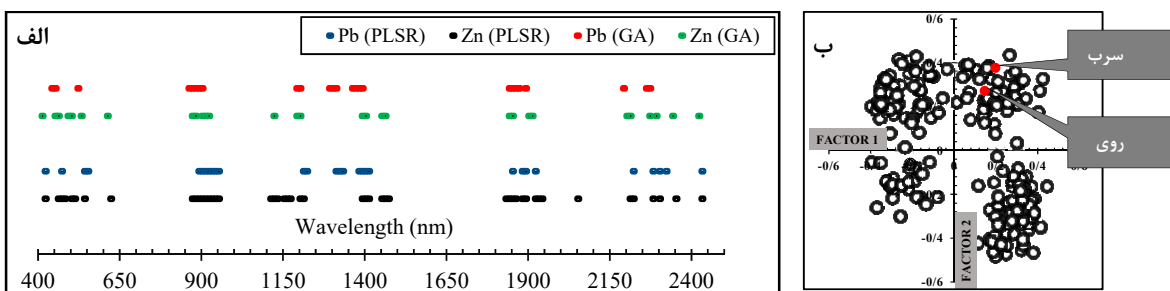
بیش از ۲٪ به مدل اضافه شدند. برای هر دو عنصر مورد مطالعه، FD-PLSR کمترین میزان فاکتور مخفی (۳ برای سرب و ۴ برای روی) و همچنین کمترین مقادیر  $RMSEP$  در بین تمامی مدل‌های PLSR تست شده را به خود اختصاص داد. این در حالی بود که مدل‌های RS-PLSR و SD-PLSR هر کدام به ترتیب هفت و چهار فاکتور مخفی برای سرب و هشت و پنج فاکتور مخفی برای روی ارائه دادند. مدل FD-PLSR با RPD برابر با ۳/۲۱ در تخمین سرب و ۴/۹۰ در تخمین روی مدلی با کیفیت پیش‌بینی عالی به حساب می‌آمد. این در حالی است که کیفیت مدل SD-PLSR با مقادیر RPD برابر با ۲/۷۷ برای تخمین سرب و ۳/۴۶ برای تخمین روی عالی بود. همچنین کیفیت مدل RS-PLSR با مقادیر RPD برابر با ۱/۴۳ برای تخمین سرب و ۱/۵۱ برای تخمین روی، متوسط به حساب می‌آمد. بررسی سایر معیارهای ارزیابی مدل‌های پیش‌بینی نیز حکایت از برتری روش FD-PLSR در مقایسه با SD-PLSR و RS-PLSR دارد (جدول ۴-۳۷).

جدول ۴-۳۷- نتایج پیش‌بینی غلظت‌های سرب و روی با روش‌های مختلف (داده‌های اعتبارسنجی)

مدل	پیش‌پردازش	سرب			روی		
		$R^2_p$	RPD <sub>p</sub>	RMSE <sub>p</sub>	$R^2_p$	RPD <sub>p</sub>	RMSE <sub>p</sub>
ANN	طیف خام	۰/۴۸	۱/۵۲	۲۴۵/۳۹	۰/۳۹	۱/۶۴	۵۷۵/۳۶
	مشتق اول	۰/۸۹	۵/۱۷	۷۲/۱۵	۰/۸۵	۵/۰۳	۱۸۷/۵۹
	مشتق دوم	۰/۸۱	۳/۴۱	۱۰۹/۳۸	۰/۶۷	۴/۰۶	۲۳۲/۴۱
SMLR	طیف خام	۰/۴۳	۱/۲۹	۲۸۶/۱۹	۰/۳۵	۱/۴۴	۵۵۸/۴۴
	مشتق اول	۰/۸۴	۴/۷۶	۹۴/۶۲	۰/۸۳	۴/۹۶	۱۶۲/۱۳
	مشتق دوم	۰/۷۹	۳/۵۸	۱۱۴/۹۲	۰/۶۵	۳/۸۷	۲۰۷/۷۹
PLSR	طیف خام	۰/۴۳	۱/۴۳	۲۶۰/۸۳	۰/۳۷	۱/۵۱	۶۲۴/۸۹
	مشتق اول	۰/۷۸	۳/۲۱	۱۱۶/۲۰	۰/۸۰	۴/۹۰	۱۹۲/۵۷
	مشتق دوم	۰/۷۴	۲/۷۷	۱۳۴/۶۵	۰/۶۰	۳/۴۶	۲۷۲/۷۱

طول موج‌های مهم به دست آمده از ضرایب رگرسیون FD-PLSR و الگوریتم ژنتیک در شکل ۴-۲۱ الف نشان داده شده است. ضرایب رگرسیون بالای PLSR در واقع در محدوده‌های طول موجی اتفاق می‌افتند که برای ساخت مدل‌های PLSR اهمیت دارند. روش‌های GA و PLSR طول موج‌های نسبتاً مشابهی را در حدود ۴۶۰، ۹۰۰، ۱۲۰۰، ۱۴۰۰، ۱۹۰۰، ۲۲۰۰ نانومتر و بیشتر برای

Pb و Zn به دست می‌دهند.  $\sim 460$ ،  $\sim 600$  و  $\sim 900$  نانومتر، طول موج‌های مربوط به اکسی/هیدروکسیدهای آهن و  $\sim 1200$ ،  $\sim 1300$ ،  $\sim 1400$ ،  $\sim 1900$ ،  $\sim 2200$ ،  $\sim 2300$  نانومتر مربوط به منطقه پاسخ طیفی کانی‌های رسی بود. این موضوع تأییدی بر روابط داخلی کانی‌های آهن‌دار و کانی‌های رسی با یون‌های Zn و Pb در خاک است.



شکل ۴-۲۱- الف) مقایسه طول موج‌های مهم به دست آمده توسط روش‌های الگوریتم ژنتیک و FD-PLSR. ب) نمودار بار دو بعدی دو فاکتور اول حاصل از روش FD-PLSR

متغیرهای مهم و روابط بین متغیرها - غلظت‌های سرب و روی و ویژگی‌های طیفی - توسط نمودار بار نیز نشان داده شده است (شکل ۴-۲۱-ب). طبق نمودار، عناصر سمی و متغیرهای طیفی مربوط به Fe و رس دارای جهت‌گیری مشابه از مرکز بودند که این موضوع نشان می‌دهد Pb و Zn با طول موج‌های مهم اجزای فعال طیفی خاک همبستگی مثبت دارند.

برای توسعه مدل SMLR از مشخصه‌های طیفی منتخب در قسمت مکانیزم پیش‌بینی و روش PLSR استفاده شد. ضرایب رگرسیونی که منجر به ایجاد معادله‌های غلظت‌های سرب و روی در دمپ باطله گردید (روابط ۴-۴ و ۴-۵) در جدول ۴-۳۸ و جدول ۴-۳۹ ارائه شده است.

با استفاده از FD-SMLR، مقادیر  $RMSEP$  برابر با  $94/62 \text{ mg.kg}^{-1}$  و  $162/13 \text{ mg.kg}^{-1}$  به ترتیب برای Pb و Zn به دست آمد. علاوه بر این، از لحاظ توانایی تعمیم‌پذیری و کیفیت، مدل FD-SMLR قدرت پیش‌بینی بالایی با مقادیر  $RPD = 4/76$  برای Pb و  $RPD = 4/96$  برای Zn داشت. این در حالی

بود که RS-SMLR بدترین نتایج را برای هر دو فلز با مقادیر  $RPD = 1/29$  و  $RPD = 1/44$  ارائه کرد. مشابه با روش ANN بالاترین مقادیر  $R^2_P$  برای سرب و روی توسط روش SMLR بر روی داده‌های پیش‌پردازش شده با روش مشتق اول به دست آمد.

جدول ۴-۳۸- مشخصه‌های طیفی و ضرایب مربوط به معادله رگرسیون خطی غلظت سرب

مشخصه طیفی	۶۶۰	۸۹۰	۹۳۰	۱۰۷۰	۱۱۳۰	۱۲۹۰	۱۳۰۰	۱۳۱۰	۲۱۰۰	۲۲۱۰	۲۲۳۰
ضرایب	۰/۰۱	-۰/۷۵	۲/۳۸	۱/۴۱	-۰/۳۳	۱/۳۵	-۲/۲۰	۰/۹۲	-۰/۶۹	-۰/۱۸	۰/۴۳

$$C_{Pb} = 0.01R_{660} - 0.75R_{890} + 2.38R_{930} + 1.41R_{1070} - 0.33R_{1130} + 1.35R_{1290} - 2.20R_{1300} + 0.92R_{1310} - 0.69R_{2100} - 0.18R_{2210} + 0.43R_{2230} \quad (۴-۴)$$

جدول ۴-۳۹- مشخصه‌های طیفی و ضرایب مربوط به معادله رگرسیون خطی غلظت روی

مشخصه طیفی	۴۵۰	۵۶۰	۱۳۹۰	۱۴۰۰	۱۴۱۰	۱۴۵۰	۱۴۹۰	۱۵۸۰	۱۸۸۰	۱۹۲۰
ضرایب رگرسیون	-۰/۷۲	۲/۵۹	-۲/۸۳	۳/۰۴	۱/۱۴	۰/۲۲	۰/۹۸	۰/۴۳	۰/۵۲	-۰/۷۷

$$C_{Zn} = -0.72R_{450} + 2.59R_{560} - 2.83R_{1390} + 3.04R_{1400} + 1.14R_{1410} + 0.22R_{1450} + 0.98R_{1490} + 0.43R_{1580} + 0.52R_{1880} - 0.77R_{1920} \quad (۵-۴)$$

به طور کلی در مقایسه با روش‌های PLSR و SMLR، بهترین نتایج برای پیش‌بینی غلظت‌های سرب و روی توسط ANN حاصل گردید. بالاترین مقادیر  $R^2_P$  و RPD و پایین‌ترین مقادیر  $RMSE_P$  با روش FD-ANN ارائه شد. پس از مقایسه همه روش‌های ارزیابی، روندهای زیر در ترتیب صحت مدل‌های پیش‌بینی به دست آمد:

سرب و روی:  $FD-ANN > FD-SMLR > SD-ANN > SD-SMLR > FD-PLSR > SD-PLSR$

نمودارهای پراکندگی محتوای سرب و روی پیش‌بینی شده در مقابل مقادیر اندازه‌گیری شده در نمونه‌های اعتبارسنجی، به همراه ضرایب رگرسیون ( $R^2_P$ ) آن‌ها در پیوست ج آورده شده است.

عملکرد برتر ANN را می‌توان به توانایی منحصر به فرد شبکه‌های عصبی در برخورد با روابط داخلی غیر خطی بین عناصر سمی و اجزای طیفی فعال خاک نسبت داد. نتایج مشابهی توسط چاکرابورتی و همکاران (Chakraborty et al. 2015) مبنی بر برتری مدل ANN پرسپترون چندلایه



برای پیش‌بینی غلظت سرب در زمین‌های زراعی شرق کلکته<sup>۱</sup> در هندوستان، گزارش گردیده است (RPD=۲/۰۱۱, RMSE<sub>p</sub>=۰/۴۱, R<sup>2</sup><sub>p</sub>=۰/۷۴). همچنین در مطالعه‌ای دیگر، روش شبکه عصبی دقت بالایی در پیش‌بینی غلظت سرب در مقایسه با روش‌های دیگر ارائه کرد (RPD=۲/۵۶, RMSE<sub>p</sub>=۰/۱۱, R<sup>2</sup><sub>p</sub>=۰/۸۶) (Goodarzi et al., 2015). در جدیدترین مطالعه‌ای هم که برای پیش‌بینی غلظت روی در منطقه‌ای در استان هونان<sup>۲</sup> چین صورت گرفت، بهترین نتیجه توسط روش PLSR با ۹ فاکتور مخفی به دست آمد (RPD=۱/۹۶, RMSE<sub>p</sub>=۰/۷۳, R<sup>2</sup><sub>p</sub>=۳۲۹/۶۵) (Sun and Zhang, 2017).

#### ۴-۲-۷-۳- نقشه توزیع فضایی

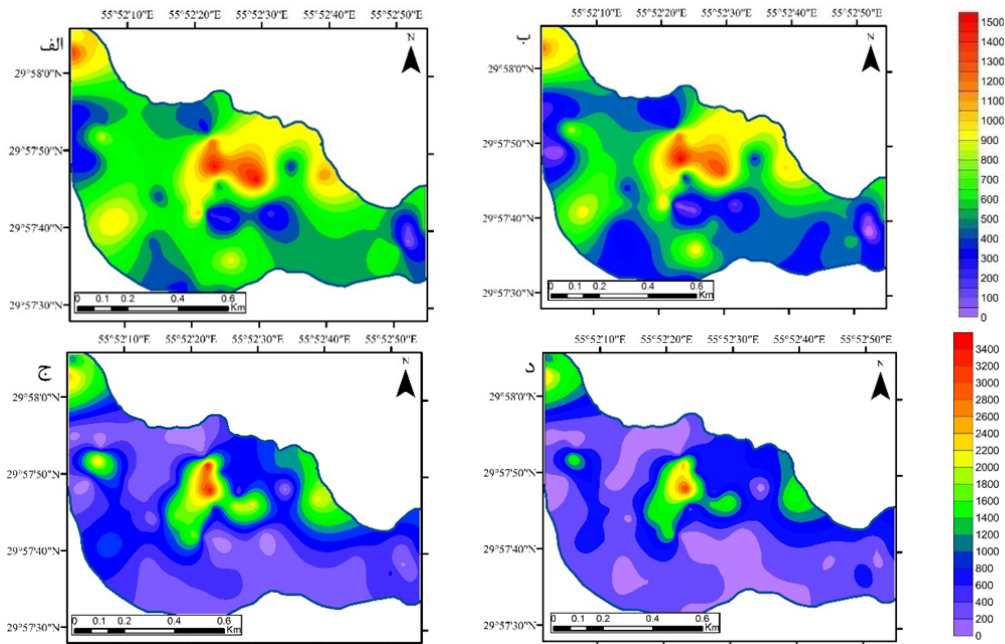
با استفاده از نیم‌واریوگرام‌های مقادیر اندازه‌گیری و پیش‌بینی شده سرب و روی - با روش FD-ANN و روش کریجینگ معمولی، چهار نقشه توزیع فضایی غلظت عناصر مذکور در خاک به دست آمد (شکل ۴-۲۲). قبل از ترسیم نقشه‌ها، غلظت‌ها از مقادیر لگاریتمی به مقادیر اصلی تبدیل گردید. طبق جدول ۴-۴۰، مدل‌های کروی بهترین برازش را با مقادیر پیش‌بینی شده و اندازه‌گیری شده هر دو عنصر ارائه دادند. برای سرب، وابستگی فضایی متوسط در مقادیر اندازه‌گیری شده و پیش‌بینی شده به ترتیب با مقادیر (سقف/ناجت) = ۰/۳۶ و (سقف/ناجت) = ۰/۳۳ مشاهده گردید. RMSE برای دو دسته داده نیز به ترتیب ۰/۷۹ و ۱/۳۷ به دست آمد. برای روی، وابستگی فضایی در مقادیر اندازه‌گیری شده و پیش‌بینی شده به ترتیب متوسط (سقف/ناجت) = ۰/۵۷ و (سقف/ناجت) = ۰/۸۶، سقف/ناجت) بود. RMSE داده‌های مذکور هم به ترتیب ۱/۱۶ و ۱/۲۵ به دست آمد. به طور کلی، پارامترهای به دست آمده حکایت از برازش بالاتر مدل‌های واریوگرام سرب در مقایسه با روی داشت.

<sup>1</sup> Kolkata

<sup>2</sup> Hunan

جدول ۴-۴- پارامترهای مدل نیمه واریوگرام کریجینگ معمولی برای غلظت‌های سرب و روی

عنصر	نوع داده	مدل	ناجحت (C <sub>0</sub> )	سقف (C <sub>0</sub> +C)	سقف/ناجحت	دامنه مؤثر (m)	RMSE
سرب	اندازه‌گیری شده	کروی	۰/۳۱۸	۰/۸۷۷	۰/۳۶	۱۹۴	۰/۷۹
	پیش‌بینی شده	کروی	۰/۲۸۹	۰/۸۶۰	۰/۳۳	۲۲۳	۱/۳۷
روی	اندازه‌گیری شده	کروی	۰/۵۰۶	۰/۸۹۳	۰/۵۷	۳۰۸	۱/۱۶
	پیش‌بینی شده	کروی	۰/۸۱۹	۰/۹۵۵	۰/۸۶	۴۴۱	۱/۲۵



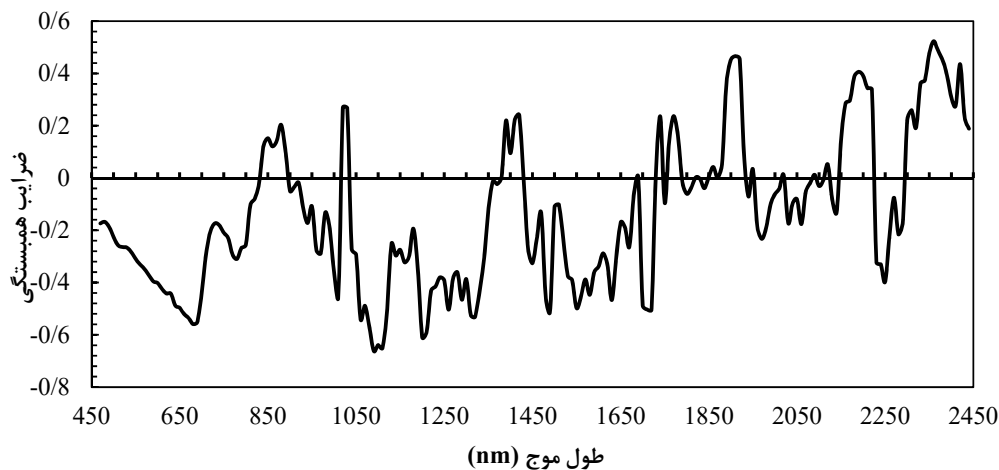
شکل ۴-۲۲- نقشه توزیع فضایی سرب و روی، الف و ج) اندازه‌گیری شده، ب و د) پیش‌بینی شده با روش ANN میانمایی غلظت‌های اندازه‌گیری شده حکایت از مقادیر بالاتر Pb در مرکز و شمال غرب دمپ داشت (شکل ۴-۲۲-الف)، در حالی که تجمع Zn در شرق، مرکز و شمال غرب آن بیشتر بود (شکل ۴-۲۲-ج). برای هر دو عنصر، نقشه‌های به دست آمده از روش ANN با الگوی ذکر شده در بالا مشابهت قابل قبولی داشت (شکل ۴-۲۲-ب و د). همبستگی بالا بین Pb و Zn دلیل اصلی الگوهای فضایی نسبتاً مشابه آن‌ها در نقشه‌های مختلف است.

#### ۴-۲-۸- مولیبدنیوم

#### ۴-۲-۸-۱- مکانیزم و گونه پذیری

در این قسمت نیز روابط داخلی بین عنصر مورد نظر (مولیبدنیوم) و خواص طیفی اکسی/هیدروکسیدهای آهن و کانی‌های رسی مورد بررسی و تحلیل قرار گرفت. تاکنون هیچ مطالعه‌ای در زمینه پیش‌بینی غلظت مولیبدنیوم موجود در خاک از طریق طیف‌سنجی گزارش نشده است.

به منظور یافتن طول موج‌های حساس و در نتیجه مؤثرترین متغیرهای طیفی برای تعیین غلظت مولیبدنیوم، ضرایب همبستگی پیرسون بین غلظت مولیبدنیوم نمونه‌ها و مشتق اول طیف جذبی آن‌ها محاسبه شد. شکل ۴-۲۳ ضرایب همبستگی بین مقادیر مشتق اول طیف جذبی و مولیبدنیوم در محدوده طیفی (VNIR/SWIR) را نشان می‌دهد. در منطقه مرئی، مطابق با ویژگی طیفی اکسی/هیدروکسیدهای آهن، همبستگی بالا در محدوده طول موج‌های ۶۸۰، ۷۶۰ نانومتر مشاهده گردید. طول موج نسبتاً با اهمیت دیگر  $\sim 930\text{ nm}$  و مربوط به ناحیه پاسخ طیفی گوئیتیت بود.



شکل ۴-۲۳- همبستگی بین مشتق اول طیف جذبی VNIR/SWIR و محتوای Mo نمونه‌های خاک

نقش کانی‌های رسی در جذب مولیبدنیوم برجسته‌تر از اکسی/هیدروکسیدهای آهن بود. با توجه به شکل، ضرایب همبستگی بالا در  $\sim 1290\text{ nm}$ ،  $\sim 1330\text{ nm}$  و  $\sim 2340\text{ nm}$  مربوط به طول موج‌های

پاسخ طیفی مرتبط با کانی‌های رسی و مقادیر همبستگی بالا در حدود ۱۴۰۰ و ۲۲۰۰ نانومتر مربوط به OH موجود در هیدروکسیل‌ها می‌باشد. بالاتر بودن مقادیر همبستگی در طول موج‌های مرتبط با کانی‌های رسی در مقایسه با اکسی/هیدروکسیدهای آهن نشان می‌دهد که مکانیزم اصلی پیش‌بینی مولیبدنیم در منطقه مورد مطالعه، ارتباطات داخلی آن با کانی‌های رسی است.

قسمتی از جدول ۳-۴ که مربوط به ضرایب همبستگی بین محتویات مولیبدنیم، رس و اکسی/هیدروکسیدهای آهن نمونه‌هاست، در جدول ۴-۴ مشاهده می‌شود.

جدول ۴-۴- ضرایب همبستگی پیرسون بین مولیبدنیم، اکسی/هیدروکسیدهای آهن و محتوای رس در نمونه‌های خاک

مولیبدنیم	کانی‌های رسی	اکسی/هیدروکسیدهای آهن
۱	-۰/۲۶	۰/۰۸
کانی‌های رسی	۱	۰/۵۶۷
اکسی/هیدروکسیدهای آهن		۱

ارقام ضخیم در سطح  $p=0/05$  معنی‌دار هستند.

علیرغم عدم وجود همبستگی معنی‌دار بین مولیبدنیم و اجزای طیفی نمونه‌ها، عنصر مذکور همبستگی بالاتری با کانی‌های رسی داشت ( $R=-0/26$ ).

برای بررسی تأثیر میزان اکسی/هیدروکسیدهای آهن و کانی‌های رسی در صحت پیش‌بینی غلظت مولیبدنیم توسط بهترین روش‌های پیش‌بینی کننده (ENET، RF و BRT)، نمونه‌ها دو بار بر اساس محتوای آهن و کانی‌های رسی مرتب و سپس به ترتیب به پنج و چهار گروه طبقه‌بندی شدند. برای هر روش مدل‌سازی، MARE بین غلظت‌های اندازه‌گیری و پیش‌بینی شده مولیبدنیم در هر گروه محاسبه شد (جدول ۴-۴). به طور کلی، مقادیر MARE تمام گروه‌ها با استفاده از روش ENET نسبت به RF و BRT پایین‌تر بود. علاوه بر این، کاهش میزان MARE با افزایش محتوای کانی‌های رسی نمونه‌ها بیشتر بود که این موضوع نیز اهمیت بالاتر کانی‌های رسی را در پیش‌بینی غلظت مولیبدنیم نسبت به محتوای آهن نمونه‌ها نشان می‌دهد.

جدول ۴-۴- میانگین خطای نسبی مطلق به منظور بررسی تأثیر محتوای اجزای طیفی نمونه‌ها در پیش‌بینی غلظت مولیبدنیم (داده‌های اعتبارسنجی)

ENET	RF	BRT	تعداد	گروه	اجزای طیفی
۰/۲۹	۰/۳۳	۰/۳۷	۶	۱	اکسی/هیدروکسیدهای آهن
۰/۲۶	۰/۲۹	۰/۳۲	۷	۲	
۰/۲۳	۰/۲۵	۰/۲۹	۸	۳	
۰/۱۹	۰/۲۲	۰/۲۵	۴	۴	
۰/۱۷	۰/۲۰	۰/۲۴	۵	۵	
۰/۲۰	۰/۲۷	۰/۳۱	۸	۱	کانی‌های رسی
۰/۱۶	۰/۲۱	۰/۲۵	۹	۲	
۰/۱۴	۰/۱۷	۰/۲۲	۷	۳	
۰/۱۱	۰/۱۵	۰/۱۸	۶	۴	

نتایج حاصل از طیف‌سنجی با نتایج مطالعه گونه‌سنجی مولیبدنیم که در دمپ باطله معدن مس سرچشمه توسط یوسفی و همکاران (۱۳۹۳) و با استفاده از روش پیشنهادی تحلیل همبستگی بهبود یافته و استخراج ترتیبی انجام گرفت، مقایسه گردید. در مطالعه مذکور، مقادیر همبستگی بین مولیبدنیم و فازهای کنترل کننده آن در گروه‌های مختلف p.pH محاسبه شد (جدول ۴-۴). در گروه p.pH بین ۲ و ۴ با ۱۶ نمونه خاک، همبستگی خوبی ( $R=0/66$ ) بین مولیبدنیم و مسکویت مشاهده گردید. در گروه  $4 < p.pH < 5$  شامل ۱۱ نمونه، با کاهش اسیدیته، ضریب همبستگی بین مولیبدنیم و مسکویت کاهش یافت ( $R=0/55$ ). در نهایت در گروه  $6 < p.pH < 7$  همبستگی معنی‌داری ( $R=0/64$ ) بین مولیبدنیم و اکسی/هیدروکسیدهای آهن و منگنز گزارش شد. این نتایج نشان می‌دهد که کانی‌های رسی (مسکویت) و اکسی/هیدروکسیدهای آهن و منگنز از جمله فازهای مهم در کنترل مولیبدنیم موجود در باطله‌های دمپ مورد مطالعه بوده و از این رو با یافته‌های مطالعه حاضر مبنی بر جذب قسمتی از مولیبدنیم توسط کانی‌های رسی و اکسی/هیدروکسیدهای آهن و اهمیت بالاتر رس‌ها در تعیین مکانیزم پیش‌بینی در تطابق کامل است.

جدول ۴-۴- مقادیر همبستگی بین مولیبدنیوم و متغیرهای مهم در گونه‌پذیری در p.pH های مختلف (یوسفی و همکاران، ۱۳۹۳)

مسکویت	(Fe,Mn) <sub>OH</sub>	p.pH
۰/۶۶	-	(۲<p.pH<۴)
۰/۵۵	-	(۴<p.pH<۵)
-	-	(۵<p.pH<۶)
-	۰/۶۴	(۶<p.pH<۷)

همبستگی‌های معنادار ضخیم شده‌اند

#### ۴-۲-۸-۲- ارزیابی مدل‌ها

نتایج حاصل از بهترین مدل‌های به دست آمده برای پیش‌بینی غلظت مولیبدنیوم نمونه‌های خاک در جدول ۴-۴ مشاهده می‌شود. بر اساس نتایج حاصل، بیشترین دقت‌ها با استفاده از مشتق دوم طیف جذبی در روش ENET با ( $R^2_p=0/86$ )، RF با ( $R^2_p=0/79$ ) و BRT با ( $R^2_p=0/71$ ) به دست آمد. در مقابل، بدترین عملکردها نیز مربوط به طیف خام نمونه‌ها با مقادیر  $R^2_p$  برابر با ۰/۲۶، ۰/۳۴ و ۰/۳۷ به ترتیب برای روش‌های BRT، RF و ENET بود. طبق آن‌چه قبلاً نیز به آن اشاره گردید، عملکرد برتر مدل‌ها به دلیل حذف مؤثر نوفه، افزایش نسبت سیگنال به نوفه و هموار شدن طیف بدون تخریب خواص اصلی در طیف‌های پیش‌پردازش شده با مشتق اول و دوم است (Chakraborty et al. 2017; Nawar et al. 2016).

