

مطالعه عنصری هواویزهای ریزشی شهر یزد با بهره‌گیری از روش بیناب‌نگاری

فروشکست القایی لیزری

نقیسه صدیقی^۱ و محمدعلی حداد^{۲*}

۱. دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشکده فیزیک، دانشگاه یزد، یزد، ایران

۲. استادیار، دانشکده فیزیک، دانشگاه یزد، یزد، ایران

(دریافت: ۹۹/۶/۲۲، پذیرش نهایی: ۹۹/۱۱/۵)

چکیده

امروزه یکی از مهم‌ترین عوامل آلاینده‌های محیطی در مناطق خشک و نیمه‌خشک وجود ذرات بسیار ریز هواویز در هوا است. نخستین گام برای مهار و کاهش اثرات مخرب هواویزها، مطالعه و شناسایی دقیق ساختار و ویژگی‌های عنصری ذرات هواویز است. هدف از این پژوهش مشخصه‌یابی ساختاری و عنصری هواویزهای ریزشی شهر یزد از جمله توزیع اندازه ذرات، ریخت‌شناسی و تحلیل عنصری این دسته از ذرات است. بدین منظور در این مقاله از ابزارهای شناسایی ساختاری و عنصری از جمله EDX، SEM، LIBS و XRD بهره برده شده است. مطالعه عنصری نمونه‌ها با استفاده از روش بیناب‌نگاری فروشکست القایی لیزری (LIBS) صورت گرفت و در مجموع ۷۴ خط نشری اتمی پلاسما تولید شده مشاهده شد. در نتیجه تجزیه و تحلیل بینابی خطوط نشری منجر به شناسایی عناصری مانند کلسیم، سیلیسیم، آهن، منیزیم، آلومینوم، کربن، پتاسیم، سدیم، استرانسیوم، منگنز، تیتانیوم، کبالت، باریوم، وانادیوم و سرب شد. نتایج حاصل از الگوهای پراش پرتو ایکس (XRD) وجود کانی‌هایی از گروه‌های سیلیکات، کربنات و فسفات و با فراوانی غالب کانی‌های کوارتز و کلسیت را نشان داده است. همچنین در بررسی شکل و اندازه هواویزها با استفاده از تصاویر SEM، این نتیجه حاصل شده است که بیشتر هواویزها، دارای شکل‌های کشیده، منشوری، کروی، نامنظم و چندوجهی با اندازه بین ۱ تا ۳۰ میکرومتر با فراوانی بیشینه اندازه ذرات بین ۲ تا ۷ میکرومتر هستند.

واژه‌های کلیدی: هواویز، ریخت‌شناسی، بیناب‌نگاری فروشکست القایی لیزری (LIBS)، پراش پرتو ایکس (XRD)، بیناب‌نگاری پراش انرژی پرتو ایکس (EDX)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM).

۱. مقدمه

نیمه‌خشک و در عرض‌های جغرافیایی جنب حاره به مراتب بیش از مناطق دیگر مشاهده می‌شود (عزیزی و همکاران، ۱۳۹۱). وقوع این رخداد، به شرایط آب و هوای محلی، پوشش گیاهی، ویژگی‌های کوهساری، میزان رسوبات و قرارگیری یک منطقه در مسیر بادهای شدید سطحی وابسته است (وانگ و همکاران، ۲۰۰۵). در سالیان اخیر پدیده بیابان‌زایی در کشور ایران به دلیل شرایط حاد اقلیمی و خشکسالی‌های متوالی افزایش پیدا کرده است و موجب افزایش میزان و تعدد پدیده آلودگی‌های محیطی ناشی از هواویز شده است. در سال‌های اخیر، مطالعه هواویزهای بیابانی اغلب به دلیل دارا بودن مواد سمی، ترکیبات آلی سرطان‌زا و عناصر سنگین به‌عنوان نوعی از آلودگی‌های مخرب محیطی مورد توجه محققین بوده است (ساندستروم و فرزرگ، ۲۰۰۸؛ هانگ و

بیناب‌نگاری فروشکست القایی لیزری (LIBS)، یک روش بیناب‌نگاری گسیل اتمی است که در ابتدای قرن بیستم به منظور شناسایی همزمان عناصر تشکیل‌دهنده نمونه معرفی شده است. در این روش با تابش لیزر به نمونه، پلاسما ایجاد شده توسط برهم‌کنش لیزر پرتوان بر سطح نمونه مورد مطالعه بینابی قرار می‌گیرد. در پلاسما ایجاد شده، اتم‌ها و یون‌های برانگیخته، تابش بینابی مشخصه خود را گسیل می‌کنند و در نهایت بیناب‌های گسیلی جهت کسب اطلاعات عنصری و بینابی نمونه مورد بررسی قرار می‌گیرد (نول، ۲۰۱۲). در چند دهه اخیر با پیشرفت تکنولوژی، روش LIBS به یکی از کارآمدترین روش‌های شناسایی مواد تبدیل شده است.