بهترین نتایج روش ENET با میزان  $R^2_p = 0/86$  و  $RMSEP=22/83 \text{ mg.kg}^{-1}$  با استفاده از مشتق دوم داده‌های طیفی به دست آمد. از لحاظ معیار مطلوبیت مدل‌ها نیز، SD-ENET بهترین پیش‌بینی را با مقدار RPD برابر با ۳/۱۹ داشت و از این نظر مدلی با پیش‌بینی کیفی عالی ارائه کرد. ضعیف‌ترین نتایج نیز مربوط به روش RS-ENET با مقادیر  $R^2_p$ ،  $RMSEP$  و RPD به ترتیب ۰/۳۷، ۴۲/۳۹ و ۱/۵۹ بود.

دقت نتایج مدل‌های روش جنگل تصادفی پایین‌تر از دقت نتایج مدل‌های SD-ENET و FD-ENET بود، هر چند SD-RF با مقدار RPD بالاتر از ۲ و  $R^2_p$  نزدیک به مقدار ۰/۸ مدلی با کیفیت

عالی به حساب می‌آید. پس از آن، مدل FD-RF با مقادیر  $R_p^2$ ، RPD و  $RMSE_p$  به ترتیب ۰/۷۶، ۲/۳۵ و ۲۹/۹۶ بالاترین دقت را ارائه کرد. بر اساس معیار کیفیت و تعمیم‌پذیری، FD-RF با مقدار RPD برابر با ۲/۳۵ مدلی با کیفیت پیش‌بینی عالی و RS-RF با RPD برابر با ۱/۴۶ مدلی با کیفیت پیش‌بینی متوسط بود.

نتایج حاصل از روش BRT برای داده‌های پیش‌پردازش شده رضایت بخش بود ( $RPD > 2$  و  $0/6 < R^2$ ). بیشترین صحت پیش‌بینی در این روش نیز با استفاده از داده‌های پیش‌پردازش شده با روش مشتق دوم حاصل شد ( $RPD = 2/31$  و  $R_p^2 = 0/71$  و  $RMSE_p = 30/17 \text{ mg.kg}^{-1}$ ). با این حال صحت نتایج حاصل از آن همواره کمتر از نتایج حاصل از سایر روش‌ها بر روی داده‌های پیش‌پردازش شده بود.

جدول ۴-۴- نتایج پیش‌بینی غلظت مولیبدینیم با روش‌های مختلف (داده‌های اعتبارسنجی)

مدل	پیش‌پردازش	$R_p^2$	RPD	$RMSE_p$
ENET	طیف خام (RS)	۰/۳۷	۱/۵۹	۴۲/۳۹
	مشتق اول (FD)	۰/۸۲	۲/۴۷	۲۶/۵۷
	مشتق دوم (SD)	۰/۸۶	۳/۱۹	۲۲/۸۳
RF	طیف خام (RS)	۰/۳۴	۱/۴۶	۴۶/۲۸
	مشتق اول (FD)	۰/۷۶	۲/۳۵	۲۹/۹۶
	مشتق دوم (SD)	۰/۷۹	۳/۰۲	۲۳/۸۱
BRT	طیف خام (RS)	۰/۲۶	۱/۳۳	۵۰/۳۸
	مشتق اول (FD)	۰/۶۲	۲/۱۵	۳۱/۳۴
	مشتق دوم (SD)	۰/۷۱	۲/۳۱	۳۰/۱۷

دقت پیش‌بینی مولیبدینیم در روش‌های مختلف رگرسیونی که در این تحقیق مورد استفاده قرار گرفت، متفاوت بود. به طور کلی، بهترین و بدترین عملکرد را به ترتیب روش‌های ENET و BRT به خود اختصاص دادند. جنگل تصادفی جمع‌زبادی از درختان تصمیم (رگرسیون) را برای کاهش خطا و جلوگیری از بیش‌برازش با یکدیگر جمع می‌نماید. از این رو بسیار قوی‌تر از یک درخت تصمیم عمل

کرده و نتایج مفیدتری به دست می‌دهد. نمودارهای پراکندگی محتوای مولیبدنیم پیش‌بینی شده در مقابل مقادیر اندازه‌گیری شده در نمونه‌های اعتبارسنجی، به همراه ضرایب رگرسیون ( $R^2_p$ ) آن‌ها در پیوست ج آورده شده است. از آن‌جا که، تاکنون مطالعه‌ای در ارتباط با پیش‌بینی غلظت مولیبدنیم با کمک طیف‌سنجی VNIR/SWIR منتشر نشده است، امکان مقایسه نتایج حاصل از این مطالعه فراهم نبود.

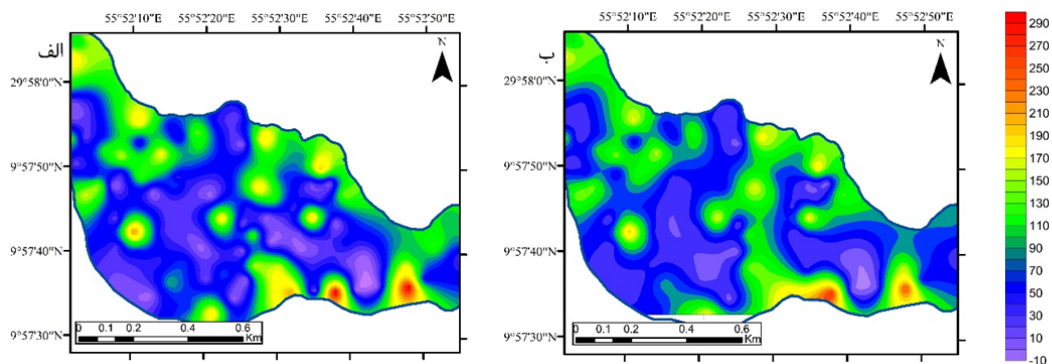
#### ۴-۲-۸-۳- نقشه توزیع فضایی

با استفاده از نیمه واریوگرام‌های مقادیر اندازه‌گیری شده و پیش‌بینی شده مولیبدنیم - با روش SD-ENET و روش کریجینگ معمولی، دو نقشه توزیع فضایی برای میزان غلظت عنصر مذکور در خاک به دست آمد (شکل ۴-۲۴). قبل از ترسیم نقشه‌ها، غلظت Mo از مقادیر لگاریتمی به مقادیر اصلی تبدیل گردید. پارامترهای نیمه‌واریوگرام حاصل (جدول ۴-۴۵)، نشان داد که مدل‌های کروی به هر دو مقدار پیش‌بینی شده و اندازه‌گیری شده برازش دارند. بررسی مقادیر سقف/ناجث مدل حاصل نیز حکایت از وابستگی فضایی متوسط ( $=0/52$  سقف/ناجث) و ضعیف ( $=0/88$  سقف/ناجث) مقادیر اندازه‌گیری شده و پیش‌بینی شده با یکدیگر داشت. بررسی خطای تخمین نیز از طریق محاسبه RMSE انجام گردید و نتایج حاصل حاکی از خطای تخمین بالاتر برای مقادیر پیش‌بینی ( $=0/92$  RMSE) در مقایسه با اندازه‌گیری ( $RMSE=0/84$ ) بود. با وجود برخی تفاوت‌ها، روند فضایی نسبتاً مشابه بین مقادیر اندازه‌گیری شده و پیش‌بینی شده در خاک مشاهده شد. به طور کلی، غلظت مولیبدنیم در بعضی قسمت‌های جنوبی و شمالی دمپ بالاتر بود که این الگو در نقشه پیش‌بینی حاصل (شکل ۴-۲۴-ب) به خوبی دیده می‌شود.

جدول ۴-۴۵- پارامترهای مدل نیمه واریوگرام کریجینگ معمولی برای غلظت مولیبدنیم

مدل	ناجث ( $C_0$ )	سقف ( $C_0+C$ )	سقف/ناجث	دامنه مؤثر (m)	RMSE	
کروی	۰/۴۰۷	۰/۷۸۴	۰/۵۲	۳۱۸	۰/۸۴	اندازه‌گیری شده
کروی	۰/۸۳۲	۰/۹۴۶	۰/۸۸	۴۶۲	۰/۹۲	پیش‌بینی شده





شکل ۴-۲۴- نقشه توزیع فضایی مولیبدنیم، الف) اندازه‌گیری شده، ب) پیش‌بینی شده با روش ENET

#### ۴-۲-۹- کتابخانه طیفی

از بین ۱۱۵ طیف انعکاسی اندازه‌گیری شده، تعداد ۵۱ طیف که باندهای موجود در آن‌ها در پیش‌بینی غلظت عناصر سمی بیشترین کارایی را داشتند، به عنوان طیف‌های شاخص انتخاب شده و در قالب یک کتابخانه طیفی با عنوان Dump31 جمع‌آوری گردیدند. از ترکیب مدل‌های ساخته شده در این مطالعه با کتابخانه طیفی مذکور و کاربرد آن در دستگاه‌های XRF قابل حمل<sup>۱</sup>، می‌توان برای تخمین غلظت عناصر در محل دمپ باطله استفاده نمود.

#### ۴-۲-۱۰- بررسی کلی نتایج طیف‌سنجی

در بررسی همبستگی بین طیف‌های خام و پیش‌پردازش شده و غلظت عناصر سمی موجود در نمونه‌های باطله، بالاترین همبستگی‌ها با استفاده از مشتق اول طیف جذبی به دست آمد. از این رو در مطالعه مکانیزم تخمین غلظت کلیه عناصر سمی از نمودارهای همبستگی بین مشتق اول طیف و غلظت استفاده گردید.

بر اساس الگوهای به دست آمده از میزان همبستگی با طیف جذبی، ۹ عنصر سمی مورد مطالعه در این رساله به دو گروه کلی تقسیم شدند. گروه اول (شامل عناصر آرسنیک، کادمیوم، کبالت و نیکل)

<sup>۱</sup> Portable XRF (PXRF)

ضرایب همبستگی قوی‌تر و بیشتری با باندهای طیفی مرتبط با مشخصه‌های طیفی اکسی/هیدروکسیدهای آهن داشتند که این موضوع ارتباط عناصر مذکور با جزء آهن‌دار خاک را به اثبات رساند. طبق جدول ۴-۴ آرسنیک، کادمیوم، کبالت و نیکل به ترتیب بالاترین همبستگی را با طول موج‌های ۵۹۰، ۹۳۰، ۸۸۰ و ۵۶۰ نانومتر نشان دادند. گروه دوم از عناصری که بالاترین همبستگی را با طول موج‌های مرتبط با کانی‌های رسی نشان دادند، تشکیل گردید. این عناصر عبارت بودند از مس، کروم، مولیبدنیم، سرب و روی که بالاترین همبستگی با طیف جذبی را به ترتیب در طول موج‌های ۱۴۱۰، ۲۲۱۰، ۲۳۴۰، ۱۲۹۰ و ۲۱۶۰ نانومتر داشتند.

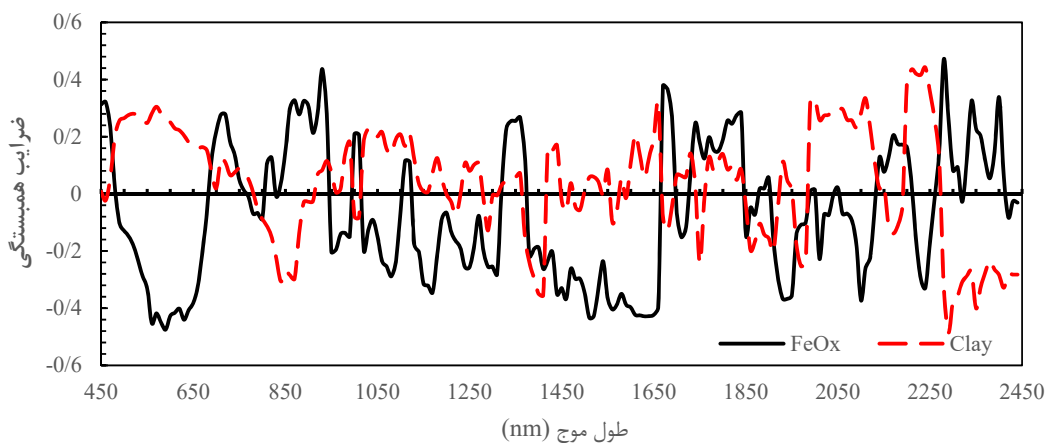
جدول ۴-۴ طول موج‌هایی که عناصر سمی حداکثر همبستگی را با مشتق اول طیف جذبی نشان می‌دهند به همراه

میزان همبستگی اجزای طیفی خاک و طیف جذبی در طول موج‌های مذکور

عناصر	طول موج همبستگی بیشینه با طیف (nm)	میزان همبستگی بیشینه	همبستگی کانی‌های رسی و طیف در طول موج ستون دوم	همبستگی اکسی/هیدروکسیدهای آهن و طیف در طول موج ستون دوم
As	۵۹۰	۰/۷۸	۰/۲۶	-۰/۴۷
Cd	۹۳۰	-۰/۵۵	۰/۰۸	۰/۴۴
Co	۸۸۰	۰/۴۵	-۰/۱۴	۰/۲۸
Cr	۲۲۱۰	۰/۶۷	۰/۴۳	۰/۰۳
Cu	۱۴۱۰	-۰/۶۴	-۰/۳۵	-۰/۲۶
Ni	۵۶۰	-۰/۷۰	۰/۲۸	-۰/۴۵
Mo	۲۳۴۰	۰/۵۲	-۰/۲۷	۰/۳۲
Pb	۱۲۹۰	-۰/۴۲	-۰/۱۲	-۰/۲۵
Zn	۲۱۶۰	-۰/۴۷	-۰/۱۱	۰/۱۳

طبق جدول ۴-۴ ترتیب میزان حداکثر همبستگی بین عناصر و مشتق اول طیف جذبی در گروه اول به صورت  $As > Ni > Cd > Co$  و در گروه دوم  $Cr > Cu > Mo > Zn > Pb$  است. نمودار ضریب همبستگی اکسی/هیدروکسیدهای آهن و کانی‌های رسی به عنوان اجزای طیفی اصلی خاک و مشتق اول طیف جذبی VNIR/SWIR در شکل ۴-۲۵ مشاهده می‌شود. به کمک نمودار، میزان همبستگی محتوای آهن و رس خاک با طیف جذبی در باندهای شاخص که حداکثر همبستگی عناصر با همان طیف اتفاق افتاده، به دست آمد و در جدول ۴-۴ آورده شد. بر این اساس ترتیب همبستگی هر دو

جزء طیفی خاک با طول موج‌های شاخص با ترتیب همبستگی غلظت عناصر سمی با باندهای مذکور مشابه است؛ به طوری که برای اکسی/هیدروکسیدهای آهن، همبستگی به صورت  $R_{880} < R_{930} < R_{860} < R_{890}$  به ترتیب مربوط به عناصر آرسنیک، نیکل، کادمیوم و کبالت و برای کانی‌های رسی به صورت  $R_{2310} < R_{1410} < R_{2340} < R_{2160} < R_{1290}$  مرتبط با عناصر کروم، مس، مولیبدنیم، روی و سرب اتفاق افتاد. موارد ذکر شده تقسیم‌بندی عناصر مورد مطالعه به دو گروه مرتبط با اکسی/هیدروکسیدهای آهن و کانی‌های رسی را تأیید نموده و نشان می‌دهد ارتباط با اجزای طیفی مذکور شکل اصلی اتصال عناصر مورد مطالعه در باطله‌ها بوده و زمینه‌ساز استفاده از طیف‌سنجی در تعیین غلظت عناصر سمی فاقد مشخصه طیفی می‌گردد.



شکل ۴-۲۵- نمودار تغییرات ضرایب همبستگی اکسی/هیدروکسیدهای آهن و کانی‌های رسی با مشتق اول طیف جذبی

روش‌های مدل‌سازی مختلف استفاده شده در این رساله در دو گروه کلی روش‌های خطی (UR، MLR، PCR و PLSR) و داده‌کاوی/غیر خطی یا غیر پارامتری<sup>۱</sup> (MARS، SVMR، RF، BRT، ENET و MBL) قرار گرفتند. به طور کلی، در محیط‌های غیر همگن همچون خاک، به دلیل پراکندگی نوری طیف بازتابی و یا روابط داخلی اجزای تشکیل دهنده، ارتباط غیرخطی بین اجزا یا

<sup>۱</sup> Non-parametric

ویژگی‌های محیط و طیف وجود دارد. از این رو، روش‌های داده‌کاوی کاربرد بیشتری در استخراج ارتباط غیر خطی ذکر شده بین متغیرهای مستقل و وابسته در مجموعه داده‌های چند متغیره بزرگ دارند. با این حال، این روش‌ها همچون جعبه سیاه عمل نموده و غالباً اطلاع چندانی از روند ساخت مدل و مکانیزم اجرای آن در اختیار قرار نمی‌دهند. از میان روش‌های خطی، PLSR نیز در صورتی که به تعداد کافی مؤلفه اصلی داشته باشد، می‌تواند برخی از شرایط غیر خطی را مدل نماید (Thissen et al., 2004). بنابراین مزیت اصلی روش‌های غیر پارامتری در مقایسه با روش‌های خطی، مدل‌سازی روابط غیر خطی بوده، هرچند اجرای روش‌های خطی به مراتب ساده‌تر و سریع‌تر از روش‌های غیر خطی است. با همه این‌ها، دقت برآورد و پیچیدگی، دو ملاحظه مهم هنگام انتخاب روش‌های مدل‌سازی هستند (Shi et al., 2013).

در بین روش‌های خطی، SMLR و PLSR چهار مرتبه در میان بهترین روش‌های پیش‌بینی قرار گرفتند. SMLR برای عناصر Cr, Pb, Zn و Cu در میان سه روش برتر تخمین قرار گرفت و در این میان بهترین پیش‌بینی را برای مس با مقادیر  $RPD=4/32$  و  $R^2_p=0/89$  و  $RMSEP=196/76 \text{ mg.kg}^{-1}$  ارائه نمود. سرب، روی، کروم و آرسنیک نیز عناصری بودند که PLSR موفق به پیش‌بینی غلظت آن‌ها با دقت بالا گردید. بر خلاف SMLR، PLSR نتوانست بهترین تخمین برای غلظت هیچ عنصری را ارائه دهد و بالاترین دقت پیش‌بینی آن مربوط به آرسنیک با مقادیر  $RPD=2/16$  و  $0/71$  بود که پس از روش SVMR در رتبه دوم قرار گرفت. در طرف مقابل، روش UR هیچ‌گاه جزء بهترین روش‌های پیش‌بینی عناصر نبود که دلیل عمده آن را می‌توان در استفاده از تنها یک متغیر مستقل برای مدل‌سازی و تخمین غلظت عناصر دانست.

در میان روش‌های غیر پارامتری، ANN با تخمین مناسب سرب و روی و کروم - که در عین حال بهترین نتیجه برای هر سه عنصر مذکور بود - موفق‌ترین مدل‌ها را ارائه کرد. پس از آن روش‌های SVMR و RF هر کدام با سه تخمین خوب، در زمره روش‌های موفق قرار گرفتند. کمترین موفقیت نیز مربوط به روش BRT بود که تنها یک بار رتبه سوم را در پیش‌بینی غلظت مولیبدیم به

خود اختصاص داد. با توجه به نتایج ارزیابی مدل‌ها، روش‌های غیر خطی بیشترین حضور در میان برترین روش‌های سه‌گانه عناصر را داشتند. روش‌های غیر پارامتری بیشترین رتبه‌های اول پیش‌بینی (۷ عدد) را نیز به خود اختصاص دادند.

در میان روش‌های پیش‌پردازش نیز روش مشتق اول برای ۷ عنصر آرسنیک، مس، نیکل، کبالت، کادمیوم، سرب و روی بهترین نتایج را ارائه نمود. پس از آن روش مشتق دوم با دو عنصر کروم و مولیبدنیم در رتبه بعدی از لحاظ کارایی قرار گرفت. هیچ یک از مدل‌های ساخته شده بر روی طیف خام دقت پیش‌بینی قابل قبولی نداشتند. طبق بررسی نگارنده، در اکثر مطالعاتی که به منظور تخمین غلظت عناصر سمی مشابه به کمک طیف‌سنجی صورت گرفته، مشتق اول و دوم طیف نمونه‌ها بهترین مدل‌های پیش‌بینی را ارائه نموده‌اند (Gholizadeh et al., 2015; Kemper and Sommer, 2002; Song et al. 2012 ; Wu et al., 2005; Wu et al., 2007; Liu et al., 2011; Chakraborty et al. 2015; Niazi et. al. 2015; Rathod et. al. 2015; Shi et al. 2017; Chakraborty et al. 2017) برتری روش‌های پیش‌پردازش مذکور از این جهت است که اثر تداخل زمینه را از حذف کرده، از برهم نهی طیف‌ها جلوگیری نموده و جابجایی خط مبنای طیف که در اثر دانه‌بندی غیر یکنواخت نمونه‌هاست را کمینه می‌نمایند (Martens and Naes, 1992).

به طور کلی و با در نظر گرفتن میزان مطلوبیت مدل‌های ساخته شده در روش‌های مختلف، مدل FD-ANN با میزان  $RPD=5/17$  برای تخمین غلظت سرب بهترین مدل ساخته شده بود. مدل‌های FD-ANN و FD-SMLR هر دو برای تخمین غلظت روی و با میزان مطلوبیت به ترتیب  $RPD=5/0.3$  و  $RPD=4/96$  پس از آن قرار گرفتند.

#### ۴-۳- سنجش از دور

در بخش طیف‌سنجی، باندهای طیفی شاخص برای هر عنصر از طریق تعیین همبستگی غلظت عناصر و مشتق اول طیف جذبی به دست آمد. سپس از آن‌ها در ایجاد مدل‌های رگرسیون خطی به منظور تخمین غلظت استفاده گردید. در جدول ۴-۴ میزان همبستگی بین برخی از مهمترین باندها و غلظت عناصر سمی مورد مطالعه در این تحقیق مشاهده می‌شود.

جدول ۴-۴- همبستگی بین برخی از مهمترین باندهای طیفی نمونه‌های زمینی و غلظت عناصر سمی

عنصر	۴۶۰	۵۶۰	۵۹۰	۸۸۰	۹۳۰	۱۲۹۰	۱۴۱۰	۲۱۶۰	۲۲۱۰	۲۳۴۰
آرسنیک	۰/۴۳	۰/۶۷	۰/۷۸	۰/۰۴	۰/۷۱	۰/۲۹	۰/۴۳	-۰/۲۴	۰/۵۶	۰/۵۹
کروم	-۰/۴۰	۰/۴۹	۰/۵۱	-۰/۲۹	-۰/۵۷	-۰/۲۶	۰/۴۳	۰/۰۰۶	۰/۶۷	-۰/۱۹
مس	-۰/۰۳	-۰/۲۵	-۰/۳۹	۰/۰۹	۰/۰۳	-۰/۴۲	-۰/۶۴	۰/۴۴	-۰/۳۶	۰/۱۵
کادمیوم	-۰/۱۸	۰/۰۵	-۰/۰۶	-۰/۲۵	-۰/۵۵	-۰/۲۱	-۰/۲۸	۰/۰۰۳	-۰/۲۱	-۰/۱۶
کبالت	-۰/۱۵	-۰/۲۱	-۰/۱۳	۰/۴۵	-۰/۲۰	۰/۰۷	۰/۱۷	-۰/۰۳	-۰/۱۳	-۰/۰۲
نیکل	۰/۲۰	-۰/۷۰	-۰/۶۸	۰/۵۵	۰/۲۷	-۰/۱۴	-۰/۱۶	۰/۱۳	۰/۲۲	۰/۴۵
سرب	-۰/۲۰	۰/۰۳	-۰/۰۵	-۰/۲۴	-۰/۲۶	-۰/۴۲	۰/۱۶	۰/۰۰۶	-۰/۲۴	-۰/۰۸
روی	-۰/۲۷	۰/۱۴	۰/۱۵	-۰/۴۱	-۰/۳۳	-۰/۱۱	۰/۳۰	-۰/۴۷	-۰/۲۹	-۰/۲۳
مولیبدینیم	-۰/۱۶	-۰/۳۷	-۰/۴۳	-۰/۰۵	-۰/۱۱	-۰/۵۲	-۰/۰۰۲	۰/۳۹	-۰/۳۲	۰/۵۲

ارقام ضخیم در سطح ۰/۰۵ معنادار هستند

طبق جدول، آرسنیک، کبالت، نیکل و کادمیوم بیشترین همبستگی‌ها را در طول موج‌های محدوده VNIR داشتند. از طرف دیگر عناصر سرب، روی، مس، مولیبدینیم و کروم بیشترین همبستگی‌ها را با باندهای طیفی موجود در محدوده SWIR نشان دادند. از مدل‌های خطی ساخته شده به کمک این باندها و سایر باندهایی که همبستگی بالا با غلظت عناصر داشتند، در پیش‌بینی غلظت عناصر به کمک تصاویر ماهواره‌ای استفاده شد. باندهایی از مدل‌های مذکور که به هر دلیل در تصاویر مورد استفاده موجود نبود، از فرمول مدل حذف گردید. پیش از اعمال مدل‌ها و با هدف ارزیابی امکان انجام این کار بر روی تصاویر منتخب، میزان شباهت بین طیف نمونه‌های آزمایشگاهی و طیف پیکسل‌های هم موقعیت با نمونه‌ها در تصویر تعیین شد.

#### ۴-۳-۱-۱- مشابهت طیفی

میانگین مقادیر SAM به دست آمده، نشان دهنده درجات متفاوت شباهت بین طیف تصاویر مختلف و طیف آزمایشگاهی نمونه‌هاست. همان‌طور که انتظار می‌رفت، مقادیر SAM بین طیف نمونه‌ها با تصاویر سنتینل ۲، OLI و ترکیب OLI و ALI در محدوده VNIR به مراتب کمتر از SWIR بود. به این معنی که در محدوده VNIR طیف پیکسل‌های تصاویر مذکور شباهت بیشتری با طیف نمونه‌ها دارد. از سوی دیگر، تصاویر استر، هایپریون و ترکیب هایپریون و ALI در محدوده SWIR مشابهت بیشتری با طیف‌های آزمایشگاهی نشان دادند که دلیل آن را نیز می‌توان در تعداد باندهای بیشتر استر و نسبت سیگنال به نوفه بهتر هایپریون در محدوده SWIR دانست. این نتایج نشان می‌دهد که طیف‌های آزمایشگاهی را می‌توان به همه تصاویر مورد نظر اعمال نمود.

جدول ۴-۴- نتایج بررسی مشابهت طیفی نمونه‌های زمینی و تصاویر با روش SAM

پارامتر طیفی	استر	هایپریون	سنتینل ۲	OLI	هایپریون و ALI	OLI و ALI
VNIR	۰/۳۴	۰/۰۸۶	۰/۰۸۹	۰/۰۹۴	۰/۰۵۳	۰/۰۶۸
SWIR	۰/۰۵۸	۰/۰۴۹	۰/۱۶	۰/۳۹	۰/۰۳۷	۰/۲۱

#### ۴-۳-۱-۲- مقایسه بین مشخصه‌های طیف آزمایشگاهی و تصاویر

نتایج بررسی آماری تفاوت بین میانگین مقدار انعکاس طیفی در باندهای منتخب از طیف پیکسل‌های تصاویر و نمونه‌های زمینی هم موقعیت با پیکسل‌ها، در جدول ۴-۴ آمده است.

جدول ۴-۴۹- نتایج روش آنووا یک طرفه بین باندهای طیفی آزمایشگاهی و تصاویر مختلف

باند های طیفی	آنووا	استر	هایپریون	سنتینل ۲	OLI	هایپریون و OLI	OLI و ALI
مقدار P	۰/۴۹۱	-	۰/۰۶۷	۰/۰۰۰	۰/۱۳۹	۰/۰۰۳	۴۶۰
F	۳/۳۴۲	-	۴/۱۰۵	۱۰/۴۳۲	۰/۲۷۴	۹/۱۸۳	
F بحرانی	۷/۴۰۲	-	۸/۰۹۸	۷/۵۱۹	۶/۳۸۱	۷/۷۴۳	
مقدار P	۰/۵۳۹	۰/۰۲۲	۰/۱۰۳	۰/۰۰۶	۰/۴۰۱	۰/۰۸۹	۵۶۰
F	۸/۱۹۳	۲/۶۲۷	۰/۸۷۳	۱۲/۴۹۷	۳/۰۴۶	۱/۰۰۳	
F بحرانی	۷/۲۱۳	۵/۶۰۲	۷/۹۱۸	۷/۴۸۳	۶/۱۶۲	۷/۲۱۸	
مقدار P	۰/۰۰۵	۰/۰۳۵	-	۰/۴۸۱	۰/۰۰۱	۰/۳۲۰	۵۹۰
F	۱۳/۳۴۷	۱۲/۲۳۸	-	۳/۲۰۹	۸/۷۳۰	۲/۵۳۹	
F بحرانی	۶/۰۷۳	۷/۴۵۲	-	۷/۱۶۳	۷/۶۵۹	۶/۳۱۹	
مقدار P	-	-	۰/۹۵۳	۰/۳۰۴	-	۰/۷۹۲	۸۸۰
F	-	-	۳/۰۵۶	۱/۶۶۷	-	۰/۹۳۸	
F بحرانی	-	-	۷/۱۶۸	۸/۵۳۱	-	۷/۹۱۷	
مقدار P	۰/۷۰۱	-	-	-	۰/۰۶۸	-	۱۲۹۰
F	۱/۲۰۸	-	-	-	۳/۳۰۵	-	
F بحرانی	۷/۳۹۴	-	-	-	۶/۲۸۵	-	
مقدار P	۰/۲۱۹	-	۰/۰۰۰	-	۰/۱۰۸	-	۱۴۱۰
F	۵/۸۳۱	-	۱۵/۳۴۵	-	۲/۱۱۹	-	
F بحرانی	۷/۴۵۲	-	۸/۰۱۳	-	۹/۴۳۰	-	
مقدار P	۰/۴۴۰	۰/۰۸۲	۰/۰۱۸	۰/۰۰۶	۰/۱۱۵	۰/۰۰۰	۲۱۶۰
F	۶/۰۳۲	۶/۱۱۶	۱۸/۸۵۳	۱۱/۹۳۸	۳/۶۰۳	۱۴/۸۴۱	
F بحرانی	۶/۶۶۳	۷/۲۹۸	۸/۱۷۶	۷/۳۰۹	۸/۱۱۹	۶/۴۰۸	
مقدار P	۰/۳۰۶	۰/۰۰۲	۰/۰۰۴	۰/۶۷۴	۰/۰۱	۰/۰۲۴	۲۲۱۰
F	۰/۸۴۳	۹/۳۳۶	۱۴/۱۰۸	۲/۸۸۳	۱۹/۵۴۴	۸/۳۸۰	
F بحرانی	۶/۱۲۹	۷/۵۵۶	۷/۱۴۸	۷/۲۱۸	۸/۷۹۳	۷/۱۱۶	
مقدار P	۰/۰۳۱	۰/۵۶۳	-	-	۰/۰۱۷	-	۲۳۴۰
F	۱۶/۹۵۲	۲/۵۱۳	-	-	۱۸/۲۴	-	
F بحرانی	۷/۲۲۳	۷/۶۱۹	-	-	۷/۹۰۲	-	

اعداد ضخیم نشان دهنده عدم وجود تفاوت معنادار است (تأیید فرض صفر).

فرض صفر در آنووا یک طرفه این بود که بین میانگین مقادیر مشخصه های طیف تصویر و طیف آزمایشگاهی تفاوت معنی داری وجود ندارد که این فرض با محاسبه مقدار F در سطح معنی داری ۰/۰۵ مورد آزمایش قرار گرفت. طبق نتایج حاصل، در ۴۶۰ nm، مقادیر P برای تصاویر هایپریون، سنتینل ۲



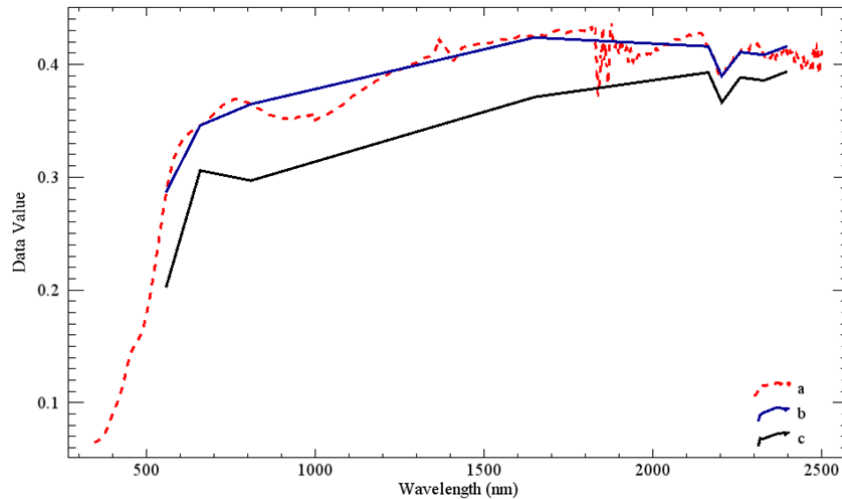
و ترکیب هایپریون و ALI بیشتر از ۰/۰۵ و مقدار F کمتر از F بحرانی بود که این موضوع نشان داد تفاوت معنی داری در میانگین انعکاس طیفی باند مورد نظر، بین دو مجموعه داده (طیف نمونه‌های زمینی و تصویر) وجود ندارد. همچنین در ۵۶۰nm، مشابهت آماری بین نمونه‌های زمینی و تصاویر استر، سنتینل ۲، هایپریون-ALI و OLI-ALI مشاهده شد. در ۵۹۰nm این مشابهت تنها برای تصاویر OLI و ترکیب OLI-ALI بود. به طور خلاصه، بین طیف نمونه‌ها در ۸۸۰ و ۲۱۶۰ نانومتر با سه تصویر، در ۵۹۰، ۱۲۹۰، ۱۴۱۰ و ۲۲۱۰ نانومتر با دو تصویر و در ۲۳۴۰ نانومتر با یک تصویر مشابهت آماری مشاهده گردید. در مدل‌های خطی که به تصاویر اعمال شد، باندهایی که فرض صفر را تأیید کردند و اختلاف معنی دار بین دو مجموعه داده وجود نداشت، مورد استفاده قرار گرفت.

#### ۴-۳-۲- اعمال به تصاویر و طبقه‌بندی

نتایج حاصل از اعمال مدل‌های رگرسیون خطی به باندهای طیفی تصاویر در ادامه ارائه گردیده است. از آنجایی که بازه‌های طیفی پوشش داده شده توسط تصاویر چند طیفی محدود است، امکان استفاده از همه باندهای شاخص به کار رفته در مدل‌های رگرسیونی وجود نداشت.

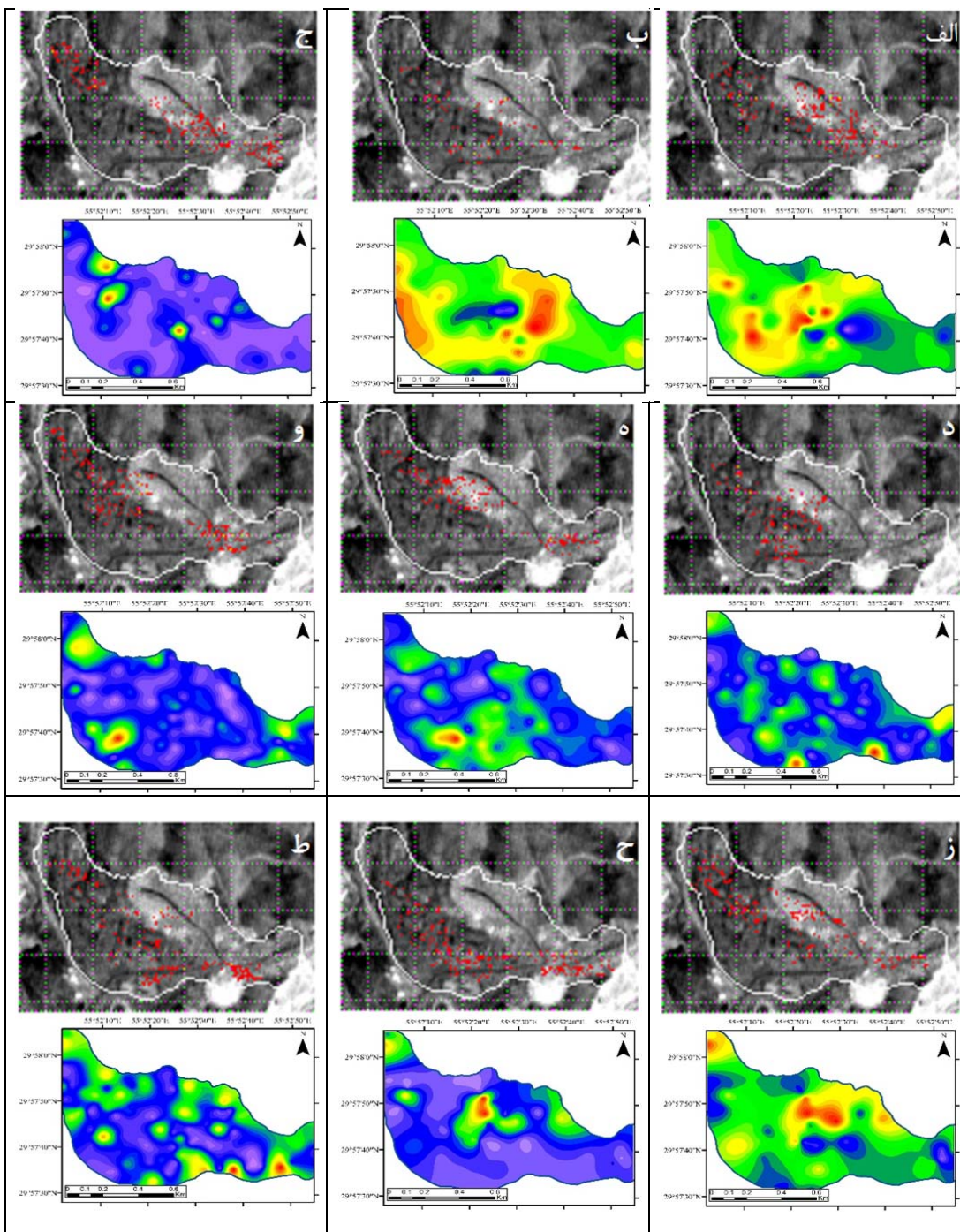
#### ۴-۳-۲-۱- استر

در شکل ۴-۲۶ طیف آزمایشگاهی یکی از نمونه‌ها، طیف بازنویسی شده آن به ۹ باند تصویر استر و طیف پیکسل هم موقعیت با نمونه در همان تصویر استر، جهت مقایسه آورده شده است.



شکل ۴-۲۶- طیف آزمایشگاهی کامل (a) و بازنویسی شده به ۹ باند استر (b) یک نمونه خاک به همراه طیف پیکسل هم موقعیت با نمونه (c)

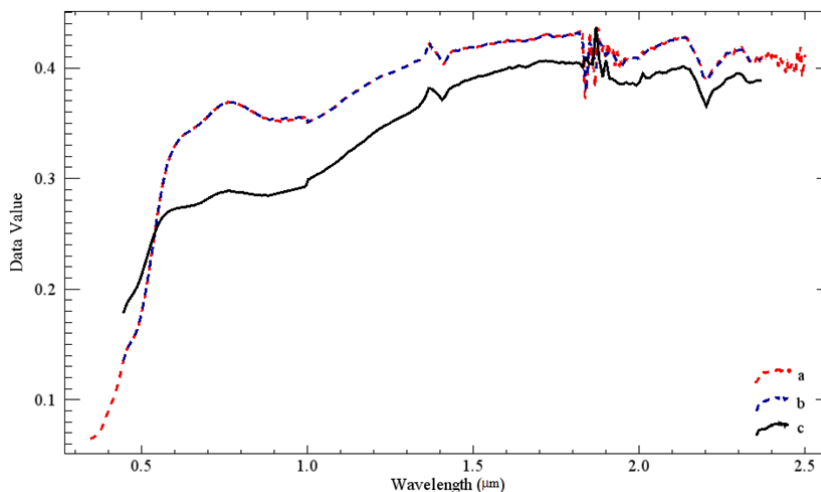
نتایج اعمال مدل‌های رگرسیون خطی هر یک از عناصر به طیف پیکسل‌های تصویر استر و طبقه‌بندی آن در شکل ۴-۲۷ مشاهده می‌شود. طبق شکل، تصاویر طبقه‌بندی شده برای عناصر گروه دوم که مرتبط با کانی‌های رسی هستند، مشابهت بیشتری با نقشه‌های توزیع غلظت نشان می‌دهند. دلیل این تشابه بیشتر را می‌توان در پوشش بهتر منطقه SWIR در تصاویر استر دانست. با این حال، شباهت بین دو نقشه برای هیچ‌یک از عناصر قابل قبول و رضایت‌بخش نیست که دلیل عمده این موضوع را می‌توان در استفاده از تصویر استر مربوط به سال ۲۰۰۷ دانست. استفاده از تصاویر جدید به دلیل مشکل به وجود آمده در حسگر محدوده SWIR از سال ۲۰۰۷ به بعد ممکن نبود.



شکل ۴-۲۷- مقایسه تصویر طبقه‌بندی شده استر و نقشه غلظت واقعی عناصر الف: آرسنیک، ب: کروم، ج: کادمیوم، د: مس، ه: کبالت، و: نیکل، ز: سرب، ح: روی، ط: مولیبدیم

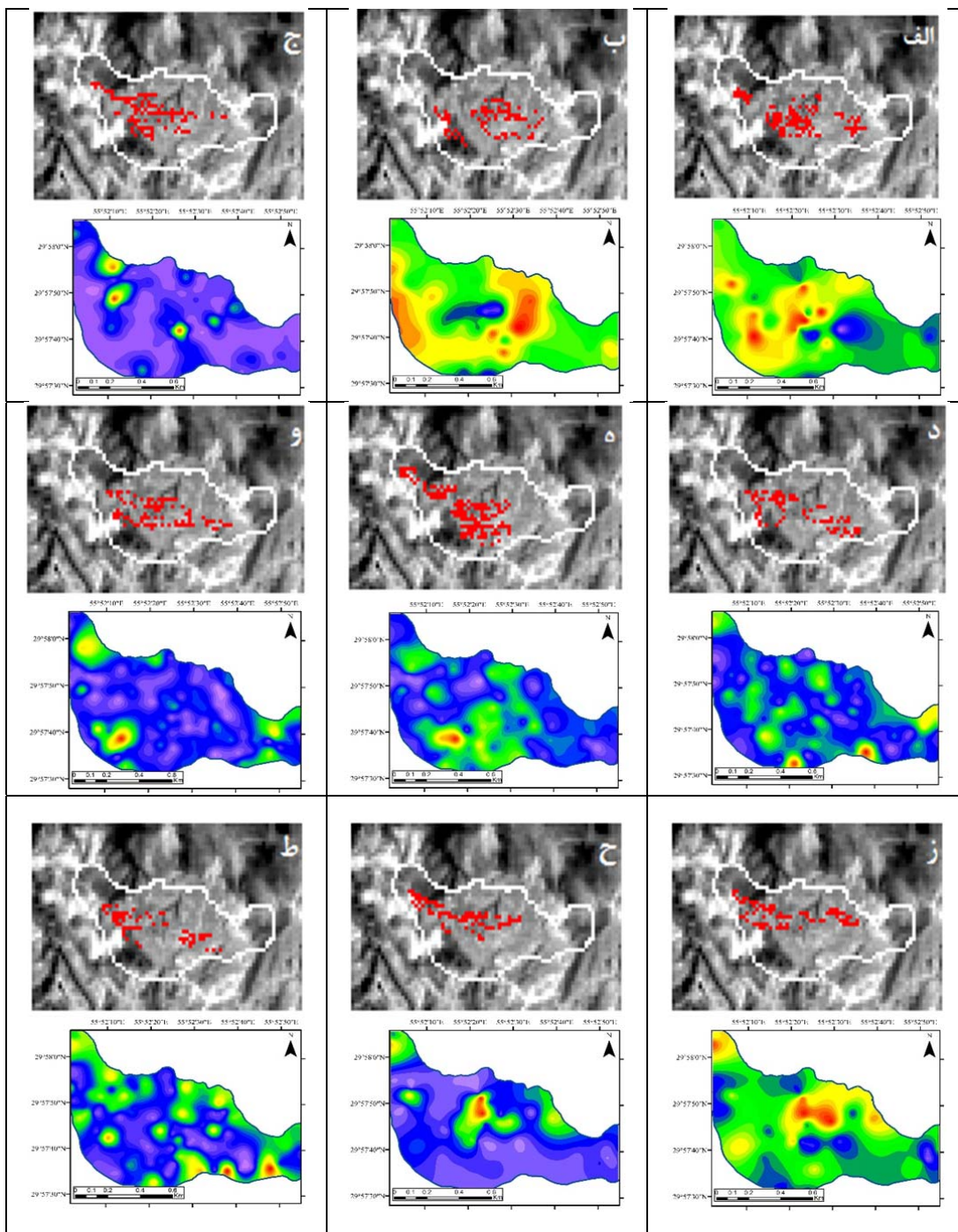
#### ۴-۳-۲-۲- هایپریون

در شکل ۴-۲۸ طیف آزمایشگاهی یکی از نمونه‌ها، طیف بازنویسی شده آن به ۱۹۱ باند تصویر هایپریون و طیف پیکسل هم موقعیت با نمونه در همان تصویر هایپریون، جهت مقایسه آورده شده است.



شکل ۴-۲۸- طیف آزمایشگاهی کامل (a) و بازنویسی شده به ۱۹۱ باند هایپریون (b) یک نمونه خاک به همراه طیف پیکسل هم موقعیت با نمونه (c)

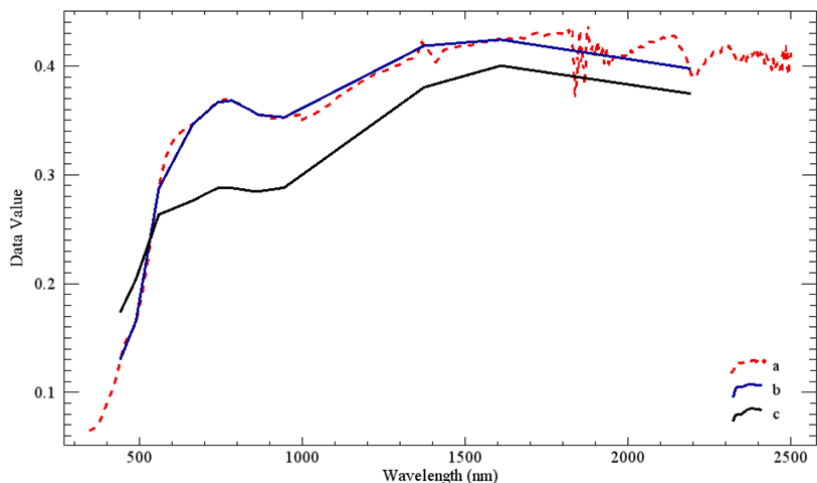
نتایج اعمال مدل‌های رگرسیون خطی هر یک از عناصر به طیف پیکسل‌های تصویر هایپریون و طبقه‌بندی آن در شکل ۴-۲۹ مشاهده می‌شود. بر این اساس، مشابهت بین تصاویر و نقشه‌های غلظت اندازه‌گیری شده، برای عناصر آرسنیک، سرب، روی، مس و کروم نسبتاً قابل قبول بود. این در حالیست که به دلیل حذف مهم‌ترین مشخصه‌های طیفی مرتبط با عناصر کبالت و کادمیوم - طول موج‌های ۸۸۰ و ۹۳۰ نانومتر- از تصویر هایپریون در مرحله پیش‌پردازش، مناطق با غلظت‌های بالای عناصر مذکور به خوبی مشخص نشدند. همچنین تصاویر طبقه‌بندی عنصر مولیبدنیم نیز به دلیل حذف برخی طول موج‌های با اهمیت موجود در مدل، مشابهت مناسبی با نقشه‌های غلظت نشان نداد.



شکل ۴-۲۹- مقایسه تصویر طبقه‌بندی شده هایپرینون و نقشه غلظت اندازه‌گیری شده عناصر الف: آرسنیک، ب: کروم، ج: کادمیوم، د: مس، ه: کبالت، و: نیکل، ز: سرب، ح: روی، ط: مولیبدنیم

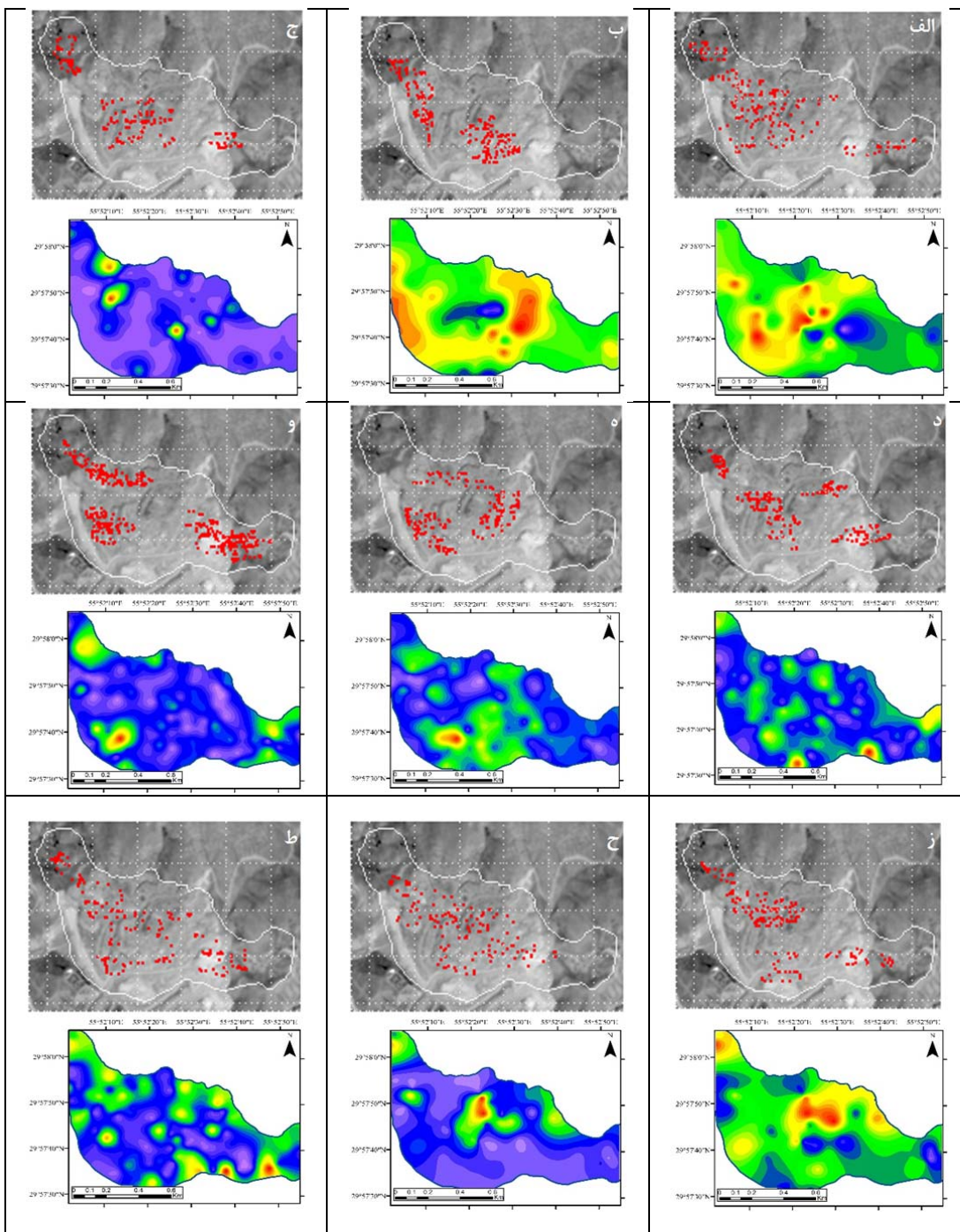
#### ۴-۳-۲-۳- سنیتینل ۲

در شکل ۴-۳۰ طیف آزمایشگاهی یکی از نمونه‌ها، طیف بازنویسی شده آن به ۱۳ باند تصویر سنیتینل ۲ و طیف پیکسل هم موقعیت با نمونه در همان تصویر، جهت مقایسه آورده شده است.



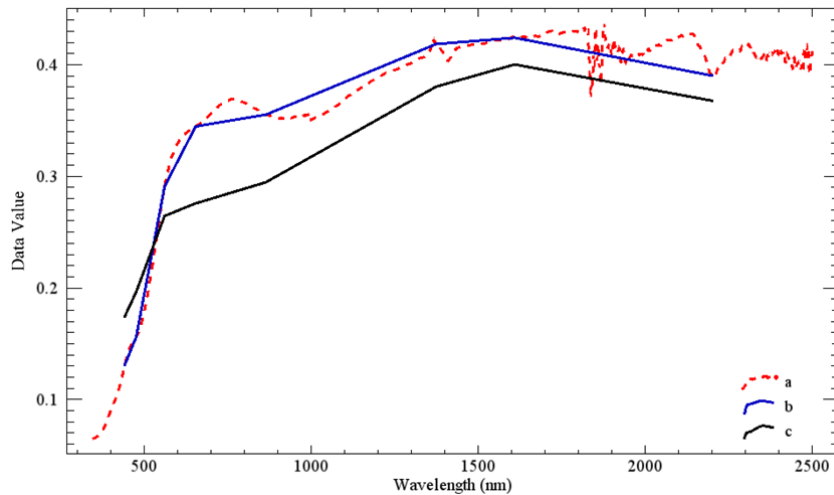
شکل ۴-۳۰- طیف آزمایشگاهی کامل (a) و بازنویسی شده به ۱۳ باند سنیتینل (b) یک نمونه خاک به همراه طیف پیکسل هم موقعیت با نمونه (c)

نتایج حاصل از اعمال مدل‌های رگرسیونی هر یک از عناصر به تصویر سنیتینل به همراه نقشه پراکندگی غلظت عناصر در شکل ۴-۳۱ نشان داده شده است. طبق نتایج حاصل، بیشترین مشابهت بین تصاویر طبقه‌بندی شده و نقشه توزیع عناصر، برای آرسنیک، کبالت و نیکل مشاهده شد. برای مس، کروم و روی این مشابهت به مراتب کمتر بود، در حالی که هیچ‌گونه تشابهی بین تصویر و نقشه برای عناصر سرب، کادمیوم و مولیبدنیم دیده نشد. مشابهت بیشتر برای عناصر آرسنیک، کبالت و نیکل را می‌توان به دلیل پوشش مناسب محدوده VNIR توسط تصویر سنیتینل دانست. عدم پوشش باندهای ۹۳۰، ۱۲۹۰ و ۲۳۴۰ نانومتر - که مهم‌ترین باندهای مرتبط با عناصر کادمیوم، سرب و مولیبدنیم هستند - توسط تصویر سنیتینل را نیز می‌توان دلیل اصلی نبود مشابهت در تصویر و نقشه عناصر مذکور دانست.