وجود غبار یا هواویزهای محیطی یک رویداد طبیعی است که بر اساس آمار منتشر شده در مناطق خشک،

همکاران، ۲۰۱۰). نشان داده شده است که ساختار فیزیکی و ترکیبات عنصری هواویزها به گونه‌ای است که با ورود به بافت‌های بدن، سلامت فرد را به مخاطره می‌اندازد و باعث ایجاد و یا تشدید بیماری‌های تنفسی، قلبی، پوستی، التهاب‌های چشمی و حتی مرگ و میر انسان‌ها (به‌ویژه کودکان و سالمندان) می‌شود (لی و همکاران، ۲۰۱۴). از سویی دیگر، رسوب این ذرات بر آب، خاک و گیاهان باعث اسیدی شدن آب‌ها می‌شود و تعادل مواد مغذی خاک و تنوع زیستی را از بین می‌برد (آندر و دارسان، ۲۰۰۶). از این رو، وجود پدیده هواویز به یک معضل جدی در بسیاری از مناطق جهان تبدیل شده است.

شهر جهانی یزد با وسعتی برابر $۱۳۶/۳۷$ کیلومتر مربع و در مختصات جغرافیایی $۳۱^{\circ}۵۳'۵۰''$ شرقی و $۵۴^{\circ}۲۳'۳''$ شمالی واقع در کویر مرکزی ایران با جمعیتی بالغ بر ۵۵۰۰۰۰ نفر و دارا بودن بیش از ۳۴۰۰ واحد صنعتی و معدنی فعال یکی از مهم‌ترین شهرهای صنعتی در ایران محسوب می‌شود. به دلیل کمبود بارش سالیانه، خشکی منطقه و قرارگیری این شهر در مسیر بادهای با سرعت بالا شهر یزد در معرض هواویزهای محلی و بیابانی واقع شده است، به طوری که در برخی از روزهای سال غلظت گردوغبار چندین برابر حد استاندارد و تا مقدار ۱۱۵ میکروگرم بر مترمکعب افزایش می‌یابد (جبالی و همکاران، ۱۳۹۶). به عنوان مثال، اندازه‌گیری دقیق حجم و وزن و همچنین ترسیم نقشه پهنه‌بندی هواویزهای شهر یزد با استفاده از نرم‌افزار surfer در سال ۱۳۸۹ نشان داد که حجم و وزن این ذرات در دوره سه ماهه تابستان به ترتیب $۹۱۰۷/۷۳$ مترمکعب و $۱۳۶۶۱/۶۱$ تن است که توزیع آن در ایستگاه‌های مختلف متفاوت است و معادل $۱۳۶۶/۱۶$ کامیون ۱۰ تنی، هواویز توزیع شده بر سطح شهر یزد گزارش شده است (عظیم‌زاده و همکاران، ۱۳۸۹).

در مشخصه‌یابی ساختاری و ریخت‌شناسی هواویزهای ریزشی، الگونگاری پراش پرتو ایکس (XRD) برای مطالعه ساختاری و نیز تصویربرداری ذرات با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) به منظور تعیین

اندازه و ریخت‌شناسی ذرات، همواره مورد استقبال بوده‌اند (کومار و همکاران، ۲۰۱۴؛ سانگ و همکاران، ۲۰۱۳). در میان بسیاری از گزارش‌های علمی، می‌توان به‌عنوان مثال به مطالعه توزیع اندازه و کانی‌شناسی هواویزهای ریزشی چهار منطقه از شمال چین، مطالعه هواویزهای ریزشی شهر کویت و حومه‌ی آن و نیز مطالعه هواویزهای ریزشی منطقه تامیلنادر هند با استفاده از روش‌های SEM و XRD اشاره داشت (دانگ و همکاران، ۲۰۱۵؛ الحورین و الاستاد، ۲۰۱۰؛ سنتیل کومار و راج کومار، ۲۰۱۴). همچنین زراسوندی و همکاران (۲۰۱۱) هواویزهای استان خوزستان را با استفاده از روش XRD و تصاویر SEM مورد مطالعه قرار دادند. نتایج حاصل از تحلیل الگوهای نشان داد که این ذرات اغلب شامل کربنات، سیلیکات و گروه رس‌ها هستند و مهم‌ترین فاز فرعی ژیس است. مطالعه مورفولوژی این ذرات با استفاده از تصاویر SEM نشان داد که شکل ذرات تشکیل دهنده هواویزهای استان خوزستان اغلب کروی، منشوری، نامنظم و لوزی رخ هستند.