شکل ۴-۳۱- مقایسه تصویر طبقه‌بندی شده سنتینل ۲ و نقشه غلظت اندازه‌گیری شده عناصر الف: آرسنیک، ب: کروم، ج: کادمیوم، د: مس، ه: کبالت، و: نیکل، ز: سرب، ح: روی، ط: مولیبدنیم

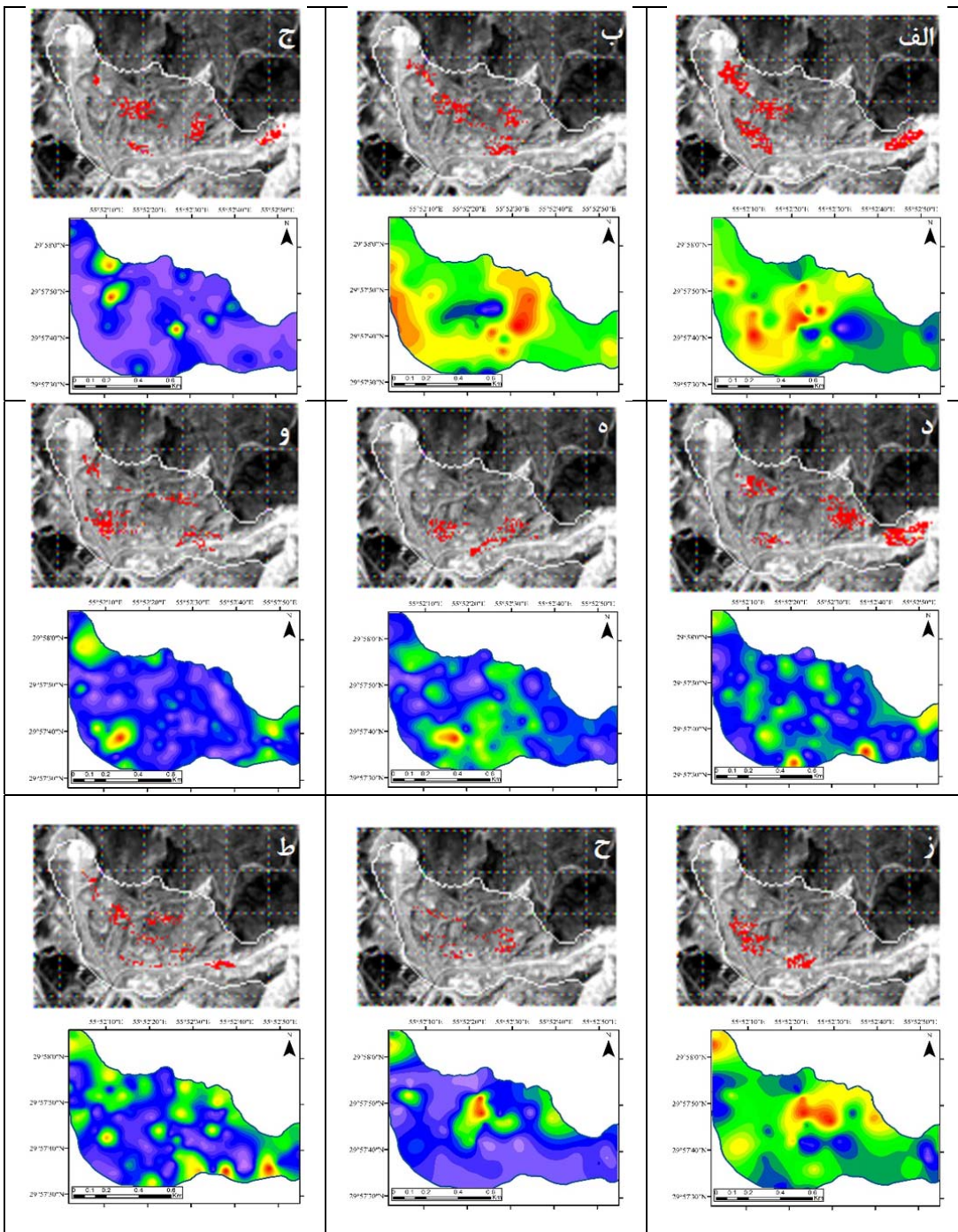
در شکل ۴-۳۲ طیف آزمایشگاهی یکی از نمونه‌ها، طیف بازنویسی شده آن به ۸ باند تصویر OLI و طیف پیکسل هم موقعیت با نمونه در همان تصویر OLI، جهت مقایسه آورده شده است.



شکل ۴-۳۲- طیف آزمایشگاهی کامل (a) و بازنویسی شده به ۸ باند OLI (b) یک نمونه خاک به همراه طیف پیکسل هم موقعیت با نمونه (c)

پس از اعمال مدل‌های رگرسیون خطی هر یک از عناصر به طیف پیکسل‌های تصویر OLI و طبقه‌بندی آن، نتایج در شکل ۴-۳۳ آورده شده است. طبق آنچه در شکل مشاهده می‌شود، تصویر مربوط به هیچ یک از عناصر مشابهت قابل قبولی با نقشه‌های غلظت اندازه‌گیری شده نداشت. نتیجه به دست آمده به دلیل قدرت تفکیک مکانی و طیفی پایین حسگر OLI چندان دور از ذهن نبود. هر چند در همین نتایج ضعیف حاصل، برخی روندهای مشابه بین تصاویر طبقه‌بندی شده و نقشه توزیع غلظت برای عناصر کبالت، نیکل و آرسنیک مشاهده گردید که دلیل آن را می‌توان در توان تفکیک طیفی بالاتر تصاویر OLI در محدوده طیف مرئی و فروسرخ نزدیک دانست.





شکل ۴-۳- مقایسه تصویر طبقه‌بندی شده OLI و نقشه غلظت اندازه‌گیری شده عناصر الف: آرسنیک، ب: کروم، ج: کادمیوم، د: مس، ه: کبالت، و: نیکل، ز: سرب، ح: روی، ط: مولیبدنیم

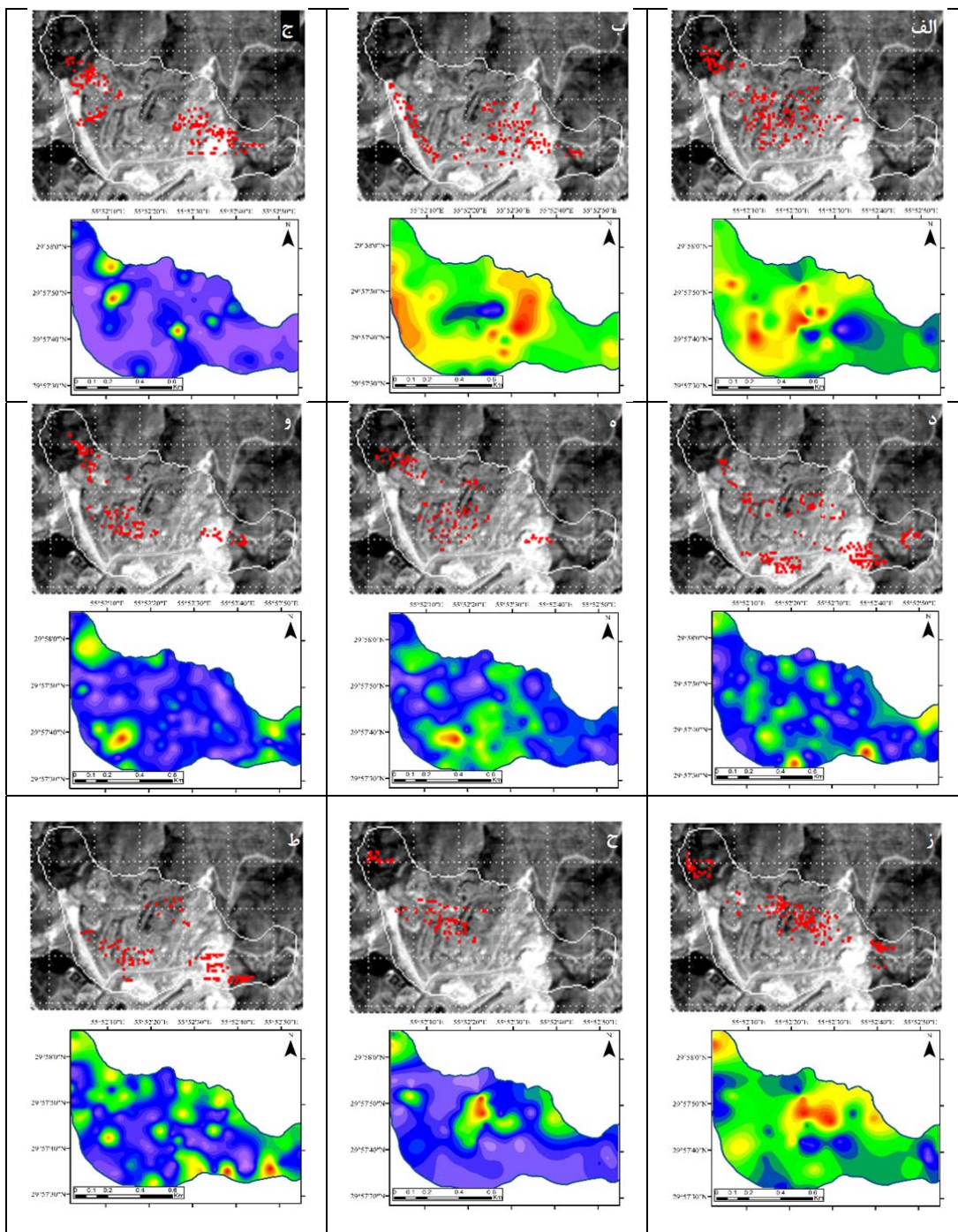
#### ۴-۳-۲-۵- هایپریون و ALI

همان‌طور که در فصل گذشته توضیح داده شد، با روش‌های ترکیبات محاسباتی (برووی) و موجک باند ۱۰ متر تصویر ALI با هایپریون ترکیب گردید تا تصویر فراطیفی با توان تفکیک مکانی بالاتر (۱۰ متر) به دست آید. طبق نتایج به دست آمده، تصویر حاصل از روش برووی کارایی بهتری نسبت به تصویر حاصل از روش موجک ارائه کرد. در ادامه به نتایج حاصل از اعمال مدل‌های رگرسیون خطی بر روی تصویر ترکیبی مزبور و طبقه‌بندی آن پرداخته می‌شود.

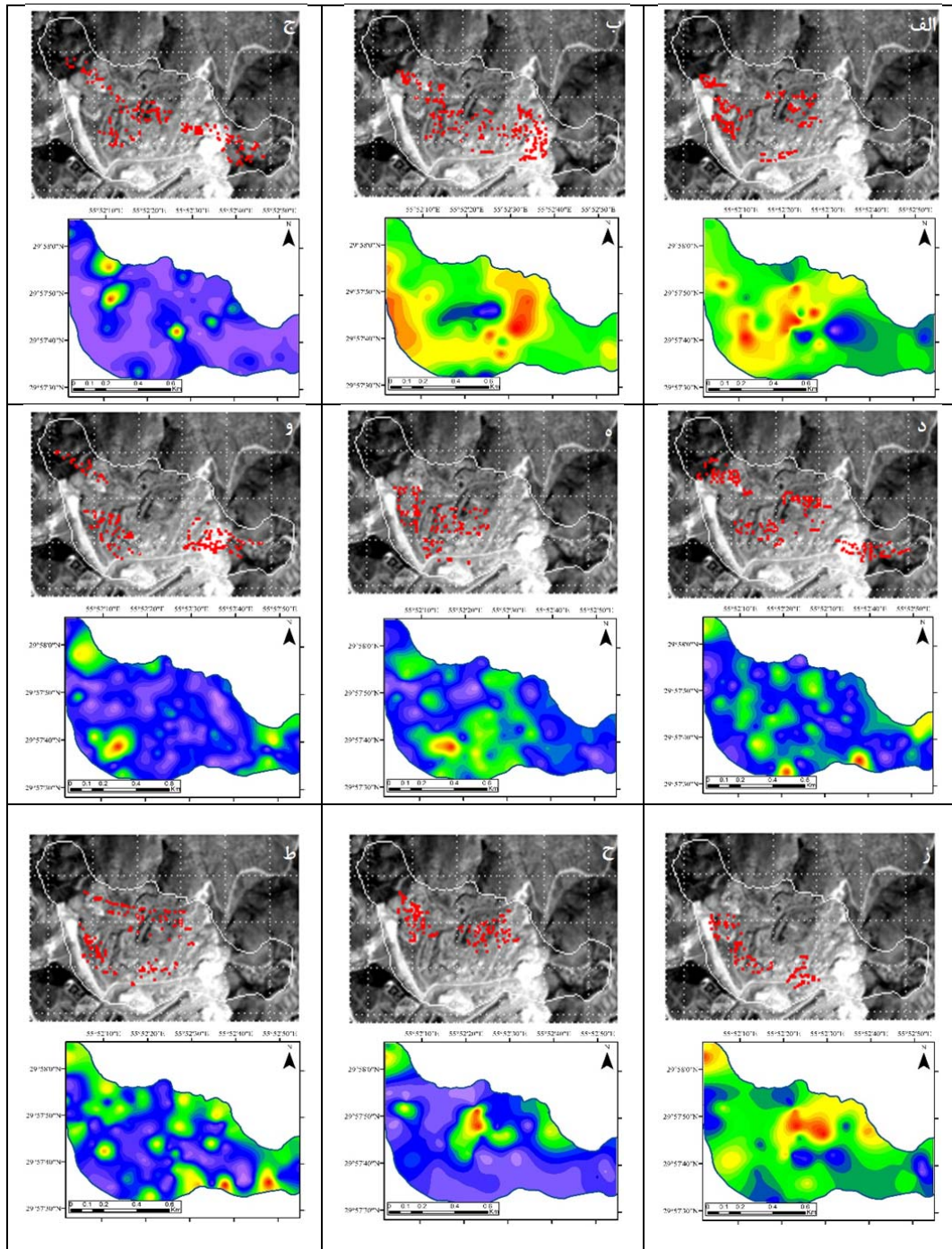
تصاویر طبقه‌بندی شده و نقشه‌های غلظت عناصر مختلف در شکل ۴-۳۴ مشاهده می‌شود. میزان مطابقت بین تصویر و نقشه برای بیشتر عناصر قابل قبول بود که علت آن را می‌توان قدرت تفکیک مکانی بهبود یافته تصویر در کنار توانایی تفکیک طیفی بالای آن دانست. بیشترین تطابق برای عناصر مس و سرب و روی حاصل گردید در حالی که تصاویر طبقه‌بندی شده عناصر کادمیوم و کبالت کمترین تشابه را با نقشه‌های پراکندگی غلظت داشتند.

#### ۴-۳-۲-۶- ALI و OLI

پس از ترکیب تصویر OLI و باند ۱۰ متر ALI، مدل‌های رگرسیون خطی به پیکسل‌های تصویر حاصل اعمال گردید. برای هر عنصر، تصویر طبقه‌بندی شده با نقشه توزیع اندازه‌گیری شده عناصر مقایسه شد (شکل ۴-۳۵). قابل ذکر است که تصویر حاصل از ترکیب به روش برووی نتایج بهتری نسبت به روش موجک ارائه نمود. نتایج به دست آمده حکایت از بهبود نسبی کارایی تصویر OLI پس از ترکیب با تصویر ALI داشت. این بهبود برای عناصر کبالت، نیکل و آرسنیک که بیشتر با طول موج‌های منطقه VNIR مرتبط هستند، محسوس‌تر از سایر عناصر بود. اما به طور کلی، میزان تشابه تصاویر مربوط به هیچ‌کدام از عناصر با نقشه‌ها رضایت‌بخش نبود.



شکل ۴-۳۴- مقایسه تصویر ترکیبی طبقه‌بندی شده هایپر یون و ALI و نقشه غلظت اندازه‌گیری شده عناصر الف: آرسنیک، ب: کروم، ج: کادمیوم، د: مس، ه: کبالت، و: نیکل، ز: سرب، ح: روی، ط: مولیبدیم



شکل ۴-۳۵- مقایسه تصویر ترکیبی طبقه‌بندی شده OLI و ALI و نقشه غلظت اندازه‌گیری شده عناصر الف: آرسنیک، ب: کروم، ج: کادمیوم، د: مس، ه: کبالت، و: نیکل، ز: سرب، ح: روی، ط: مولیبدنیم

### ۴-۳-۳- بررسی کلی نتایج سنجش از دور

پس از اعمال مدل‌های خطی مربوط به هر عنصر به طیف پیکسل‌های تصاویر مختلف، مقایسه بین غلظت‌های پیش‌بینی شده و واقعی در قالب معیارهای  $R^2$  و RMSE در جدول ۴-۵۰ آمده است.

جدول ۴-۵۰- نتایج حاصل از پیش‌بینی غلظت عناصر سمی با کمک طیف تصاویر

عنصر	معیار	استر	هایپریون	سنتینل ۲	OLI	هایپریون و ALI	OLI و ALI
آرسنیک	$R^2$	۰/۲۴	۰/۵۲	۰/۵۱	۰/۳۸	۰/۵۴	۰/۴۴
	RMSE	۷۲/۸۱	۳۶/۶۰	۳۸/۶۵	۴۷/۷۸	۳۲/۴۵	۴۰/۲۳
کروم	$R^2$	۰/۳۵	۰/۶۸	۰/۳۰	۰/۲۷	۰/۷۱	۰/۲۸
	RMSE	۳۴/۵۱	۲۳/۶۱	۴۰/۵۸	۴۲/۶۳	۱۹/۴۹	۴۰/۳۳
مس	$R^2$	۰/۳۸	۰/۶۶	۰/۳۴	۰/۲۹	۰/۷۲	۰/۳۱
	RMSE	۳۰۴/۴۴	۲۶۴/۳۲	۳۳۰/۴۱	۳۴۴/۶۸	۲۳۱/۴۸	۳۴۱/۲۶
کادمیوم	$R^2$	۰/۲۰	۰/۴۴	۰/۴۷	۰/۴۲	۰/۴۸	۰/۴۹
	RMSE	۱۲/۵۳	۶/۲۹	۶/۰۴	۷/۱۱	۵/۷۲	۵/۱۸
کبالت	$R^2$	۰/۳۴	۰/۴۹	۰/۵۲	۰/۵۰	۰/۵۱	۰/۵۳
	RMSE	۱۷/۴۸	۱۳/۵۲	۸/۶۲	۹/۶۳	۹/۱۷	۸/۲۳
نیکل	$R^2$	۰/۳۲	۰/۵۵	۰/۵۳	۰/۴۹	۰/۶۱	۰/۵۴
	RMSE	۵۳/۶۵	۲۴/۳۹	۲۸/۳۹	۳۲/۹۸	۱۲/۸۷	۲۶/۶۱
سرب	$R^2$	۰/۲۸	۰/۶۳	۰/۲۳	۰/۲۴	۰/۶۸	۰/۲۴
	RMSE	۱۳۹/۳۲	۱۲۶/۴۳	۱۵۲/۸۳	۱۵۱/۰۲	۹۹/۱۵	۱۴۹/۶۲
روی	$R^2$	۰/۳۰	۰/۵۳	۰/۳۳	۰/۲۱	۰/۵۶	۰/۲۲
	RMSE	۲۴۹/۶۱	۲۳۵/۷۳	۲۴۶/۴۱	۳۶۳/۸۸	۲۳۱/۶۸	۳۵۹/۱۱
مولیبدنیم	$R^2$	۰/۳۴	۰/۴۹	۰/۲۹	۰/۲۵	۰/۵۷	۰/۲۸
	RMSE	۶۸/۰۵	۵۲/۷۸	۷۵/۳۹	۸۶/۳۵	۴۳/۳۱	۷۸/۱۹

طبق جدول، نتایج به دست آمده از تصاویر چند طیفی ضعیف‌تر از نتایج حاصل از تصاویر فراطیفی بود. با این حال، برای برخی عناصر، اختلاف بین نتایج دو نوع تصویر چندان قابل توجه نیست. بهترین نتایج پیش‌بینی عناصر، برای کروم، مس و سرب با اعمال مدل‌های رگرسیون به تصاویر فراطیفی (ساده و ترکیبی) به دست آمد. این در حالی است که ضعیف‌ترین عملکرد بر روی تصاویر فراطیفی، مربوط به مدل‌های رگرسیونی عناصر کادمیوم و کبالت بود. همچنین، برای همه عناصر، تصاویر

ترکیبی پیش‌بینی بهتری ارائه نمودند که دلیل اصلی آن را می‌توان در توان تفکیک مکانی بالاتر آن‌ها نسبت به تصاویر ساده دانست.

تصاویر چند طیفی سنتینل، OLI و ALI غلظت عناصر مرتبط با اکسی هیدروکسیدهای آهن را با دقت بیشتری از سایر عناصر پیش‌بینی کردند، به طوری که نتایج نسبتاً قابل قبولی برای پیش‌بینی غلظت عناصر کبالت، نیکل و آرسنیک با طیف تصاویر سنتینل، OLI و ترکیب OLI و ALI به دست آمد. از این رو، قدرت تفکیک طیفی و مکانی پایین را نمی‌توان تنها عامل نتایج ضعیف تصاویر چند طیفی دانست. مطالعات بیشتری باید برای تعیین عوامل محدود کننده یک پیش‌بینی مناسب توسط این تصاویر صورت پذیرد.

#### ۴-۴- جمع‌بندی

در فصل چهارم ضمن ارائه نتایج حاصل از بخش‌های ژئوشیمی، طیف‌سنجی و سنجش از دور، به بحث پیرامون آن‌ها پرداخته شد. در بخش ژئوشیمی، ترکیب کانی‌شناسی نمونه‌های خاک به همراه جدول آمار توصیفی غلظت عناصر سمی موجود در آن‌ها در قالب دو جدول مجزا ارائه گردید. طبق نتایج حاصل، نمونه‌ها از کانی‌های اولیه، کانی‌های رسی و کانی‌های ثانویه و تبخیری تشکیل شده بودند. غلظت عناصر موجود در نمونه‌ها نیز بسیار بالاتر از مقدار متوسط آن‌ها در پوسته قاره‌ای فوقانی بود. نتایج محاسبه شاخص‌های زیست محیطی عناصر سمی هم نشان داد که کادمیوم، مولیبدنیم، سرب، روی و مس دارای بیشترین شدت آلودگی در نمونه‌های گرفته شده هستند. همچنین عناصر Mo، Cu، Zn، Cd و Pb بیشترین میزان غنی‌شدگی و عناصر Ni و Cr کمترین میزان غنی‌شدگی را در محیط دمپ دارند. نتایج حاصل از شاخص‌های مذکور تأییدی بود بر این‌که دمپ باطله احتیاج به پایش مداوم و پیوسته میزان عناصر سمی و وضعیت ارتباطی آن‌ها با یکدیگر و محیط اطراف دارد. بررسی ارتباط ژئوشیمیایی عناصر با روش تحلیل همبستگی اطلاعات بیشتری از رفتارهای عمومی عناصر که در اکثر محیط‌های ژئو/هیدروشیمیایی وجود دارد ارائه نکرد و از این رو ارائه روشی جدید

برای ارزیابی وضعیت ارتباطی عناصر با یکدیگر و اجزای دارای خصوصیات طیفی تشکیل دهنده خاک به منظور تعیین مکانیزم پیش‌بینی غلظت عناصر سمی نیازی مبرم بود.

در بخش طیف‌سنجی، پس از ارائه نمودار انعکاس طیفی چند نمونه شاخص، پیش‌پردازش‌های انجام شده به همراه نتایج حاصل تشریح گردید. پس از انجام PCA بر روی طیف خام، ۵ نمونه خاک که خارج از بیضوی سطح اطمینان ۹۵ درصد قرار گرفتند به عنوان داده‌های پرت تلقی گردیده و از ادامه آنالیزها حذف شدند. در ادامه حدود ابتدایی و انتهایی طیف‌ها (محدوده‌های ۳۹۹nm تا ۳۵۰nm و ۲۴۵۱ تا ۲۵۰۰nm) حذف و سپس طیف انعکاسی باقیمانده به طیف جذبی تبدیل گردید. ۱۱۵ طیف جذبی حاصل توسط روش‌های هموارسازی ساویتزکی گولای، تبدیل مشتق اول و تبدیل مشتق دوم پیش‌پردازش و طیف نمونه‌ها به فواصل ۱۰nm بازنویسی شدند تا تعداد ۲۰۵ متغیر برای هر نمونه حاصل گردد. در ادامه نتایج بررسی مکانیزم و گونه‌پذیری، مدل‌سازی و تهیه نقشه‌های توزیع فضایی برای هر یک از عناصر به صورت مجزا ارائه گردید.

نتایج مکانیزم و گونه‌پذیری و مقایسه آن‌ها با نتایج حاصل از مطالعه یوسفی و همکاران، ۱۳۹۳ - که با روش همبستگی بهبود یافته و همچنین روش پر هزینه و زمان‌بر استخراج ترتیبی به دست آمده بود- نشان داد که با استفاده از ابزار طیف‌سنجی می‌توان اجزای طیفی خاک را که عناصر سمی موجود در باطله‌های معدن با آن‌ها ارتباط دارند (اکسی/هیدروکسیدهای آهن و کانی‌های رسی)، به درستی مشخص کرد و به نوعی با تعیین برخی فازهای کنترل‌کننده، به گونه‌پذیری عناصر پی برد. همچنین مشخص شد که تخمین غلظت عناصر سمی از طریق ارتباط مذکور بین مشخصات طیفی اجزای خاک و عناصر سمی صورت می‌گیرد.

نتایج روش‌های رگرسیونی برای عناصر مختلف متفاوت بود. برای هر عنصر سه روش که بهترین تخمین از غلظت را داشتند انتخاب و نتایج هر یک بر روی داده‌های خام و پیش‌پردازش شده در قالب جداولی ارائه گردید. به طور کلی روش‌های رگرسیون غیرخطی در تخمین غلظت عناصر موفق‌تر از

روش‌های خطی بودند که این موضوع بیشتر به دلیل وجود ارتباط غیر خطی بین عناصر سمی و اجزای طیفی باطله‌ها در محیط ناهمگن دمپ بود. همچنین در میان روش‌های پیش‌پردازش طیفی، تبدیل مشتق اول بهترین کارایی را نسبت به روش مشتق دوم و طیف خام داشت.