دلفراز و همکاران (۱۳۹۶) هواویزهای شهر یزد را در طول وقوع طوفان‌های گردوغباری با استفاده از روش‌های آزمایشگاهی از قبیل FT-IR، XRF و بیناب‌نگاری جذب اتمی مورد مطالعه قرار دادند. نتایج XRF نشان داد که اکسیدسیلیسیم، اکسیدکلسیم، اکسیدمنیزیم، اکسیدآلومینیوم و اکسیدباریم ترکیبات غالب هواویزها هستند. همچنین وجود کانی‌های اصلی مانند کربنات‌ها (کلسیت)، سیلیکات‌ها (کوارتز، تالک و کلریت) و فاز فرعی ژیس در هواویزها با تحلیل بیناب FT-IR مشاهده شد. نتایج بیناب‌نگاری جذب اتمی نشان داد که غلظت عناصر سرب و کادمیم در روزهای وقوع طوفان افزایش یافته است.

وانگ و همکاران (۲۰۰۹) هواویزهای مناطق خشک و نیمه‌خشک شمال چین را برای تعیین منشأ این ذرات مورد مطالعه قرار دادند. نمونه‌های ماهانه از آوریل ۲۰۰۱ تا مارس ۲۰۰۲ از بیابان‌های شنی و گبی با استفاده از تله‌های

دارند. با استفاده از روش بیناب‌نگاری EDX عناصر O، C، Mg، Al، Si، S، K، Ca، Ti و Fe در هواویزهای ریزشی شناسایی شد. همچنین با تحلیل الگوهای پراش پرتو ایکس کانی‌های کلسیت، کوارتز، الیون ((Mg₂(SiO₄))، سیلیمانیت (Al₂(SiO₄)O)، وستیت (FeO) در نمونه‌ها مشاهده شد. تحلیل بیناب رامان نمونه‌ها نیز تأیید می‌کند که ساختار نمونه‌های هواویز ریزشی کویر قطر حاوی ترکیبات کلسیتی است.

لو و همکاران (۲۰۱۰) مطالعاتی در جهت یک رویداد غیر معمول پدیده ریزگرد در آوریل ۲۰۰۶ در پکن انجام دادند. این مطالعه با هدف تعیین منشأ، مطالعه موفولوژی و توزیع اندازه ذرات هواویزهای ریزشی صورت گرفت. مطالعات عنصری نشان داد که عناصر اصلی موجود در هواویزها O، C، Si، Al، Fe و Ca هستند. با استفاده از روش پراش اشعه ایکس کانی‌های موجود در ذرات اغلب کوارتز، سدیم فلدسپار، کلسیت و کانی‌های رسی شناسایی شد. بررسی تصاویر SEM نیز نشان داد که فراوانی ذرات با قطر کوچک‌تر از ۱۰ میکرومتر بیشتر است و این ذرات عمدتاً زاویه‌دار، نامنظم و کروی هستند. همچنین نتایج نشان داد که فراوانی نسبی هواویزهای ریزشی در طی این رویداد ۱۰ درصد از کل هواویزهای سالانه در پکن بوده است.

مطالعه و شناخت ماهیت عنصری هواویزها نیز در کنار تحلیل ساختاری آنها در سال‌های اخیر مورد توجه بوده‌اند. در این راستا، روش‌های گوناگونی از جمله روش فلونورسانس پرتو ایکس، روش جذب اتمی، روش پلاسمای جفت شده القایی و روش بیناب‌نگاری فروشکست القایی لیزری برای مطالعه عنصری مواد و ساختارهای فیزیکی و شیمیایی هواویزهای محیطی مورد استفاده قرار گرفته‌اند که در این میان به‌کارگیری روش‌های بیناب‌نگاری لیزری به‌عنوان روشی تکمیلی با توجه به سرعت، دقت و سادگی آماده‌سازی نمونه‌های آزمایشگاهی در مقایسه با دیگر روش‌ها، از مزیت نسبی بیشتری برخوردارند (کواتا و موجا، ۲۰۱۷). روش

رسوب‌گیر جمع‌آوری شد. عناصر تشکیل‌دهنده هواویزهای این مناطق شامل Al، Ti، Yb، U، Sm، Sb، Na، La، As، Th، Ta، Sc، Rb، Nd، Lu، Hf، Fe، Eu، Cs، Co، Ce، Mn، Mg، Mn، Ca هستند. همچنین تجزیه و تحلیل نمونه‌ها نشان داد که منابع ذرات هواویز نامشخص است زیرا در بیشتر مکان‌های نمونه‌برداری در ماه‌های مختلف، عناصر طبیعی (موجود در پوسته زمین) و عناصری که از فعالیت‌های انسانی تولید شده بودند به‌طور همزمان و مداوم در نمونه‌ها شناسایی شدند که این امر منجر به بروز مشکلات و عدم قطعیت بالایی در شناسایی منابع شد.