برای هر عنصر، نقشه‌های توزیع فضایی مقادیر اندازه‌گیری شده و پیش‌بینی شده - با روش مدل‌سازی که بهترین نتایج پیش‌بینی را ارائه نمود- با یکدیگر مقایسه گردید. برای ترسیم نقشه‌ها، میانمایی از طریق روش زمین آماری کریجینگ معمولی انجام گرفت و پارامترهای حاصل در قالب جداولی برای هر یک از عناصر ارائه شد. مشابهت بین نقشه‌های پیش‌بینی و اندازه‌گیری همه عناصر به خصوص در نقاط با غلظت بالا قابل قبول بود.

در بخش سنجش از دور، ابتدا مشابهت بین طیف نمونه‌های زمینی و پیکسل‌های هم موقعیت با نمونه‌ها در تصاویر استر، OLI، سنتینل، هایپریون، هایپریون-ALI و ALI-OLI مورد بررسی قرار گرفت. طبق نتایج حاصل از روش SAM، در محدوده VNIR طیف پیکسل‌های تصاویر OLI و سنتینل شباهت بیشتری با طیف نمونه‌ها داشت، در حالی که در محدوده SWIR، تصاویر استر، هایپریون و ترکیب هایپریون و ALI مشابهت بیشتری با طیف‌های آزمایشگاهی نشان دادند. در ادامه تفاوت آماری بین مهم‌ترین باندهایی که مدل‌های رگرسیونی خطی را می‌سازند در طیف نمونه‌ها و پیکسل‌ها با روش آنووا یک طرفه مورد بررسی قرار گرفت و باندهایی که تفاوت معناداری در دو مجموعه داده نداشتند مشخص گردید. پس از اعمال مدل‌های رگرسیونی خطی به طیف تصاویر، نقشه‌های طبقه‌بندی با روش تابع برازش دودویی برای نمایش پیکسل‌های با غلظت بالای هر عنصر به دست آمد. مقایسه نقشه‌های غلظت واقعی و تصاویر طبقه‌بندی شده حکایت از طبقه‌بندی مناسب اکثر عناصر توسط تصاویر فراطیفی هایپریون و هایپریون-ALI داشت. تصاویر چند طیفی OLI و سنتینل نیز پراکندگی غلظت‌های بالای عناصر مرتبط با اکسی هیدروکسیدهای آهن را با دقت بیشتری از سایر عناصر پیش‌بینی کردند. با این حال، نتایج آن‌ها از لحاظ دقت فضایی چندان رضایت‌بخش نبود. هیچ‌کدام از الگوهای پراکندگی به دست آمده از تصویر استر، به دلیل قدیمی بودن



آن و عدم تطابق طیفی با نمونه‌ها به دلیل اختلاف زمانی، قابل قبول نبود. به طور کلی، اگر مدل‌های طیفی به دست آمده مناسب بوده و نیز مطابقت خوبی بین زمان نمونه‌برداری و اخذ تصاویر چند طیفی وجود داشته باشد، به کمک آن‌ها می‌توان تا حدودی به توزیع فضایی غلظت عناصر پی برد.



فصل پنجم

---

# نتیجه‌گیری و پیشنهادها

## ۵-۱- نتایج

هدف کلی این مطالعه بررسی قابلیت روش‌های طیف‌سنجی مرئی و فرو سرخ نزدیک و طول موج کوتاه در پیش‌بینی غلظت و توزیع فضایی عناصر سمی موجود در محیط ناهمگن یکی از دمپ‌های باطله معدن مس سرچشمه کرمان بود. به منظور نیل به هدف مورد نظر، مکانیزم پیش‌بینی از طریق بررسی ارتباط عناصر سمی موجود در محیط دمپ با یکدیگر و با برخی اجزای تشکیل دهنده باطله‌ها که دارای ویژگی‌های طیفی هستند - از قبیل اکسی/ هیدروکسیدهای آهن و کانی‌های رسی - مورد مطالعه قرار گرفت. در انتها، قابلیت اعمال نتایج و مدل‌های طیف‌سنجی به تصاویر ماهواره‌ای و ایجاد نقشه‌های توزیع عناصر با کمک سنجش از دور بررسی گردید. در ادامه نتایج کلی پژوهش به تفکیک مراحل اصلی سه گانه ارائه می‌گردد.

### ۵-۱-۱- نتایج بخش ژئوشیمی

با توجه به دامنه تغییرات زیاد و چولگی بالاتر از ۱ غلظت عناصر، جامعه آماری نسبت به متغیرهای آن (عناصر سمی) ناهمگن بود. نمودارهای هیستوگرام فراوانی و توزیع احتمال (P-P plots) نیز نشان از پیروی تمام عناصر از توزیع آماری لاگ نرمال داشت.

۱- میانگین pH خمیری نمونه‌ها (۴/۷۵)، نشان از محیط اسیدی دمپ باطله مورد مطالعه داشت.

۲- ترکیب کانی‌شناسی نمونه‌های خاک دمپ باطله از طریق آنالیز پراش اشعه X تعیین و در قالب

کانی‌های اولیه، رسی و ثانویه دسته‌بندی گردید. تنوع کانی‌شناسی نمونه‌ها به دلیل شرایط اقلیمی منطقه سرچشمه و حضور طیف وسیعی از منابع آلوده کننده بود. همچنین برخی از کانی‌ها جزء کانی‌های کمیاب و مختص مناطق کانه‌زایی سولفیدی به شمار می‌رفت.

۳- طبق بررسی شاخص‌های زیست‌محیطی عناصر سمی، آلودگی برخی عناصر به خصوص

کادمیوم، مولیبدنیم، سرب، روی و مس در دمپ مورد مطالعه بالا بود.

۴- نتایج تحلیل همبستگی، همان رفتارهای عمومی عناصر در محیط‌های مختلف بود و اطلاعات جدیدی در مورد ارتباط دقیق آن‌ها با اجزای طیفی موجود در خاک به دست نیامد.

### ۵-۱-۲- نتایج بخش طیف‌سنجی

۵- نمودار مقادیر امتیازی دو مؤلفه اول حاصل از تحلیل مؤلفه‌های اصلی بر روی طیف خام نمونه‌ها رسم شد و پنج نمونه خاک که خارج از بیضوی سطح اطمینان ۹۵٪ بودند، به عنوان داده‌های پرت تلقی و از ادامه آنالیزها حذف گردیدند.

۶- طبق نتایج مکانیزم پیش‌بینی و گونه‌پذیری، عناصر مختلف به دو گروه کلی تقسیم شدند. گروه اول (شامل عناصر آرسنیک، کادمیوم، کبالت و نیکل) با ضرایب همبستگی قوی‌تر و بیشتر با باندهای طیفی مرتبط با مشخصه‌های طیفی اکسی/هیدروکسیدهای آهن و گروه دوم (شامل عناصر مس، کروم، مولیبدنیم، سرب و روی) که بالاترین همبستگی‌ها را با طول‌موج‌های مرتبط با کانی‌های رسی نشان دادند.

۷- مقایسه این تحقیق با یافته‌های یوسفی و همکاران (۱۳۹۳) حکایت از قابلیت روش طیف‌سنجی در تعیین بعضی از فازهای -دارای مشخصه طیفی- کنترل‌کننده عناصر سمی در محیط دمپ داشت.

۸- روش‌های مدل‌سازی مختلف استفاده شده در این رساله در دو گروه کلی روش‌های خطی و غیر خطی قرار گرفتند. در مجموع کارایی و دقت روش‌های غیرخطی با بیشترین رتبه‌های اول پیش‌بینی (۷ عدد) بالاتر از روش‌های خطی بود.

۹- در بین روش‌های خطی بهترین نتایج مربوط به SMLR و PLSR بود که هر کدام چهار مرتبه در میان بهترین روش‌های پیش‌بینی کننده غلظت عناصر قرار گرفتند. روش UR ضعیف‌ترین عملکرد را داشت و هیچ‌گاه جزء بهترین روش‌های پیش‌بینی غلظت عناصر نبود.

۱۰- روش شبکه‌های عصبی مصنوعی با عملکرد موفقیت آمیز خود در تخمین عناصر سرب و روی و کروم، موفق‌ترین مدل‌ها را بین روش‌های غیرخطی و همچنین کل روش‌ها ارائه کرد. پس از آن روش‌های SVMR و RF هر کدام با سه تخمین خوب، در زمره بهترین روش‌های غیر خطی قرار گرفتند. بدترین عملکرد هم مربوط به روش BRT با تنها یک پیش‌بینی موفق برای غلظت مولیبدنیم بود.

۱۱- بیشتر مدل‌های موفق در پیش‌بینی غلظت عناصر، بر روی داده‌های پیش‌پردازش شده با روش مشتق اول بود. هیچ یک از مدل‌های ساخته شده بر روی طیف خام، دقت پیش‌بینی قابل قبولی نداشتند.

۱۲- میانبایی مقادیر اندازه‌گیری و پیش‌بینی شده با روش زمین آماری کریجینگ معمولی انجام گرفت و مقایسه نقشه‌های توزیع به دست آمده حکایت از مشابهت بالای نتایج حاصل از پیش‌بینی و اندازه‌گیری برای اکثر عناصر داشت.

### ۵-۱-۳- نتایج بخش سنجش از دور

۱۳- نتایج روش SAM - که به منظور تعیین میزان شباهت بین طیف نمونه‌های آزمایشگاهی و طیف پیکسل‌های هم موقعیت با نمونه‌ها در تصویر انجام گرفت- حکایت از شباهت بیشتر طیف پیکسل‌های تصاویر چند طیفی سنتینل ۲، OLI و ترکیب OLI و ALI با طیف نمونه‌ها در محدوده VNIR داشت. همچنین طیف پیکسل‌های تصاویر استر، هایپریون و ترکیب هایپریون و ALI در محدوده SWIR مشابهت بیشتری با طیف‌های آزمایشگاهی نشان داد.

۱۴- مقایسه آماری -با روش آنووا یک طرفه- که بین طیف آزمایشگاهی نمونه‌های زمینی و طیف پیکسل‌های هم موقعیت با آن‌ها در میزان انعکاس باندهای منتخب انجام گرفت، مؤثرترین طول موج‌ها را برای استفاده در مدل‌های خطی جهت پیش‌بینی غلظت عناصر سمی تعیین نمود. بر این

اساس باند  $560\text{ nm}$  با مشابهت معنی‌دار بین طیف نمونه‌ها و چهار تصویر و  $880$  و  $2160$  نانومتر با سه مورد مشابهت معنی‌دار، مؤثرترین باندها شناخته شدند.

۱۵- اعمال مدل‌های رگرسیون خطی هر یک از عناصر به طیف پیکسل‌های تصاویر مختلف، نتایج متفاوتی در بر داشت. مشابهت بین تصاویر طبقه‌بندی شده استر و نقشه‌های توزیع غلظت برای عناصر گروه دوم که مرتبط با کانی‌های رسی هستند، بیشتر بود.

۱۶- مشابهت بین نقشه‌های غلظت اندازه‌گیری شده و تصویر طبقه‌بندی شده هایپریون برای عناصر آرسنیک، سرب، روی، مس و کروم نسبتاً قابل قبول بود.

۱۷- برای سنتینل ۲، بیشترین مشابهت بین تصویر طبقه‌بندی شده و نقشه توزیع پراکندگی عناصر آرسنیک، کبالت و نیکل مشاهده گردید. این تشابه، برای مس، کروم و روی به مراتب کمتر بود.

۱۸- در تصویر OLI طبقه‌بندی شده، برخی روندهای مشابه برای عناصر کبالت، نیکل و آرسنیک با نقشه‌های پراکندگی‌شان دیده شد که دلیل آن را می‌توان در توان تفکیک طیفی بالاتر تصاویر OLI در VNIR دانست. با این حال، تشابه حاصل برای هیچ‌کدام از عناصر در سطح قابل قبولی نبود.

۱۹- به علت قدرت تفکیک مکانی بهبود یافته تصویر ترکیبی هایپریون و ALI و توانایی تفکیک طیفی بالای آن، میزان مطابقت آن با نقشه برای بیشتر عناصر قابل قبول بود. این مطابقت برای عناصر مرتبط با محدوده SWIR، نمود بیشتری داشت به طوری که بهترین نتایج پیش‌بینی عناصر، برای کروم، مس و سرب با اعمال مدل‌های رگرسیون به تصویر فراطیفی ترکیبی به دست آمد.

۲۰- علی‌رغم فقدان مطابقت قانع‌کننده با نقشه‌ها، بهبود کارایی تصویر OLI پس از ترکیب با تصویر ALI، برای عناصر کبالت، نیکل و آرسنیک که بیشتر با طول موج‌های منطقه VNIR مرتبط هستند، محسوس‌تر از سایر عناصر بود.

۲۱- با وجود این‌که دقت تصاویر طبقه‌بندی شده چند طیفی کمتر از تصاویر فراطیفی بود، قدرت تفکیک طیفی و مکانی پایین را نمی‌توان تنها عامل نتایج ضعیف تصاویر مذکور دانست.

## ۵-۲- نوآوری تحقیق

مهمترین هدف این رساله ایجاد ارتباط و توسعه مدل‌های رگرسیونی بین غلظت عناصر سمی و ویژگی‌های طیفی باطله‌های موجود در یکی از دمپ‌های معدن مس سرچشمه بود. طبق مرور نگارنده بر مطالعاتی که تاکنون منتشر شده، پیش‌بینی غلظت عناصر سمی با کمک طیف‌سنجی در مورد تعداد معدودی از عناصر سمی، و در جاهای عمدتاً همگن همچون زمین‌های کشاورزی، رسوبات رودخانه‌ای و دلتاها، مناطق نیمه شهری، رسوبات دریاچه‌ای و ... انجام گرفته است. مناطق معدنی و تخمین طیفی آلودگی‌های موجود در آن‌ها کمتر مورد توجه پژوهشگران عرصه محیط زیست بوده است. این گپ مطالعاتی در مورد دمپ باطله معادن - به خصوص سولفیدی- بسیار بیشتر بوده، بنابراین نیاز به تحقیقات جامع و کامل در این زمینه در جوامع معدنی همواره حس می‌شود. وضعیت پژوهش‌های صورت گرفته در این باب در ایران بسیار وخیم‌تر بوده، به طوری که تاکنون هیچگونه مطالعه‌ای با رویکرد زیست‌محیطی، بر روی خاک مناطق آلوده به عناصر سمی (معدنی یا غیر معدنی) در ایران انجام نشده است. با توجه به مطالب ذکر شده، مهم‌ترین نوآوری‌هایی که نگارنده در رساله حاضر به آن دست یافت عبارتند از:

۱- انجام موفقیت آمیز مطالعات طیفی بر روی نمونه‌های گرفته شده از دمپ باطله به شدت ناهمگن معدن سولفیدی و تعیین ارتباط عناصر سمی با یکدیگر و با اجزای دارای ویژگی‌های طیفی باطله‌ها

۲- تعیین ساز و کار پیش‌بینی طیفی غلظت عناصر سمی موجود در دمپ مورد مطالعه

۳- تعیین برخی فازهای کنترل کننده عناصر سمی در محیط دمپ باطله معدن با کمک طیف‌سنجی. هر چند همه فازهای کنترل کننده عناصر به دلیل فقدان خصوصیات طیفی قابل شناسایی با روش مورد اشاره نبودند.

۴- تعیین طول موج‌ها/متغیرهای طیفی مناسب و توسعه مدل‌های تحلیلی با استفاده از روش

رگرسیون خطی چندگانه برای پیش‌بینی غلظت برخی از عناصر سمی



۵- تعیین ارتباط بین اجزای دارای خواص طیفی خاک آلوده و غلظت عناصر سمی موجود در آن با استفاده از جدیدترین مدل‌های رگرسیونی

۶- پیش‌بینی غلظت عنصر مولیبدنیم از طریق طیف‌سنجی VNIR/SWIR برای نخستین بار

۷- ایجاد کتابخانه طیفی از نمونه‌های شاخص -از لحاظ غلظت عناصر سمی موجود در آن‌ها- به دست آمده از دمپ باطله مورد مطالعه برای کاربردهای آینده

۸- اعمال مدل‌های رگرسیون خطی چندگانه حاصل به تصاویر ترکیبی برای تولید نقشه توزیع غلظت عناصر سمی

### ۵-۳- پیشنهادهایی برای پژوهش‌های آینده

در این رساله به بررسی توزیع عناصر سمی موجود در دمپ باطله معدن مس سرچشمه با کمک روش‌های ژئوشیمی، طیف‌سنجی و سنجش از دور پرداخته شد. سعی نگارنده بر این بود که در بخش‌های ژئوشیمی و طیف‌سنجی آزمایشگاهی، تا حد امکان از بهترین شیوه‌ها برای جمع‌آوری، اندازه‌گیری، پیش‌پردازش و پردازش داده‌ها بهره گرفته شود. در بخش سنجش از دور نیز کوشش گردید از بهترین تصاویر موجود و جدیدترین شیوه‌های پردازش تصویر استفاده گردد. با همه این‌ها، به دلیل محدودیت در حجم و زمان و منابع موجود و همچنین با هدف عدم انحراف از موضوع اصلی پروژه، از انجام برخی ایده‌ها و روش‌های جدید -که هر یک می‌توانست موضوع یک کار تحقیقاتی جذاب باشد- صرف‌نظر گردید. از این رو بر آن شدیم تا موارد مورد نظر را در قالب پیشنهادهاتی جهت رفع مشکلات و بهبود کار و همچنین کمک به توسعه آن مطرح نماییم. بدیهی است خوانندگان محترم می‌توانند با مطالعه رساله به عنوان پیش زمینه، از موارد پیشنهادی مطرح شده برای پژوهش‌های پیش رو استفاده نمایند.

۱- در مقایسه با روش‌های پایش سنتی، طیف‌سنجی روشی مناسب برای نظارت پویا بر توزیع فضایی آلودگی عناصر سمی خاک در مقیاس بزرگتر و با هزینه کمتر است. با این حال، به منظور ایجاد مدل‌های قابل اطمینان و تولید نتایج دقیق‌تر پیش‌بینی، نمونه‌های بیشتری باید جمع‌آوری و تجزیه و تحلیل شوند.

۲- روش‌های پیش‌پردازش مختلفی تاکنون مورد استفاده قرار گرفته‌اند که هر یک مزایا و معایب خاص خود را دارند. انتخاب این روش‌ها تا حدودی به شرایط منطقه‌ای که مطالعه در آن انجام می‌شود وابسته است. مطالعه بر روی انواع روش‌های پیش‌پردازش و مقایسه نتایج حاصل از دیگر موضوعات جالب در راستای توسعه این پژوهش می‌باشد.

۳- با توجه به این‌که عناصر موجود در محیط دمپ باطله رفتارهای متفاوتی در pHهای مختلف از خود بروز می‌دهند، نمونه‌ها را می‌توان بر اساس مقدار pH دسته‌بندی نموده و سپس به ایجاد مدل‌های پیش‌بینی طیفی دقیق‌تر در هر دسته پرداخت. با این روش، دقت مطالعات مکانیزم و گونه‌پذیری عناصر نیز افزایش می‌یابد. شایان ذکر است، لازمه موفقیت این پیشنهاد، وجود تعداد کافی نمونه در هر دسته pH می‌باشد.

۴- استفاده از مشخصه‌های مرتبط با شکل هندسی طیف‌های به دست آمده از نمونه‌های خاک (از قبیل عمق، تقارن، مساحت و...) به عنوان عواملی که با تغییر غلظت عناصر سمی تغییر نموده و در ایجاد مدل‌های پیش‌بینی کننده غلظت کارایی دارند.

۵- علاوه بر اکسی/هیدروکسیدهای آهن و کانی‌های رسی، تأثیر سایر اجزای خاک که حاوی مشخصه‌های طیفی هستند (مانند مواد آلی، کربنات‌ها و ...) را نیز می‌توان مورد بررسی قرار داد و نقش آن‌ها را در مکانیزم پیش‌بینی و همچنین گونه‌پذیری عناصر سمی ارزیابی نمود.

۶- در آینده، تحقیقات اساسی در مورد این‌که چگونه عناصر سمی بر خواص طیفی خاک اثر می‌گذارند، ضروری است. از این رو می‌توان با افزایش تعداد نمونه‌ها، استفاده از طیف‌سنج‌هایی با

قدرت تفکیک طیفی بالاتر و همچنین کاربرد روش‌های بهبود طیفی پیشرفته مانند تجزیه موجک، به یافتن پاسخ پرسش مذکور سرعت بخشید.

۷- علیرغم موفقیت در شناسایی رس‌ها و اکسی/هیدروکسیدهای آهن به عنوان فازهای کنترل کننده برخی عناصر سمی، طیف‌سنجی VNIR/SWIR قادر به تشخیص دقیق فازهای کانی‌شناسی دخیل در گونه‌پذیری آن‌ها نبود. علاوه بر این، دیگر فازهای کنترل کننده عناصر سمی رفتار خاصی در محدوده VNIR/SWIR از خود بروز نمی‌دهند. از این رو، نیاز به بررسی سایر محدوده‌های طیفی (همچون مادون قرمز میانی<sup>۱</sup> MIR با بازه طیفی  $4000-400 \text{ cm}^{-1}$ ) به منظور شناسایی طیفی فازهای مذکور در مطالعات آتی احساس می‌شود.

۸- به منظور کاهش حجم عملیات، کاهش باندهای زاید و افزایش دقت مدل‌های پیش‌بینی کننده، باندهای مهم و مؤثر را می‌توان از روش‌های مناسب از قبیل الگوریتم ژنتیک، الگوریتم شبیه‌سازی تبرید<sup>۲</sup> (SA)، متغیرهای مهم تصویرسازی<sup>۳</sup> (VIP)، حذف متغیرهای بی‌ارزش، الگوریتم تصویرسازی پیوسته و سایر روش‌های انتخاب و یا استخراج ویژگی انتخاب نمود.

۹- در این مطالعه از برخی از پر کاربردترین روش‌های رگرسیونی برای ایجاد ارتباط بین متغیرهای مستقل و وابسته استفاده گردید که هر یک مزایا و معایب خاص خود را دارند. در مطالعات آینده می‌توان از سایر روش‌های رگرسیونی نیز استفاده نموده و کارایی آن‌ها در پیش‌بینی غلظت عناصر سمی را با مقایسه با سایر روش‌ها ارزیابی نمود.

۱۰- مدل‌های مبتنی بر طیف‌سنجی تاکنون تنها به عنوان مکمل‌هایی سودمند برای روش‌های شیمیایی تعیین غلظت عناصر مورد توجه قرار گرفته‌اند. از این رو، برای ارتقاء و استفاده از آن‌ها به عنوان جایگزین روش‌های سنتی پر هزینه، مطالعات بیشتری باید بر روی آن‌ها انجام شود.

---

<sup>1</sup> Mid infrared

<sup>2</sup> Simulated annealing

<sup>3</sup> Variable importance for projection

۱۱- در این تحقیق برای تعیین وزن‌ها و بایاس‌های شبکه‌های عصبی مصنوعی از الگوریتم‌های گرادینانی استفاده گردید که علاوه بر زمان بر بودن ممکن است سبب گیر افتادن پاسخ‌های شبکه در کمینه محلی گردند. برای غلبه بر این مشکلات می‌توان از الگوریتم‌های تکاملی و فرا ابتکاری همچون الگوریتم ژنتیک، بهینه‌سازی ازدحام ذرات<sup>۱</sup>، شبیه‌سازی تبرید، بهینه‌سازی کلونی مورچه‌ها<sup>۲</sup>، تکامل تفاضلی<sup>۳</sup>، کرم شب‌تاب<sup>۴</sup> و... برای تعیین وزن‌ها و بایاس‌های شبکه‌های عصبی استفاده کرد.

۱۲- امکان تعیین غلظت سایر عناصر موجود در باطله‌های دمپ معدن مس سرچشمه با روش‌های مورد استفاده در این رساله را نیز می‌توان در مطالعات آتی بررسی نمود.

۱۳- از روش‌های مورد استفاده در این پژوهش می‌توان در تعیین غلظت عناصر در محیط‌هایی غیر از خاک (همچون آب و درون بافت گیاهان) نیز بهره برد.

۱۴- در این مطالعه از تصویر هایپرپون و تعدادی تصویر چندطیفی با قدرت تفکیک مکانی متوسط به منظور اعمال مدل‌های پیش‌بینی کننده غلظت عناصر استفاده گردید. در مطالعات آینده می‌توان از تصاویر فراچند طیفی هوایی و ماهواره ای با قابلیت تفکیک مکانی بالا (مانند های‌مپ، EnMAP<sup>۵</sup>، ورلدویو<sup>۶</sup> و...) برای منظور فوق استفاده نمود. با این حال، استفاده از تصاویر فراطیفی با چالش‌های بسیاری مواجه است. نسبت سیگنال به نوفه پایین حسگرهای هوا و فضا برد، اثرات اتمسفری، اختلاط طیفی در پیکسل‌ها و تغییرات در الگوی فضایی رطوبت، زبری و سایر خصوصیات خاک از جمله آن‌هاست. از این رو، مطالعات بیشتر باید بر روی روش‌های پیش‌پردازش و انتخاب متغیر انجام شود تا توانایی پیش‌بینی مدل‌های حاصل از تصاویر فراطیفی بهبود یابد.

۱۵- در این تحقیق، از مدل‌های خطی به دست آمده با طیف آزمایشگاهی نمونه‌ها و اعمال آن‌ها به طیف پیکسل‌های تصاویر برای پیش‌بینی غلظت در بخش سنجش از دور استفاده گردید. در

<sup>1</sup> Particle Swarm Optimisation

<sup>2</sup> Ant Colony Optimisation

<sup>3</sup> Differential Evolution

<sup>4</sup> Firefly Algorithm

<sup>5</sup> EnMap

<sup>6</sup> Worldview

پژوهش‌های آتی می‌توان از طیف خود تصاویر در پیکسل‌های هم موقعیت با نقاط نمونه‌برداری برای توسعه مدل‌های رگرسیونی بهره برد.



فصل ششم

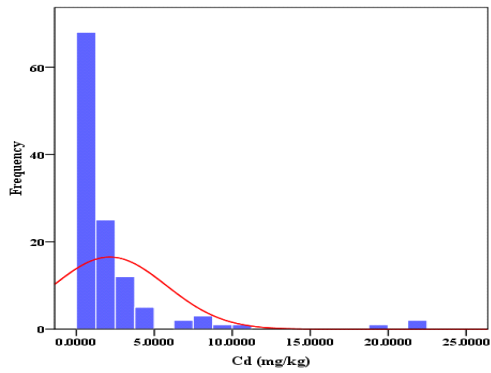
---

# پیوست‌ها

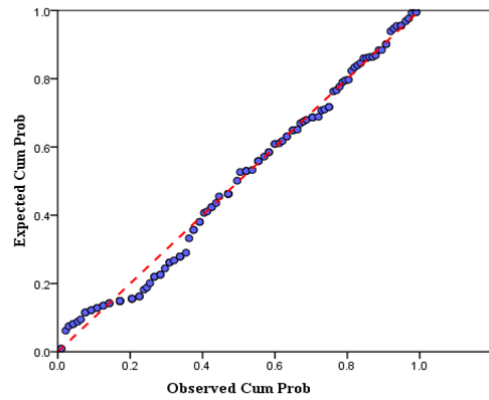
۶-۱- پیوست الف: نمودارهای هیستوگرام فراوانی و p-p پلات غلظت عناصر

سمی

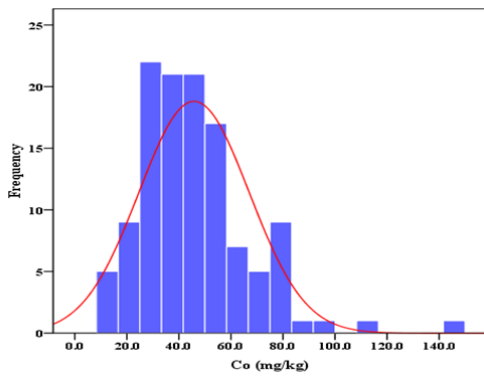
کادمیوم



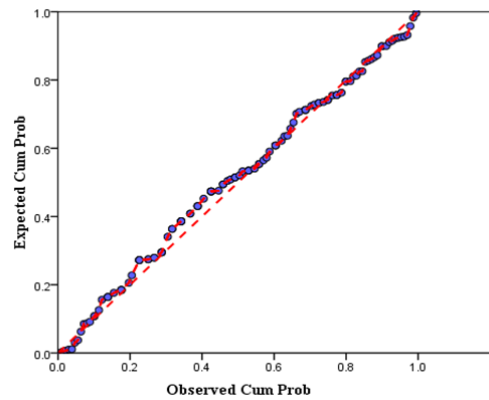
Lognormal P-P Plot of Cd



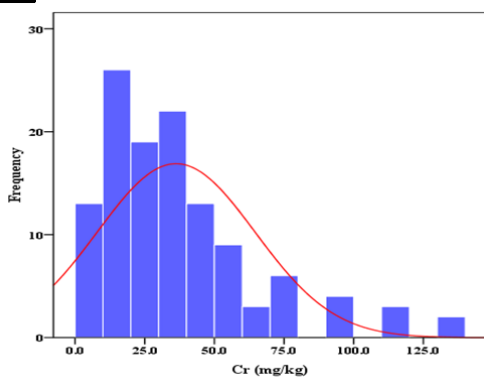
کبالت



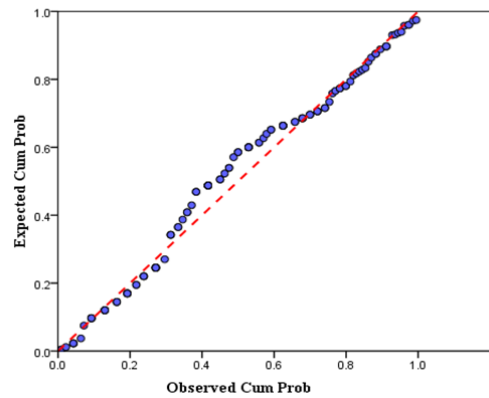
Lognormal P-P Plot of Co



کروم

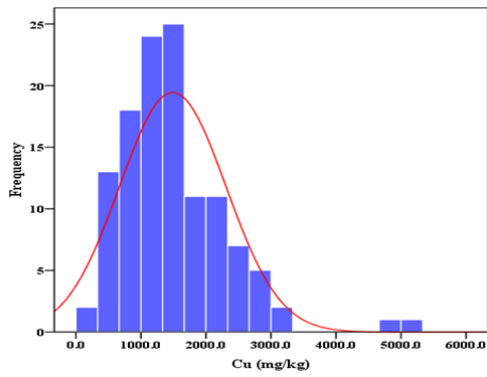


Lognormal P-P Plot of Cr

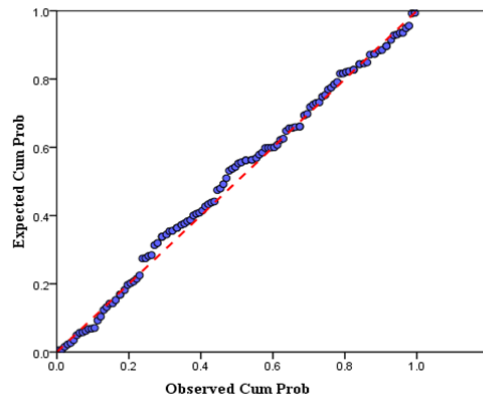




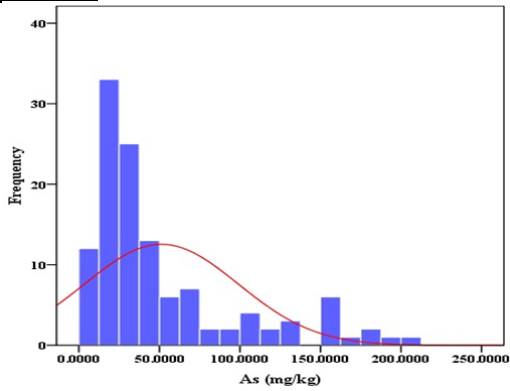
مس



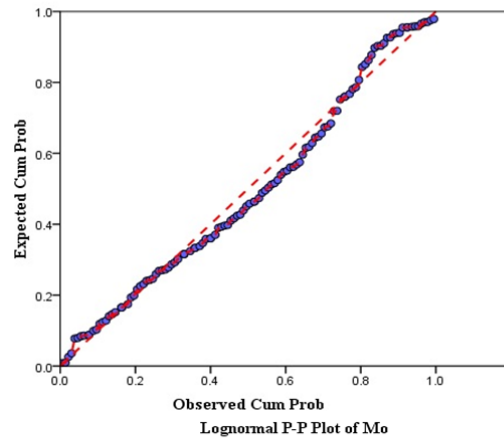
Lognormal P-P Plot of Cu



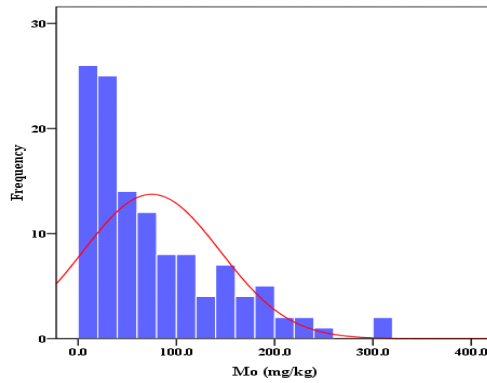
آرسنیک



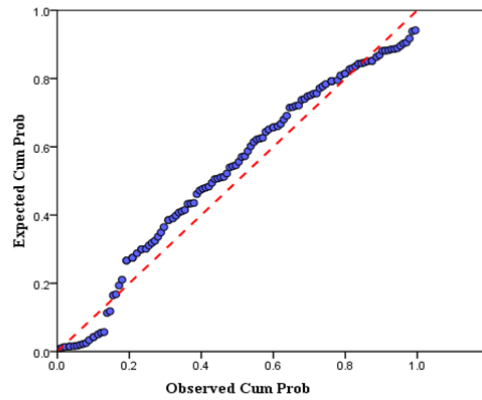
Lognormal P-P Plot of As



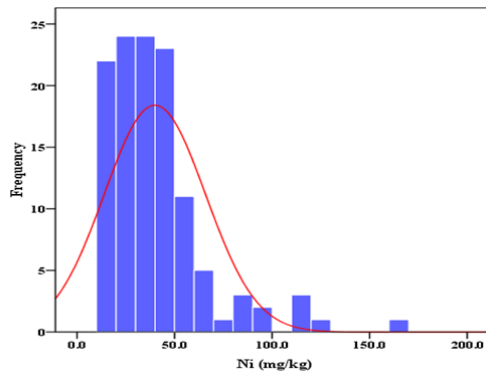
مولیبڈنیم



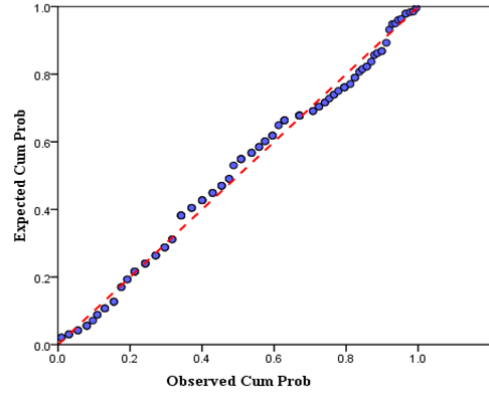
Lognormal P-P Plot of Mo



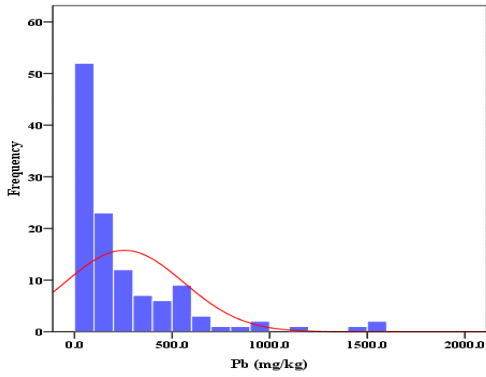
نیکل



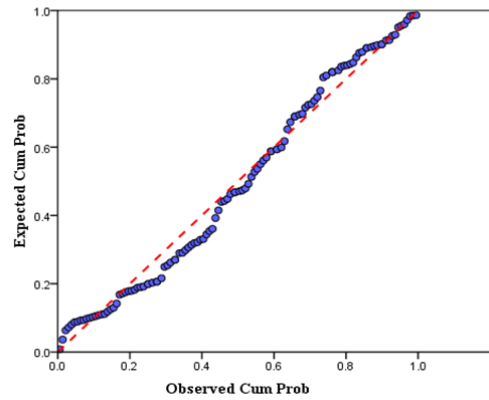
Lognormal P-P Plot of Ni



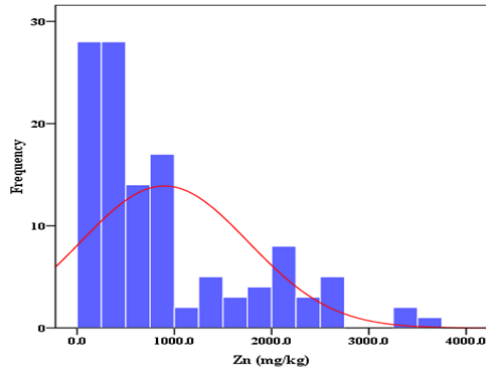
سرب



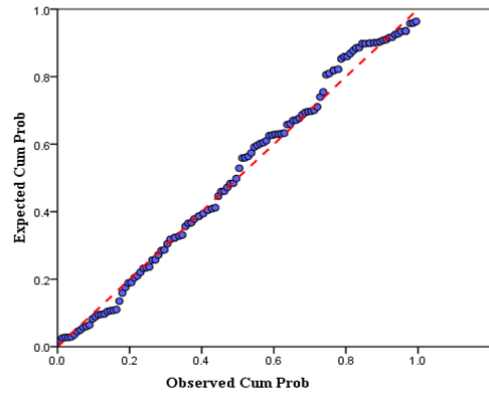
Lognormal P-P Plot of Pb



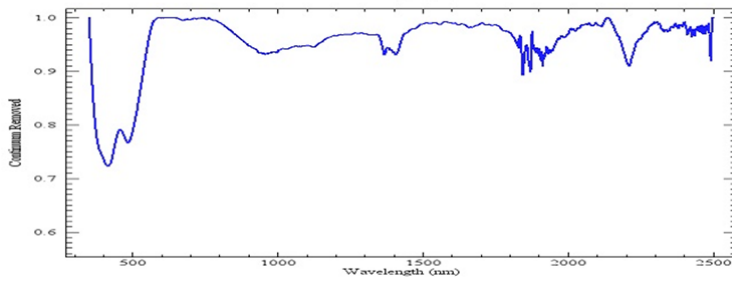
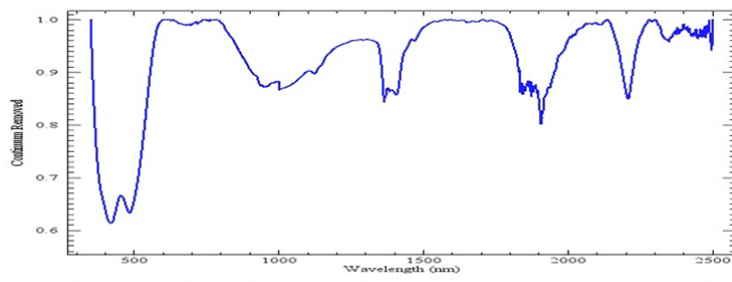
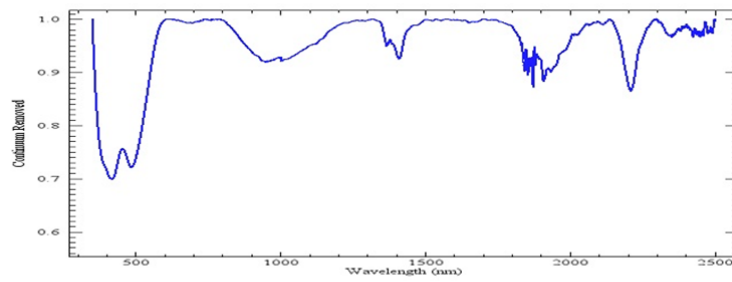
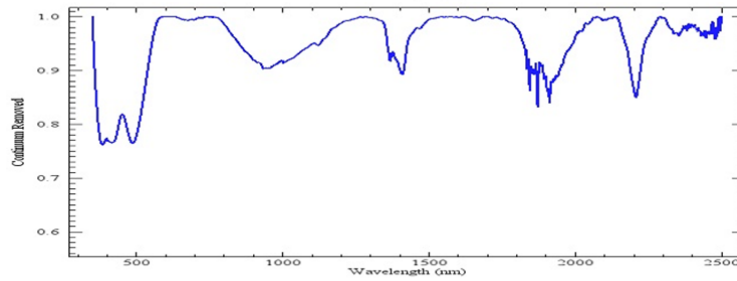
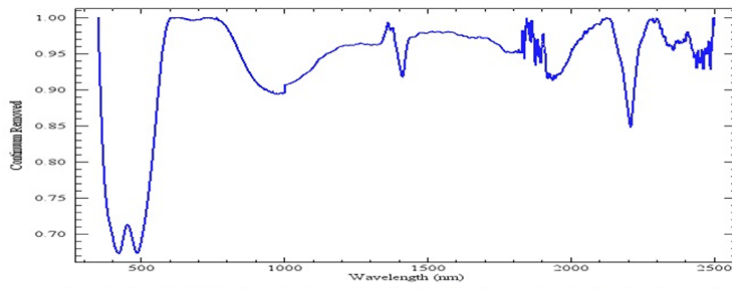
روی

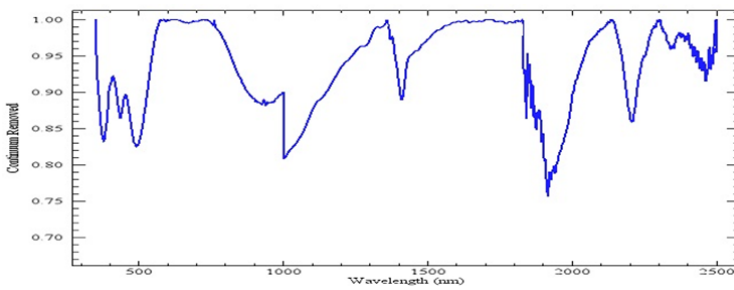
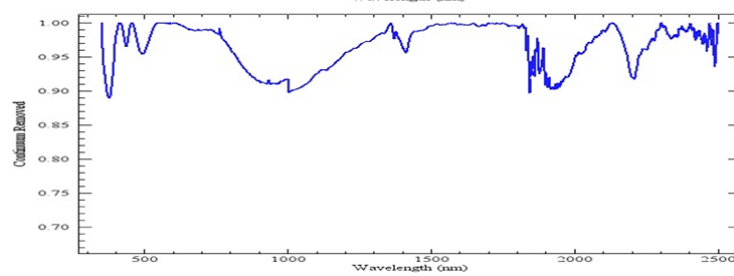
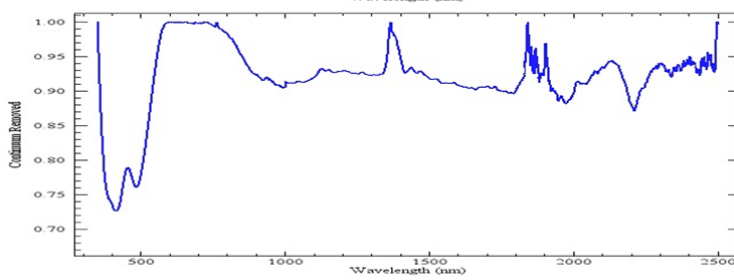
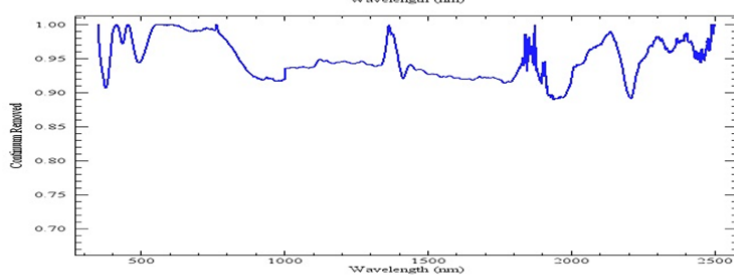
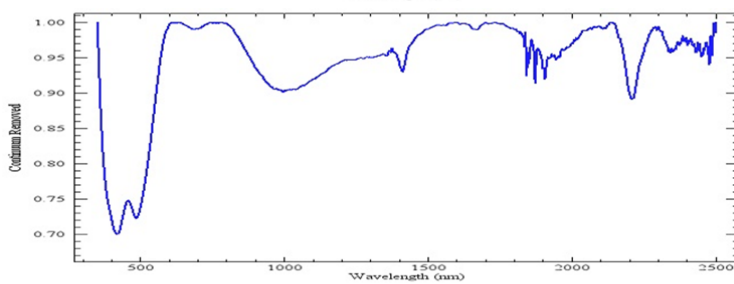
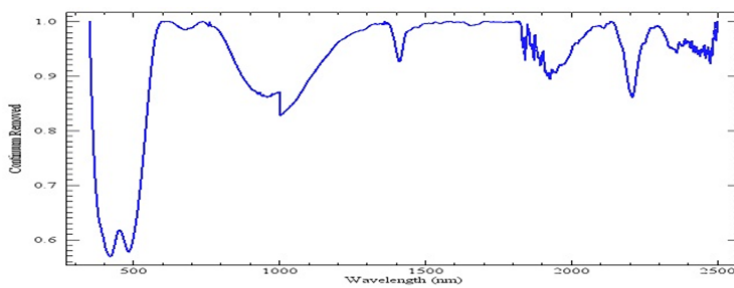


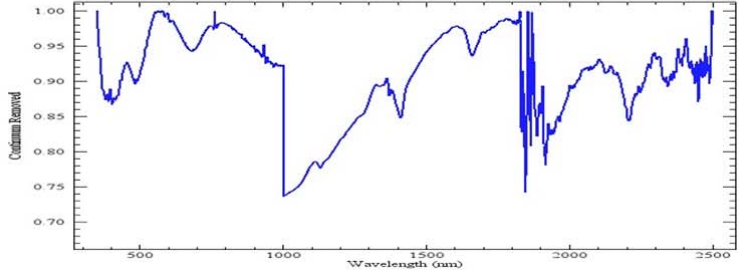
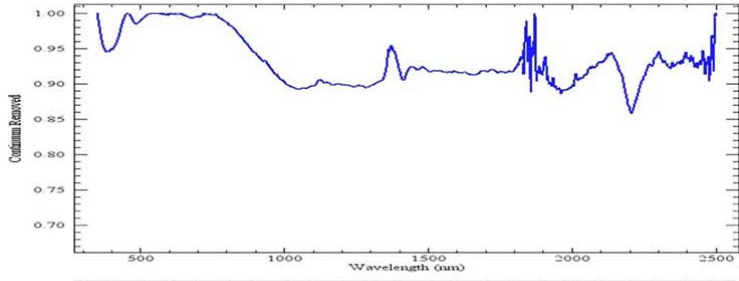
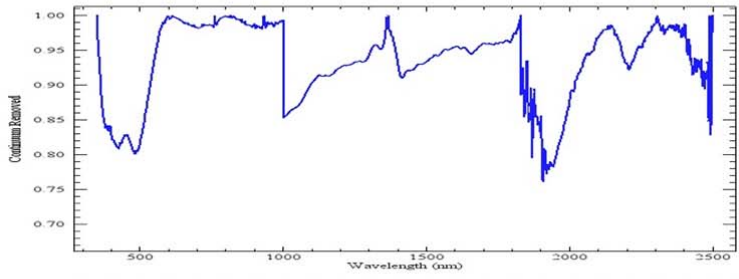
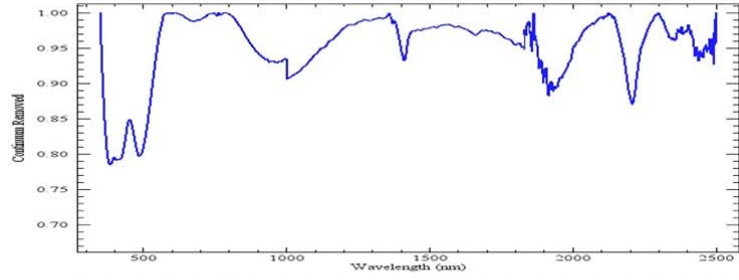
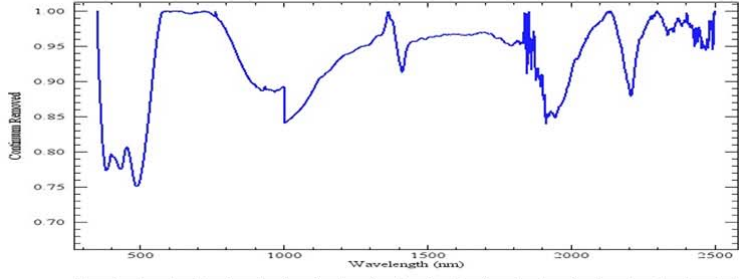
Lognormal P-P Plot of Zn

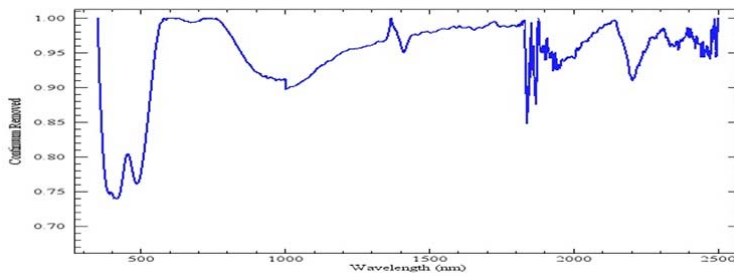
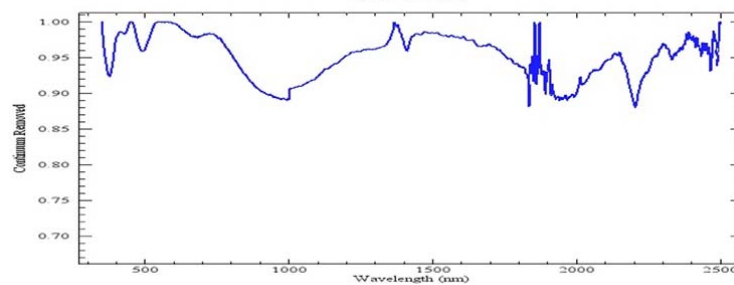
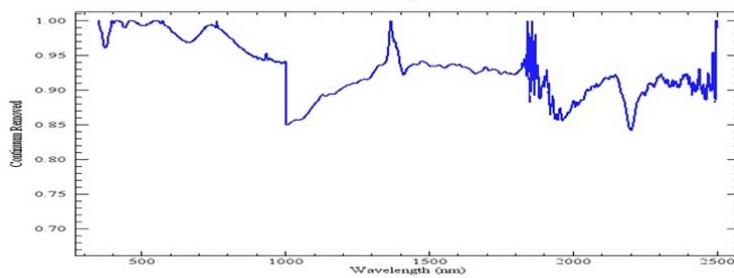
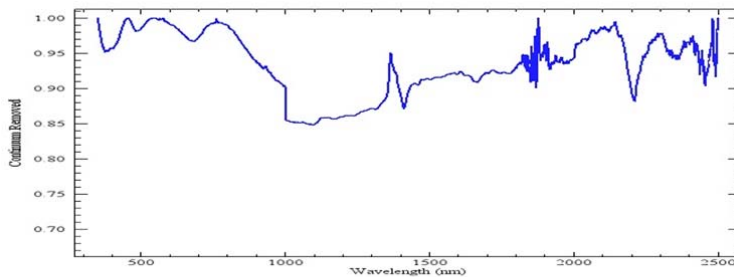


۲-۶- پیوست ب: عکس و طیف حذف پیوستار شده ۲۰ نمونه منتخب

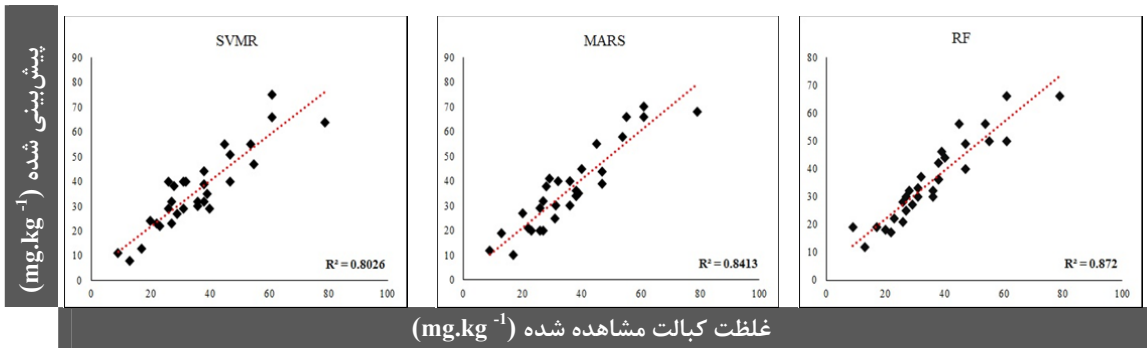
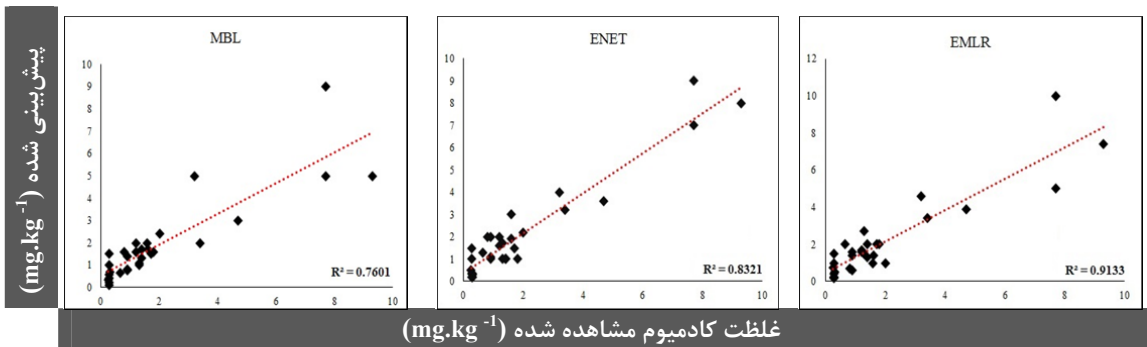
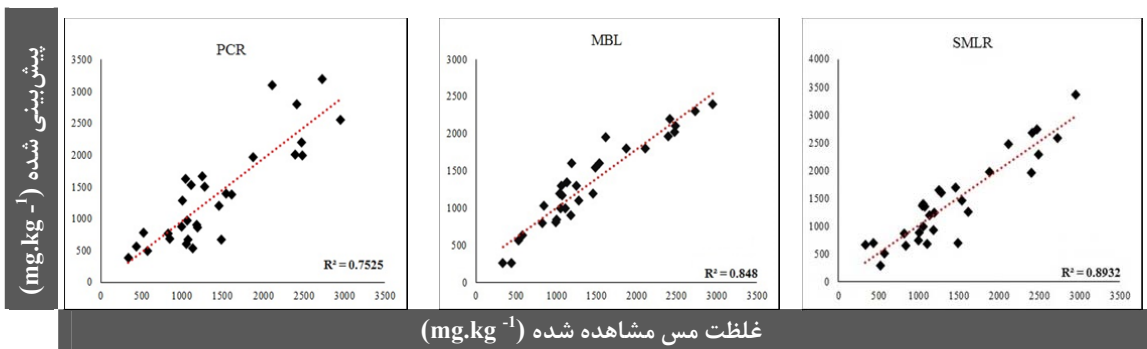
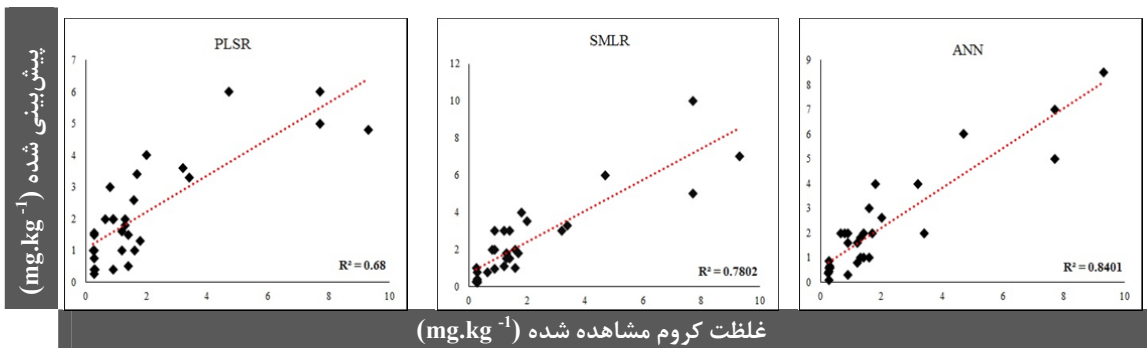


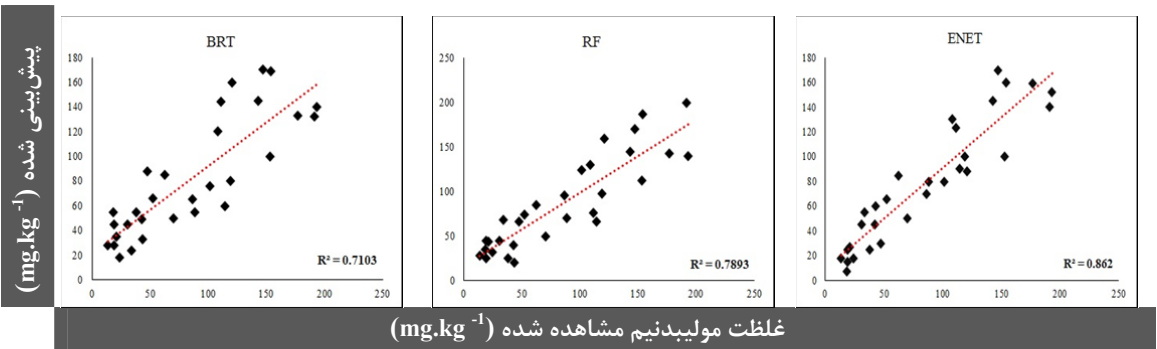
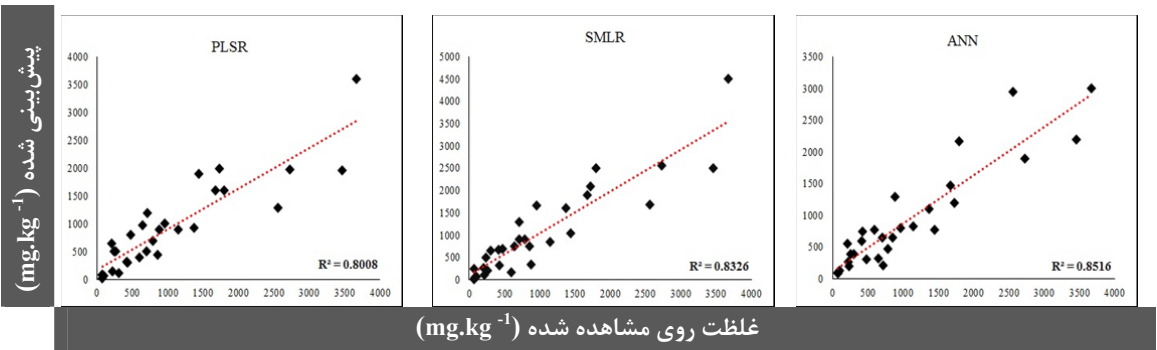
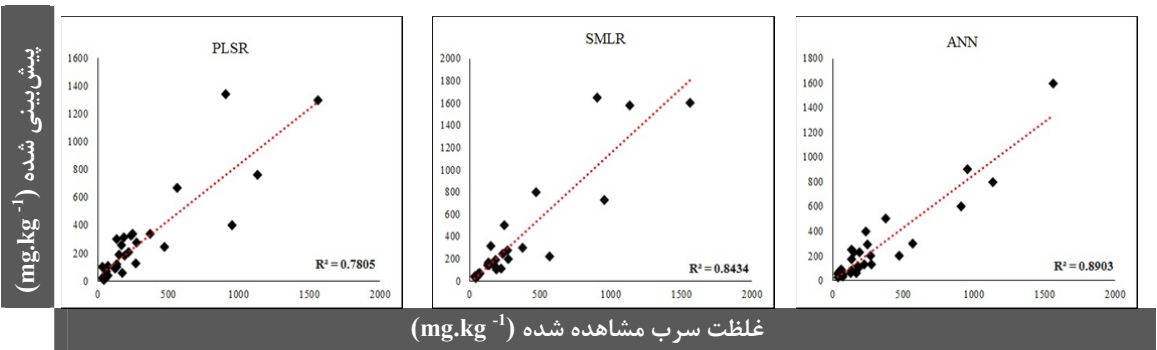
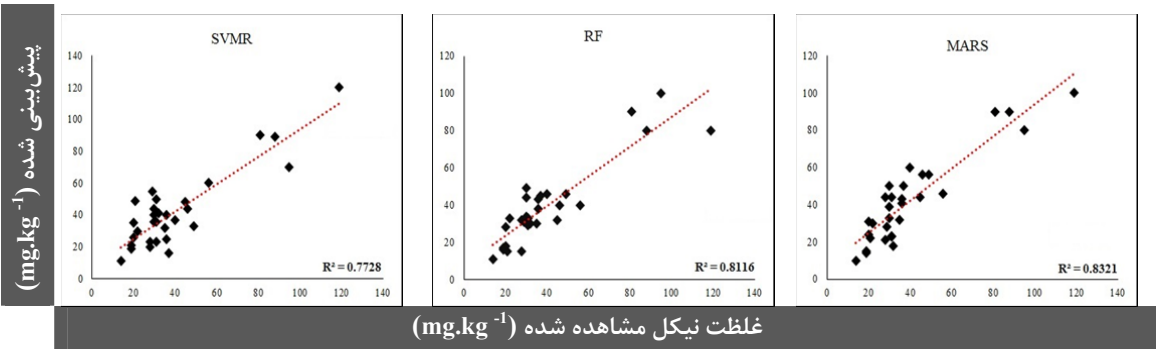






۳-۶- پیوست ج: نمودارهای پراکندگی نتایج پیش‌بینی غلظت عناصر مختلف







# منابع

## ۷-۱- منابع فارسی

- ابراهیمی ح. و حکیمی ح.، (۱۳۸۱)، طرح پژوهشی: "بررسی نشر SO<sub>2</sub> در سطح مجتمع و شهر مس سرچشمه"، امور تحقیق و توسعه، مجتمع مس سرچشمه.
- اسماعیل زاده ع.، (۱۳۷۹)، طرح پژوهشی: "شناسایی ضایعات صنعتی امور تغلیظ فاز ۲"، امور تحقیق و توسعه، مجتمع مس سرچشمه.
- اسماعیل زاده ع.، (۱۳۹۱)، طرح پژوهشی: "ارزیابی زیست محیطی سرباره‌های کارخانه ذوب مجتمع مس سرچشمه"، امور تحقیق و توسعه، مجتمع مس سرچشمه.
- اکبری ا و شکاری ع.، (۱۳۹۵)، "پردازش و استخراج اطلاعات از داده‌های ماهواره‌ای با استفاده از نرم افزار ENVI"، جلد اول، انتشارات ماهواره، تهران.
- اورندی س.، (۱۳۸۵)، پایان نامه کارشناسی ارشد: "تأثیر دمپ‌های باطله بر تولید زهاب اسیدی معدن مس سرچشمه"، دانشکده علوم، دانشگاه تربیت معلم تهران.
- دور اندیش م.، (۱۳۸۱)، پایان نامه کارشناسی ارشد: "نقش هوازدگی در تولید زهاب اسیدی در معادن فعال استان کرمان"، دانشکده مهندسی، دانشگاه شهید باهنر کرمان.
- دولتی ارده‌جانی ف، شفایی تنکابنی ض، میرحبیبی ع و بدیعی خ.، (۱۳۸۴)، "بیوتکنولوژی، ژئوسیمی زیست محیطی و مدیریت پساب‌ها"، جلد اول، پژوهشکده صنایع رنگ، تهران.
- حسنی پاک ع ا و شرف‌الدین م.، (۱۳۸۴)، "تحلیل داده‌های اکتشافی"، انتشارات دانشگاه تهران، تهران.
- خراسانی‌پور م.، (۱۳۸۶)، پایان نامه کارشناسی ارشد: "الگوی ژئوشیمیایی عناصر مسمومیت‌زای سنگین و اثرات زیست‌محیطی آن‌ها در محدوده شهرک و اطراف مجتمع مس سرچشمه"، گروه زمین‌شناسی، دانشکده علوم، دانشگاه شهید باهنر کرمان.

خراسانی پور م، (۱۳۹۰)، رساله دکتری: "تعیین گونه‌پذیری عناصر کمیاب در خاک و رسوبات اطراف مجتمع مس سرچشمه، رهیافتی بر پایش زیست محیطی"، بخش علوم زمین، دانشکده علوم، دانشگاه شیراز.

خسروی و، (۱۳۸۸)، پایان نامه کارشناسی ارشد: "بررسی عملیات جذب بیولوژیکی فلزات سنگین از پساب اسیدی معدن در عملیات بستر تثبیت و مدل‌سازی فرآیند"، دانشکده مهندسی معدن، نفت و ژئوفیزیک، دانشگاه صنعتی شاهرود.

شفیعی ب، (۱۳۷۹)، پایان نامه کارشناسی ارشد: "مطالعه رخداد، پراکندگی ژئوشیمیایی و مدل فلزایی طلا و نقره در کانسار مس پورفیری سرچشمه"، دانشکده مهندسی، دانشگاه شهید باهنر کرمان.

شیرآشیانی د، (۱۳۸۳)، طرح پژوهشی: "بررسی وضع موجود، محدودیت‌ها و امکانات شهر مس سرچشمه"، امور تحقیق و توسعه، مجتمع مس سرچشمه.

صالحی ر، (۱۳۸۳)، پایان نامه کارشناسی ارشد: "بررسی ژئوشیمیایی مناطق آلتزه در معدن مس سرچشمه و تأثیر معدن‌کاری در پراکنش و انحلال‌پذیری فلزات سنگین"، دانشکده علوم، دانشگاه اصفهان.

عباسلو ع، (۱۳۸۲)، طرح پژوهشی: "مدل‌سازی انتقال آلاینده‌ها در سد رسوبگیر"، امور تحقیق و توسعه، مجتمع مس سرچشمه.

عباس نژاد ا، (۱۳۹۱)، طرح پژوهشی: "تعیین روند تغییرات عناصر سنگین در سد باطله مجتمع مس سرچشمه به منظور ارائه راهکارهای زیست محیطی در مدیریت سد باطله"، امور تحقیق و توسعه، مجتمع مس سرچشمه.

علی‌زادگان ع، (۱۳۸۹)، پایان نامه کارشناسی ارشد: ”بررسی ویژگی‌های ژئوشیمیایی و کانی‌شناسی کپه‌های باطله با دیدگاه اقتصادی و زیست محیطی در معدن مس سرچشمه کرمان، منطقه ارومیه-دختر“، دانشکده زمین شناسی، پردیس علوم، دانشگاه تهران.

قطبی راوندی ع، (۱۳۸۶)، پایان نامه کارشناسی ارشد: ”بررسی مقدار فلزات سنگین در گیاهان اطراف ناحیه معدنی سرچشمه“، دانشکده علوم، دانشگاه اصفهان.

کمیزی ع، (۱۳۷۹)، پایان نامه کارشناسی ارشد: ”بررسی آلودگی آب رودخانه شور مجتمع مس سرچشمه کرمان“، دانشکده علوم، دانشگاه سیستان و بلوچستان.

نعمت پور م، (۱۳۸۶)، پایان نامه کارشناسی ارشد: ”تعیین نوع پیوند منشأ عناصر سنگین در رودخانه و خاک حوزه پایین دستی اراضی مجتمع مس سرچشمه“، دانشگاه آزاد اسلامی واحد علوم و تحقیقات.

یوسفی س، (۱۳۹۳)، رساله دکتری: ”ارائه روش جدید برای گونه‌پذیری و پهنه‌بندی ریسک آلودگی عناصر سمی در محیط GIS، مطالعه موردی: معدن مس سرچشمه“، دانشکده مهندسی معدن، نفت و ژئوفیزیک، دانشگاه صنعتی شاهرود.

## ۷-۲- منابع لاتین

- Abrams M. and Hook S. J. (1995) “Simulated aster data for geologic studies” **IEEE T Geosci Remote**. **33**, pp 692-699.
- Achary M. S., Satpathy K., Panigrahi S., Mohanty A., Padhi R., Biswas S., Prabhu R., Vijayalakshmi S. and Panigrahy R. (2016) “Concentration of heavy metals in the food chain components of the nearshore coastal waters of kalpakkam, south east coast of india” **Food Control**. **72**, pp 232-243.
- Ahmadian J., Haschke M., McDonald I., Regelous M., Ghorbani M. R., Emami M. H., Murata M. (2009) “High magmatic flux during alpine-himalayan collision: Constraints from the kal-e-kafi complex, central iran” **Geol Soc Am Bull**. **121**, pp 857-868.
- Alloway B. (2013), “**Heavy metals in soil: Trace metals and metalloids in soil and their bioavailability**”, Springer, UK. pp. 614.
- Aryafar A., Gholami R., Rooki R., Ardejani F. D. (2012) “Heavy metal pollution assessment using support vector machine in the shur river, sarcheshmeh copper mine, iran” **Environ Earth Sci**. **67**, pp 1191-1199.

- Asadi S., Moore F., Zarasvandi A. (2014) "Discriminating productive and barren porphyry copper deposits in the southeastern part of the central Iranian volcano-plutonic belt, Kerman region, Iran: A review" **Earth-Sci Rev.** **138**, pp 25-46.
- Atapour H. and Aftabi A. (2007) "The geochemistry of gossans associated with Sarcheshmeh porphyry copper deposit, Rafsanjan, Kerman, Iran: implications for exploration and the environment" **J Geochem Explor.** **93.1**, pp 47-65.
- Baird C. and Cann M. (2012) "**Environmental chemistry**", Macmillan Higher Education, pp. 736.
- Balasubramanian R. and Qian W. (2004) "Characterization and source identification of airborne trace metals in Singapore" **J Environ Monit.** **6**, pp 813-818.
- Barnes R., Dhanoa M. S. and Lister S. J. (1989) "Standard normal variate transformation and de-trending of near-infrared diffuse reflectance spectra" **Appl Spectrosc.** **43**, pp 772-777.
- Bellon-Maurel V., Fernandez-Ahumada E., Palagos B., Roger J. M., McBratney A. (2010) "Critical review of chemometric indicators commonly used for assessing the quality of the prediction of soil attributes by NIR spectroscopy" **TrAC, Trends Anal Chem.** **29**, pp 1073-1081.
- Beus A. A. and Grigorian S. V. (1977) "**Geochemical exploration methods for mineral deposits**", Applied Pub Ltd, pp. 287.
- Boomeri M., Nakashima K. and Lentz D. R. (2010) "The Sarcheshmeh porphyry copper deposit, Kerman, Iran: A mineralogical analysis of the igneous rocks and alteration zones including halogen element systematics related to Cu mineralization processes" **Ore Geol Rev.** **38**, pp 367-381.
- Breiman L. (2001) "Random forests" **Mach Learn.** **45**, pp. 5-32.
- Brown D. J. (2007) "Using a global VNIR soil-spectral library for local soil characterization and landscape modeling in a 2nd-order Uganda watershed" **Geoderma.** **140**, pp 444-453.
- Buzzi J., Riaza A., Garcia-Melendez E. and Holzwarth S. (2012) "Change detection in sediments of a river affected by acid mine drainage using airborne hyperspectral HyMap data (river Odiel, SW Spain)", 4th EARSeL Workshop on Remote Sensing and Geology, Mykonos, Greece.
- Camargo L. A., Marques J., Barrón V., Alleoni L. R. F., Barbosa R. S. and Pereira G. T. (2015) "Mapping of clay, iron oxide and adsorbed phosphate in Oxisols using diffuse reflectance spectroscopy" **Geoderma.** **251**, pp.124-132.
- Centeno J. A., Tseng C. H., Van der Voet G. B. and Finkelman R. B. (2007) "Global impacts of geogenic arsenic: A medical geology research case" **Ambio**, **36**, pp 78-81.
- Centner V., Massart D. L., de Noord O. E., de Jong S., Vandeginste B. M. and Sterna C. (1996) "Elimination of uninformative variables for multivariate calibration" **Anal Chem.** **68**, **21**, pp. 3851-3858.
- Chakraborty, S., Weindorf, D. C., Paul, S., Ghosh, B., Li, B., Ali, M. N. and Majumdar, K. (2015) "Diffuse reflectance spectroscopy for monitoring lead in landfill agricultural soils of India" **Geoderma Reg.** **5**, pp 77-85.

- Chakraborty S., Weindorf D. C., Zhu Y., Li B., Morgan C. L., Ge Y. and Galbraith J. (2012) "Assessing spatial variability of soil petroleum contamination using visible near-infrared diffuse reflectance spectroscopy" **J Environ Monit.** **14**, pp 2886-2892.
- Chakraborty, S., Weindorf, D. C., Deb, S., Li, B., Paul, S., Choudhury, A. and Ray, D. P. (2017) "Rapid assessment of regional soil arsenic pollution risk via diffuse reflectance spectroscopy" **Geoderma.** **289**, 72-81.
- Chang C. W., Laird D. A., Mausbach M. J. and Hurburgh C. R. (2001) "Near-infrared reflectance spectroscopy–principal components regression analyses of soil properties" **Soil Sci Soc Am J.** **65**, pp 480-490.
- Chen H., Pan T., Chen J. and Lu Q. (2011) "Waveband selection for nir spectroscopy analysis of soil organic matter based on sg smoothing and mwpls methods" **Chemometrics Intellig Lab Syst.** **107**, pp 139-146.
- Chen T., Chang Q., Clevers J. and Kooistra L. (2015) "Rapid identification of soil cadmium pollution risk at regional scale based on visible and near-infrared spectroscopy" **Environ Pollut.** **206**, pp 217-226.
- Chen T., Liu X., Li X., Zhao K., Zhang J., Xu J., Shi J. and Dahlgren R. A. (2009) "Heavy metal sources identification and sampling uncertainty analysis in a field-scale vegetable soil of hangzhou, china" **Environ Pollut.** **157**, pp 1003-1010.
- Choe E., Kim K. W., Bang S., Yoon I. H. and Lee K. Y. (2009) "Qualitative analysis and mapping of heavy metals in an abandoned au–ag mine area using nir spectroscopy" **Environ Geol.** **58**, pp 477-482.
- Choe E., van der Meer F., van Ruitenbeek F., van der Werff H., de Smeth B., Kim K.W. (2008) "Mapping of heavy metal pollution in stream sediments using combined geochemistry, field spectroscopy, and hyperspectral remote sensing: A case study of the rodalquilar mining area, se spain" **Remote Sens Environ.** **112**, pp 3222-3233.
- Clark, R. N., King, T. V., Klejwa, M., Swayze, G. A. and Vergo, N. (1990) "High spectral resolution reflectance spectroscopy of minerals" **J Geophys Res-Sol Ea.** **95**, B8, pp 12653-12680.
- Clark R., Vance J., Livo K. and Green R. (1998) "Mineral mapping with imaging spectroscopy: The ray mine, az."
- Clark, R.N. (1999) "Spectroscopy of rocks and minerals, and principles of spectroscopy" **Man remote sens.** **3**, pp.3-58.
- Clark R. N. and Roush T. L. (1984) "Reflectance spectroscopy: Quantitative analysis techniques for remote sensing applications" **J Geophys Res-Sol Ea.** **89**, pp 6329-6340.
- Clark R. N. and Swayze G. A. (1995) "Mapping minerals, amorphous materials, environmental materials, vegetation, water, ice and snow, and other materials" The usgs tricorder algorithm.
- Conforti M., Castrignanò A., Robustelli G., Scarciglia F., Stelluti M. and Buttafuoco G. (2015) "Laboratory-based vis–nir spectroscopy and partial least square regression with spatially correlated errors for predicting spatial variation of soil organic matter content" **Catena.** **124**, pp 60-67.
- Cooke D. R., Heithersay P. S., Wolfe R. and Calderon A. L. (1998) "Australian and western pacific porphyry cu-au deposits" **AGSO**, pp 97-104.
- da Silva Chagas C., de Carvalho Junior W., Bhering S. B. and Calderano Filho B. (2016) "Spatial prediction of soil surface texture in a semiarid region using random forest and multiple linear regressions" **Catena.** **139**, pp 232-240.

- Daelemans W. and Van den Bosch A. (2005) “**Memory-based language processing**”, Cambridge University Press, UK, pp. 205
- Debba, P., van Ruitenbeek, F. J. A., van der Meer, F. D., Carranza, E. J. M. and Stein, A. (2005) “Optimal field sampling for targeting minerals using hyperspectral data” **Remote Sens Environ.** **99**, pp 373–386.
- Dewey J. F., Pitman W. C., Ryan W. B. and Bonnin J. (1973) “Plate tectonics and the evolution of the alpine system” **Geol Soc Am Bull.** **84**, pp 3137-3180.
- Dhanoa M., Lister S., Sanderson R. and Barnes R. (1994) “The link between multiplicative scatter correction (MSC) and standard normal variate (SNV) transformations of NIR spectra” **J Near Infrared Spectrosc.** **2**, pp 43-47.
- Diazbarriga F., Santos M. A., Mejia J., Batres L., Yanez L., Carrizales L., Vera E., Delraza L. M. and Cebrián M. E. (1993) “Arsenic and cadmium exposure in children living near a smelter complex in san luis potosi, mexico” **Environ Res.** **62**, pp 242-250.
- Dimitrijević M. D. (1973) “Geology of kerman region. Institute for Geological and Mining Exploration and Investigation of Nuclear and Other Mineral Raw Materials”
- Farrand W. and Harsanyi J. C. (1995) “Mineralogic variations in fluvial sediments contaminated by mine tailings as determined from aviris data, coeur d'alene river valley, idaho”
- Folkman, M. A., Pearlman, J., Liao, L. B., and Jarecke, P. J. (2001) “EO-1/Hyperion hyperspectral imager design, development, characterization, and calibration”, pp 40-52, In: “**Hyperspectral Remote Sensing of the Land and Atmosphere**”, Smith W. L. and Yasuoka Y. International Society for Optics and Photonics.
- Fordham, A. W. and Norrish, K. (1983) “The nature of soil particles particularly those reacting with arsenate in a series of chemically treated samples” **Soil Res.** **21**, **4**, pp 455-477.
- Förstner U., Ahlf W., Calmano W. and Kersten M. (1990). “**Sediment criteria development**”, pp 311-338, In: “**Sediments and Environmental Geochemistry**”, Heling D., Rothe P., Förstner U. and Stoffers P. Springer, Berlin.
- Friedman J. (1991) “Multivariate adaptive regression splines (with discussion)” **Ann Statist.** **19**, pp 79-141.
- Friedman J., Hastie T., Simon N. and Tibshirani R. (2016) “Lasso and elastic-net regularized generalized linear models” R-package version 2.0-5. 2016.
- Friedman J. H. (2001) “Greedy function approximation: A gradient boosting machine” **Ann Stat.** pp. 1189-1232.
- Gannouni S., Rebai N. and Abdeljaoued S. (2012) “A spectroscopic approach to assess heavy metals contents of the mine waste of jalta and bougrine in the north of tunisia” **J Geogr Inform Sys.** **4**, pp 242.
- Genú, A. M. and Demattê, J. A. M. (2011) “Prediction of soil chemical attributes using optical remote sensing” **Acta Scientiarum Agronomy.** **33**, **4**, pp. 723-727.
- Ghaderian S. M. and Ravandi A. A. G. (2012) “Accumulation of copper and other heavy metals by plants growing on sarcheshmeh copper mining area, iran” **J Geochem Explor.** **123**, pp 25-32.

- Gholizadeh A., Borůvka L., Saberioon M. and Vašát R. (2016) “A memory-based learning approach as compared to other data mining algorithms for the prediction of soil texture using diffuse reflectance spectra” **Remote Sen.** **8**, pp 341.
- Gholizadeh A., Borůvka L., Vašát R., Saberioon M., Klement A., Kratina J., Tejnecký V. and Drábek O. (2015) “Estimation of potentially toxic elements contamination in anthropogenic soils on a brown coal mining dumpsite by reflectance spectroscopy: A case study” **PloS one.** **10**, pp e0117457.
- Gill M. K., Asefa T., Kembrowski M. W. and McKee M. (2006) “Soil moisture prediction using support vector machines” **JAWRA.** **42**, pp 1033-1046.
- Gomez C., Rossel R. A. V. and McBratney A. B. (2008) “Soil organic carbon prediction by hyperspectral remote sensing and field vis-nir spectroscopy: An australian case study” **Geoderma.** **146**, pp 403-411.
- Gomez C., Lagacherie P. and Coulouma G. (2012) “Regional predictions of eight common soil properties and their spatial structures from hyperspectral vis–nir data” **Geoderma.** **189**, pp 176-185.
- Goodarzi R., Mokhtarzade M. and Zoej M. (2015) “A Robust Fuzzy Neural Network Model for Soil Lead Estimation from Spectral Features” **Remote Sen.** **7(7)**, pp 8416-8435.
- Gredilla A., de Vallejuelo S. F. O., Elejoste N., de Diego A. and Madariaga J. M. (2016) “Non-destructive spectroscopy combined with chemometrics as a tool for green chemical analysis of environmental samples: A review” **TrAC, Trends Anal Chem.** **76**, pp 30-39.
- Grimm R., Behrens T., Märker M. and Elsenbeer H. (2008) “Soil organic carbon concentrations and stocks on barro colorado island—digital soil mapping using random forests analysis” **Geoderma.** **146**, pp 102-113.
- Guevara-Riba A., Sahuquillo A., Rubio R. and Rauret G. (2004) “Assessment of metal mobility in dredged harbour sediments from barcelona, spain” **Sci Total Environ.** **321**, pp 241-255.
- Hakanson L. (1980) “An ecological risk index for aquatic pollution control, A sedimentological approach” **Water Res.** **14**, pp 975-1001.
- Hassanzadeh J. (1994) “**Metallogenic and tectonomagmatic events in the se sector of the cenozoic active continental margin of central iran (shahr e babak area, kerman province)**”, University of California, Los Angeles, pp. 408.
- Haykin S. (1999) “**Neural Networks: A Comprehensive Foundation**”, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, pp. 823.
- He T., Wang J., Lin Z. and Cheng Y. (2009) “Spectral features of soil organic matter” **Geospat Inform Sci.** **12**, pp 33-40.
- Helland I. S., Næs T. and Isaksson T. (1995) “Related versions of the multiplicative scatter correction method for preprocessing spectroscopic data” **Chemometrics Intellig Lab Syst.** **29**, pp 233-241.
- Hezarkhani A. (2006) “Hydrothermal evolution of the sar-cheshmeh porphyry cu–mo deposit, iran: Evidence from fluid inclusions” **J Asian Earth Sci.** **28**, pp 409-422.
- Hinwood A. L., Sim M. R., Jolley D., De Klerk N., Bastone E. B., Gerostamoulos J. and Drummer O. H. (2004) “Exposure to inorganic arsenic in soil increases urinary inorganic arsenic concentrations of residents living in old mining areas” **Environ Geochem Health.** **26**, pp 27-36.



- Hong-Yan R., Zhuang D. F., Singh A., Jian-Jun P., Dong-Sheng Q. and Run-He S. (2009) "Estimation of as and cu contamination in agricultural soils around a mining area by reflectance spectroscopy: A case study" *Pedosphere*. **19**, pp 719-726.
- Hunt G. R. (1977) "Spectral signatures of particulate minerals in the visible and near infrared" *Geophysics*. **42**, pp 501-513.
- Hunt G. R. and Ashley R. P. (1979) "Spectra of altered rocks in the visible and near infrared" *Econ Geology*. **74**, pp 1613-1629.
- Hunt G. R., Salisbury J. W. and Lenhoff C. J. (1971) "Visible and near-infrared spectra of minerals and rocks: Iii. Oxides and hydroxides" *Modern Geol.* **2**, pp 195-205.
- Ji A. J., Song A. Y., Yuan B. X. and Yang C. Z. (2010) "Diffuse reflectance spectroscopy study of heavy metals in agricultural soils of the changjiang river delta, china", 19th World Congress of Soil Science, Brisbane, Australia
- Kabata-Pendias A. (2010), "**Trace elements in soils and plants**" CRC press, pp. 548.
- Kemper T. and Sommer S. (2002) "Estimate of heavy metal contamination in soils after a mining accident using reflectance spectroscopy" *Environ Sci Technol.* **36**, pp 2742-2747.
- Kemper T. and Sommer S. (2004), "Use of airborne hyperspectral data to estimate residual heavy metal contamination and acidification potential in the Guadiamar floodplain Andalusia, Spain after the Aznacollar mining accident", Remote Sensing for Environmental Monitoring, GIS Applications, and Geology IV, Maspalomas, Gran Canaria, Spain
- Khorasanipour M. and Aftabi A. (2011) "Environmental geochemistry of toxic heavy metals in soils around sarcheshmeh porphyry copper mine smelter plant, rafsanjan, kerman, iran" *Environ Earth Sci.* **62**, pp 449-465.
- King T. V., Clark R. N., Ager C. and Swayze G. A. (1995) "Remote mineral mapping using aviris data at summitville, colorado and the adjacent san juan mountains"
- Kooistra L., Wehrens R., Leuven R. and Buydens L. (2001) "Possibilities of visible–near-infrared spectroscopy for the assessment of soil contamination in river floodplains" *Anal Chim Acta.* **446**, pp 97-105.
- Kooistra, L., Wanders, J., Epema, G., Leuven, R., Wehrens, R. and Buydens, L. (2003) "The potential of field spectroscopy for the assessment of sediment properties in river floodplains" *Analytica Chimica Acta.* **484**, 2, pp 189-200.
- Learidi R. and Gonzalez A. L. (1998) "Genetic algorithms applied to feature selection in PLS regression: how and when to use them" *Chemometr Intell Lab.* **41.2**, pp 195-207.
- Liu Y., Li W., Wu G. and Xu X. (2011) "Feasibility of estimating heavy metal contaminations in floodplain soils using laboratory-based hyperspectral data—a case study along le'an river, china" *Geospat Inform Sci.* **14**, pp 10-16.
- Lobell D. B. and Asner G. P. (2002) "Moisture effects on soil reflectance" *Soil Sci Soc Am J.* **66**, pp 722-727.
- Lottermoser B. G. (2010) "**Mine wastes: Characterization, treatment and environmental impacts**", Springer, Heidelberg.
- Lowell J. D. and Guilbert J. M. (1970) "Lateral and vertical alteration-mineralization zoning in porphyry ore deposits" *Econ Geol.* **65**, pp 373-408.

- Ma L. Q. and Rao G. N. (1997) "Effects of phosphate rock on sequential chemical extraction of lead in contaminated soils" **J Environ Qual.** **26**, pp 788-794.
- Malley D. and Williams P. (1997) "Use of near-infrared reflectance spectroscopy in prediction of heavy metals in freshwater sediment by their association with organic matter" *Environ Sci Technol.* **31**, pp 3461-3467.
- Mark H. L. and Tunnell D. (1985) "Qualitative near-infrared reflectance analysis using mahalanobis distances" *Anal Chem.* **57**, pp 1449-1456.
- Mars J. C. and Crowley J. K. (2003) "Mapping mine wastes and analyzing areas affected by selenium-rich water runoff in southeast idaho using aviris imagery and digital elevation data" *Remote Sens Environ.* **84**, pp 422-436.
- Martens H., Jensen S. and Geladi P. (1983) "Multivariate linearity transformation for near-infrared reflectance spectrometry", Nordic symposium on applied statistics, Stavanger, Norway.
- Martens H. and Naes T. (1992) "Multivariate calibration" John Wiley & Sons, pp. 438
- McInnes B. I., Evans N. J., Fu F., Garwin S., Belousova E., Griffin W., Bertens A., Sukarna D., Permanadewi S. and Andrew R. (2005). Thermal history analysis of selected chilean, indonesian, and iranian porphyry cu-mo-au deposits, pp. 27-42, In: "Super Porphyry Copper and Gold Deposits: A Global Perspective", Porter, T. M., Porter Geoconsultancy Publishing, Adelaide, Australia.
- Mielke C., Boesche N. K., Rogass C., Kaufmann H., Gauert C. and de Wit M. (2014) "Spaceborne mine waste mineralogy monitoring in south africa, applications for modern push-broom missions: Hyperion/oli and enmap/sentinel-2. " **Remote Sen.** **6**, pp 6790-6816.
- Mielke C., Fuchs Y., Rogass C., Segl K., Pustlauck F., Blumenstein O., Kaufmann H. and de Wit M., (2012) "The potential of spectroscopy to monitor mine waste and acid mine drainage in south africa", EARSeL Workshop on Remote Sensing and Geology, Mykonos Island, Greece.
- Milborrow S. (2016) Derived from mda: Mars by trevor hastie and rob tibshirani. Uses alan miller's fortran utilities with thomas lumley's leaps wrapper.(2016). Earth: Multivariate adaptive regression splines" R package version 4.4. 4.
- Moros J., Vallejuelo S. F. O. D., Gredilla A., Diego A. D., Madariaga J. M., Garrigues S. and Guardia M. D. L. (2009) "Use of reflectance infrared spectroscopy for monitoring the metal content of the estuarine sediments of the nerbioi-ibaizabal river (metropolitan bilbao, bay of biscay, basque country)" **Environ Sci Technol.** **43**, pp 9314-9320.
- Nawar S., Buddenbaum H., Hill J., Kozak J. and Mouazen A. M. (2016) "Estimating the soil clay content and organic matter by means of different calibration methods of vis-nir diffuse reflectance spectroscopy" **Soil Till. Res.** **155**, pp 510-522.
- Nawar S. and Mouazen A M. (2017) "Predictive performance of mobile vis-near infrared spectroscopy for key soil properties at different geographical scales by using spiking and data mining techniques" **Catena.** **151**, pp 118-129
- Nayak P. S. and Singh B. K. (2007) "Instrumental characterization of clay by XRF, XRD and FTIR" **B Mater Sci.** **30**, **3**, pp 235-238.
- Niazi, N. K., Singh, B., and Minasny, B. (2015) "Mid-infrared spectroscopy and partial least-squares regression to estimate soil arsenic at a highly variable arsenic-contaminated site" **Int J Environ Sci Te.** **12**, **6**, pp. 1965-1974.

- Pandit C. M., Filippelli G. M. and Li L. (2010) "Estimation of heavy-metal contamination in soil using reflectance spectroscopy and partial least-squares regression" **Int J Remote Sens.** **31**, pp 4111-4123.
- Parizi H. S. and Samani N. (2013) "Geochemical evolution and quality assessment of water resources in the sarcheshmeh copper mine area (iran) using multivariate statistical techniques" **Environ Earth Sci.** **69**, pp 1699-1718.
- Pearce D. C., Dowling K. and Sim M. R. (2012) "Cancer incidence and soil arsenic exposure in a historical gold mining area in victoria, australia: A geospatial analysis" **J Expo Sci Env Epid.** **22**, pp 248.
- Phillips K and Niemuth N. (1993) "The primary copper industry of arizona in (1991): Arizona department of mines and mineral resources" **Special Report.** **18**, pp 53.
- Piccolo A. and Stevenson F. (1982) "Infrared spectra of  $\text{Cu}^{2+}$   $\text{Pb}^{2+}$  and  $\text{Ca}^{2+}$  complexes of soil humic substances" **Geoderma.** **27**, pp 195-208.
- Pickering W. (1986) "Metal ion speciation—soils and sediments (a review)" **Ore Geol Rev.** **1**, pp 83-146.
- Pohl C. and Van Genderen J. L. (1998) "Review article multisensor image fusion in remote sensing: concepts, methods and applications" **Int J Remote Sens.** **19**, **5**, pp 823-854.
- Quevauviller P. (1997) "Quality assurance in environmental monitoring: Sampling and simple pretreatment", Wiley-VCH, pp. 306.
- Ramirez-Lopez L., Behrens T., Schmidt K., Stevens A., Demattê J. A. M. and Scholten T. (2013) "The spectrum-based learner: A new local approach for modeling soil vis-nir spectra of complex datasets" **Geoderma.** **195**, pp 268-279.
- Rastmanesh F., Moore F., Kopaei M. K., Keshavarzi B. and Behrouz M. (2011) "Heavy metal enrichment of soil in sarcheshmeh copper complex, kerman, iran" **Environ Earth Sci.** **62**, pp 329-336.
- Rathod P. H., Rossiter D. G., Noomen M. F. and Van der Meer F. D. (2013) "Proximal spectral sensing to monitor phytoremediation of metal-contaminated soils" **Int J Phytorem.** **15**, pp 405-426.
- Rathod P. H., Müller I., Van der Meer F. D. and de Smeth, B. (2015) "Analysis of visible and near infrared spectral reflectance for assessing metals in soil" **Environ Monit Assess.** **188**, **10**, pp. 558-558.
- Ravichandran M., Baskaran M., Santschi P. H. and Bianchi T. S. (1995) "History of trace metal pollution in sabine-neches estuary, beaumont, texas" **Environ Sci Technol.** **29**, pp 1495-1503.
- Riaza A., Buzzi J., Garcia-Melendez E., Carrère V., Sarmiento A. and Müller A. (2015) "Monitoring acidic water in a polluted river with hyperspectral remote sensing (hymap)" **Hydrolog Sci J.** **60**, pp 1064-1077.
- Richards J. P., Spell T., Rameh E., Raziq A. and Fletcher T. (2012) "High sr/y magmas reflect arc maturity, high magmatic water content, and porphyry  $\text{Cu} \pm \text{Mo} \pm \text{Au}$  potential: Examples from the tethyan arcs of central and eastern iran and western pakistan" **Econ Geol.** **107**, pp 295-332.
- Richards J. P., Wilkinson D. and Ullrich T. (2006) "Geology of the sari gunay epithermal gold deposit, northwest iran" **Econ Geol.** **101**, pp 1455-1496.

- Rodríguez L., Ruiz E., Alonso-Azcárate J. and Rincón J. (2009) "Heavy metal distribution and chemical speciation in tailings and soils around a pb-zn mine in spain" **J Environ Manage.** **90**, pp 1106-1116.
- Rooki R., Ardejani F. D., Aryafar A. and Asadi A. B. (2011) "Prediction of heavy metals in acid mine drainage using artificial neural network from the shur river of the sarcheshmeh porphyry copper mine, southeast iran" **Environ Earth Sci.** **64**, pp 1303-1316.
- Rossel R. V. and Behrens T. (2010) "Using data mining to model and interpret soil diffuse reflectance spectra" **Geoderma.** **158**, pp 46-54.
- Rowan L. C., Simpson C. J. and Mars J. C. (2004) "Hyperspectral analysis of the ultramafic complex and adjacent lithologies at mordor, nt, australia" **Remote Sens Environ.** **91**, pp 419-431.
- Rudnick R. L. and Shan G. (2003) "Composition of the continental crust" **Treat geochem.** **3**, pp 659.
- Russell S. J. and Norvig P. (2002) "Artificial intelligence: A modern approach", Prentice Hall, pp. 1132
- Savitzky A. and Golay M. J. (1964) "Smoothing and differentiation of data by simplified least squares procedures" **Anal Chem.** **36**, pp 1627-1639.
- Sigel A., Sigel H. and Sigel, R.K. (2016) "Interrelations between essential metal ions and human diseases", Springer, pp. 537.
- Shafiei B., Haschke M. and Shahabpour J. (2009) "Recycling of orogenic arc crust triggers porphyry cu mineralization in kerman cenozoic arc rocks, southeastern iran" **Miner Deposita.** **44**, pp 265.
- Shamsoddini A., Raval S. and Taplin R. (2014) "Spectroscopic analysis of soil metal contamination around a derelict mine site in the blue mountains, australia" **ISPRS Ann Photogramm Rem S Spat Inform Sci.** **2**, pp 75.
- Shi T., Cui L., Wang J., Fei T., Chen Y. and Wu, G. (2013) "Comparison of multivariate methods for estimating soil total nitrogen with visible/near-infrared spectroscopy" **Plant Soil.** **366**, 1-2, pp. 363-375.
- Shi T., Chen Y., Liu Y. and Wu G. (2014) "Visible and near-infrared reflectance spectroscopy-an alternative for monitoring soil contamination by heavy metals" **J Hazard Mater.** **265**, pp 166-176.
- Shi T., Liu H., Chen Y., Fei T., Wang J. and Wu G. (2017) "Spectroscopic Diagnosis of Arsenic Contamination in Agricultural Soils" **Sensors.** **17(5)**, 1036.
- Shotyk W., Blaser P., Grünig A. and Cheburkin A. (2000) "A new approach for quantifying cumulative ,anthropogenic, atmospheric lead deposition using peat cores from bogs: Pb in eight swiss peat bog profiles" **Sci Total Environ.** **249**, pp 281-295.
- Siebielec G., McCarty G. W., Stuczynski T. I. and Reeves J. B. (2004) "Near-and mid-infrared diffuse reflectance spectroscopy for measuring soil metal content" **J Environ Qual.** **33**, pp 2056-2069.
- Slonecker E., Lacerte M. and Garofalo D. (2002) "The value of historic imagery" **Earth Obs Mag.** **8**, pp 39-41.
- Song L., Jian J., Tan D. J., Xie H. B., Luo Z. F. and Gao B. (2015) "Estimate of heavy metals in soil and streams using combined geochemistry and field spectroscopy in wan-sheng mining area, chongqing, china" **Int J Appl Earth Obs.** **34**, pp 1-9.

- Song Y., Li F., Yang Z., Ayoko G. A., Frost R. L. and Ji J. (2012) “Diffuse reflectance spectroscopy for monitoring potentially toxic elements in the agricultural soils of changjiang river delta, china” **Appl Clay Sci.** **64**, pp 75-83.
- Stenberg B., Rossel R. A. V., Mouazen A. M. and Wetterlind J. (2010) “Chapter five-visible and near infrared spectroscopy in soil science” **Adv Agron.** **107**, pp 163-215.
- Stevens R. E. and Carron M. K. (1948) “Simple field test for distinguishing minerals by abrasion” **ph. Am Mineral.** **33**, pp 31-49.
- Sud D., Mahajan G. and Kaur M. (2008) “Agricultural waste material as potential adsorbent for sequestering heavy metal ions from aqueous solutions—a review” **Bioresour Technol.** **99**, pp 6017-6027.
- Sun W. and Zhang X. (2017) “Estimating soil zinc concentrations using reflectance spectroscopy” **Int J Appl Earth Obs.** **58**, pp. 126-133.
- Swayze G. A., Clark R. N., Pearson R. M. and Livo K. E. (1996) “Mapping acid-generating minerals at the california gulch superfund site in leadville, colorado using imaging spectroscopy” NASA.
- Swayze G. A., Smith K. S., Clark R. N., Sutley S. J., Pearson R. M., Vance J. S., Hageman P. L., Briggs P. H., Meier A. L., Singleton M. J. and Roth S. (2000) “Using imaging spectroscopy to map acidic mine waste” **Environ Sci Technol.** **34**, pp. 47-54.
- Thissen U., Pepers M., Üstün B., Melssen W. J. and Buydens L. M. C. (2004) “Comparing support vector machines to PLS for spectral regression applications” **Chemometr Intell Lab** **73**, **2**, pp 169-179.
- Tomlinson D., Wilson J., Harris C. and Jeffrey D. (1980) “Problems in the assessment of heavy-metal levels in estuaries and the formation of a pollution index” **Helg Meer.** **33**, pp 566.
- Torrent J. and Barrón V. (2002) “Diffuse reflectance spectroscopy of iron oxides” *Encyclopedia of surface and Colloid Science.* **1**, pp 1438-1446.
- Vapnik V. (2013) “**The nature of statistical learning theory**”, Springer, pp. 314.
- Vicente L. E. and de Souza Filho C. R. (2011) “Identification of mineral components in tropical soils using reflectance spectroscopy and advanced spaceborne thermal emission and reflection radiometer (aster) data” **Remote Sens Environ.** **115**, pp 1824-1836.
- Vohland M., Bossung C. and Fründ H. C. (2009) “A spectroscopic approach to assess trace-heavy metal contents in contaminated floodplain soils via spectrally active soil components” **J Plant Nutr Soil Sci.** **172**, pp 201-209.
- Volesky B. (1990). Removal and recovery of heavy metals by biosorption, pp 7-45, In: “Biosorption of heavy metals”, Volesky B., CRC Press, Boca Raton.
- Wase D. J. and Wase J. (2002) “**Biosorbents for metal ions**”, CRC Press, USA, pp. 238
- Waterman G. C. and Hamilton R. (1975) “The sar cheshmeh porphyry copper deposit” **Econ Geol.** **70**, pp 568-576.
- White W. B. (1971) “Infrared characterization of water and hydroxyl ion in the basic magnesium carbonate minerals” **Am Mineral.** **56**, pp. 46-53.

- Wold S., Sjöström M. and Eriksson L. (2001) "Pls-regression: A basic tool of chemometrics" **Chemometrics Intellig Lab Syst.** **58**, pp 109-130.
- Wu Y., Chen J., Ji J., Gong P., Liao Q., Tian Q. and Ma H. (2007) "A mechanism study of reflectance spectroscopy for investigating heavy metals in soils" **Soil Sci Soc Am J.** **71**, pp 918-926.
- Wu Y., Chen J., Wu X., Tian Q., Ji J. and Qin Z. (2005) "Possibilities of reflectance spectroscopy for the assessment of contaminant elements in suburban soils" **Appl Geochem.** **20**, pp 1051-1059.
- Wu Y., Zhang X., Liao Q. and Ji J. (2011) "Can contaminant elements in soils be assessed by remote sensing technology: A case study with simulated data" **Soil Sci.** **176**, pp 196-205.
- Wu Y. Z., Chen J., Ji J. F., Tian Q. J. and Wu X. M. (2005) "Feasibility of reflectance spectroscopy for the assessment of soil mercury contamination" **Environ Sci Technol.** **39**, pp 873-878.
- Xia X. Q., Mao Y. Q., Ji J. F., Ma H. R., Chen J. and Liao Q. L. (2007) "Reflectance spectroscopy study of cd contamination in the sediments of the changjiang river, china" **Environ Sci Technol.** **41**, pp 3449-3454.
- Xian-Li X., Xian-Zhang P. and Bo S. (2012) "Visible and near-infrared diffuse reflectance spectroscopy for prediction of soil properties near a copper smelter" **Pedosphere.** **22**, pp 351-366.
- Xiaobo Z., Jiewen Z., Povey M. J., Holmes M. and Hanpin M. (2010) "Variables selection methods in near-infrared spectroscopy" **Analytica Chimica Acta.** **667**, **1**, pp 14-32.
- Xueguang S., Yu N., Fengxia L., Jihui L. and Wensheng C. (2012) "Application of near-infrared spectroscopy in micro inorganic analysis" **Acta Chim Sinica.** **70**, pp 2109-2114.
- Yang C., Guo R., Yue Q., Zhou K. and Wu Z. (2013) "Environmental quality assessment and spatial pattern of potentially toxic elements in soils of guangdong province, china" **Environ Earth Sci.** **70**, pp 1903.
- Ye S., Dong W. and Shungeng M. (2008) "Successive projections algorithm combined with uninformative variable elimination for spectral variable selection" **Chemometr Intell Lab.** **91**, **2**, pp 194-199.
- Zhai X. W., Zhang Y. L., Qi Q., Bai Y., Chen X. L., Jin L. J., Ma X. G., Shu R. Z., Yang Z. J. and Liu F. J. (2013) "Effects of molybdenum on sperm quality and testis oxidative stress" **Syst Biol Reprod Med.** **59**, pp 251-255.
- Zhang Y. (2004) "Understanding image fusion" **Photogramm Eng Rem S.** **70**, **6**, pp 657-661.
- Zhang C. and McGrath, D. (2004) "Geostatistical and GIS analyses on soil organic carbon concentrations in grassland of southeastern Ireland from two different periods" **Geoderma.** **119**, **3**, pp 261-275.
- Zhuang D. F. (2009) "Analysis of visible and near-infrared spectra of as-contaminated soil in croplands beside mines" **Spectrosc Spect Anal.** **29**, pp 114-118.
- Zou H. and Hastie T. (2005) "Regularization and variable selection via the elastic net" **J Roy Stat Soc Ser B.** **67**, pp 301-320.

**Abstract:**

Sarcheshmeh is one of the largest open-pit porphyry copper mines in the world. The amount of mine waste produced by extraction and processing is very high, which is mainly due to low copper grade in the host rock. Weathering and oxidation of sulfide minerals in wastes cause variability of the natural concentrations of elements and increasing their transfer rate in these environments. In order to evaluate source, type and the extent of contamination, sampling and laboratory analyses should be performed. Existing standard methods for estimating the total concentrations of toxic elements in soil require mixture of several acids to perform acidification steps. These methods are accurate and well documented by the researchers. However, they are expensive, time-consuming and laborious since requiring substantial sample preparation and digestion with abrasive chemicals. Given the disadvantages of classical measurement methods, a quick, low-cost, and easy way to continuous monitoring and assessment of elemental changes in the region is required. As an alternative to traditional sampling and chemical analysis methods, the capability of laboratory (visible, near and short wave infrared) and imaging (remote sensing) spectroscopy was investigated for prediction of toxic elements concentrations. 120 waste samples were gathered from dump number 31 in Sarcheshmeh copper mine and various experiments were carried out to determine the mineralogy and the toxic elements contents of the samples. Concentrations of all elements followed lognormal distribution. The mineral composition of samples which determined by X-ray diffraction was classified in primary, clay and secondary minerals groups. Environmental indices of toxic elements showed high contamination of some metals, especially cadmium, molybdenum, lead, zinc and copper in the studied dump. The reflectance spectra of the samples were also measured in the laboratory using a portable spectroradiometer with measurement range of 350 to 2500 nm. After performing the first and second derivative preprocesses on the raw spectra of the samples, concentrations of toxic elements were predicted along with investigating the prediction mechanism and elements' speciation. Based on the results of mechanism and speciation, nine toxic elements were divided into two groups related to Fe oxy / hydroxides (including arsenic, cadmium, cobalt and nickel) and clay minerals (copper, chromium, molybdenum, lead and zinc). It was also found that, some important phases for

controlling toxic elements in the dump environment can be accurately determined by spectroscopy. Regarding the results of evaluating regression models, nonlinear methods were the most frequent among the best methods estimating the concentrations of elements. Among all preprocessing methods, first derivative presented the best results for 7 elements of arsenic, copper, nickel, cobalt, cadmium, lead, and zinc. In remote sensing part of the thesis, the best linear regression model obtained for each element by spectroscopy was applied to the images. They were then classified using a binary fitness function. The classified Sentinel 2, OLI, and fusion of OLI and ALI images were more similar to the distribution maps of elements with high correlation with oxy/ hydroxides. Furthermore, the compatibility of the classified images of Aster, Hyperion and Hyperion-ALI was higher with distribution maps of elements closely related to clay minerals. The similarity between distribution maps and classified Hyperion and ALI fused image was acceptable for nearly all elements mainly due to the improved spatial resolution of the image and its higher spectral resolution. This similarity was greater for elements related to the SWIR range, so that the best prediction results were obtained for chromium, copper and lead by applying regression models on fused hyperspectral image. The findings of this study showed that spectroscopy (laboratory and imaging) can be considered as a novel method for assessing the concentration of toxic elements in highly heterogeneous environments.

**Keywords:** Sarcheshmeh copper mine; waste dump; toxic elements concentration; geochemistry; visible, near and short wave infrared spectroscopy; remote sensing





**Shahrood University of Technology**  
Faculty of Faculty of Mining, Petroleum and Geophysics Engineering

**PhD Dissertation in Mineral Exploration**

**Study of Toxic Elements Distribution in Sediments of Mine Sites  
Using Combined Geochemistry, Spectroscopy and Remote  
Sensing**

**By: Vahid Khosravi**

**Supervisor:  
Dr. Faramarz Doulati Ardejani**

**Advisor:  
Dr. Saeed Yousefi**

**January 2018**