ژانگ و همکاران (۲۰۰۹) ذرات هواویز پکن را در طول فصل بهار سال ۲۰۰۵ مورد تحلیل و بررسی قرار دادند. مطالعات هواویزهای روزهای معمولی در مقایسه با روزهای همراه با رخداد پدیده ریزگرد نشان داد که غلظت عناصر معدنی در طول رخداد پدیده ریزگرد افزایش می‌یابد. عناصر Zn و S اغلب در ذرات ریز، عنصر Cl در ذرات متوسط و عناصر معدنی و مس در ذرات درشت هواویز مشاهده شد. عناصر معدنی موجود در هواویزها در روزهای همراه با رخداد اغلب عناصر موجود در پوسته زمین و عناصر آلاینده عمدتاً از منابع دور بوده‌اند. همچنین تحلیل و بررسی نتایج نشان داد که ذرات هواویز اغلب از بیابان گبی و صحراهای شمال چین و مغولستان منشأ گرفته‌اند.

آیسا و همکاران (۲۰۱۶) خصوصیات ساختاری و فیزیکی ذرات هواویز ریزشی کویر در کشور قطر را مورد مطالعه قرار دادند. برای انجام این پژوهش نمونه‌های هواویز ریزشی به‌طور مستقیم از روی صفحات فوتولتائیک نصب‌شده در محیط کویر جمع‌آوری شد و با روش‌های مختلفی از جمله SEM، XRD، EDS، بیناب‌نگاری نور مرئی-فرابنفش و بیناب‌نگاری میکرو رامان مورد بررسی قرار دادند. نتایج حاصل از تصاویر SEM نشان داد که توزیع اندازه ذرات تا چند ده میکرومتر بسیار متنوع است و ذراتی با اندازه حدود ۲ میکرومتر بیشترین فراوانی را

به دوره‌های دیگر بیشتر بوده است (کواک و همکاران، ۲۰۱۲). با افزایش انتشار گاز و ذرات آلاینده از دودکش کارخانجات و مراکز صنعتی نیاز به نظارت و مطالعه دقیق این ذرات نیز افزایش می‌یابد. از این رو نیاز به ارتقاء روش‌های مناسب تحلیل آبی وجود دارد. برای این منظور به نظر می‌رسد که استفاده از روش بیناب‌نگاری فروشکست لیزری در راستای مطالعه هواویزهای نواحی صنعتی و معدنی بسیار کارآمد است. در واقع این روش امکان استفاده برای نظارت مستمر و درجا را فراهم می‌کند (گالو و همکاران، ۲۰۱۱).

این پژوهش با هدف مشخصه‌یابی هواویزهای ریزشی شهر یزد، ضمن مطالعه ساختاری و تخمین توزیع اندازه ذرات هواویزهای ریزشی شهر یزد، در مطالعه ترکیبات عنصری این هواویزها، روش بیناب‌نگاری فروشکست القایی لیزری و امکان استفاده از آن در مطالعه عنصری هواویزهای ریزشی این شهر گزارش شده است. نتایج حاکی از آن است که استفاده از این روش مانند دیگر تکنیک‌های مرسوم از جمله روش فلورسانس پرتو ایکس (XRF) و روش‌های تفکیک انرژی پرتو ایکس (EDX) در تعیین ساختار عنصری نمونه‌ها بسیار موفق و دقیق بوده است.

۲. روش پژوهش

۲-۱. آماده‌سازی نمونه‌های آزمایشگاهی

برای انجام این پژوهش ۵ ناحیه از شهر یزد با توجه به تراکم اماکن مسکونی، بافت تاریخی و خیابان‌های پرتراکم انتخاب و به مدت یک ماه در شرایط یکسان، هواویزهای ریزشی این مناطق با استفاده از تله رسوب‌گیر به دقت جمع‌آوری شد. تله رسوب‌گیر شامل یک ظرف پلاستیکی به قطر ۲۳ سانتی‌متر و عمق ۳ سانتی‌متر است که درون ظرف یک لایه چمن مصنوعی قرار داده شده است و بر روی آن به دلیل رفع الکتریسته ساکن بین ذرات و ظرف پلاستیکی یک توری آلومینیوم قرار داده شد. موقعیت شهری محل‌های نمونه‌برداری در شکل ۱ آمده است. پس از جمع‌آوری نمونه‌های هواویزها با استفاده از

بیناب‌نگاری فروشکست القایی لیزری یکی از روش‌های بیناب‌نگاری لیزری در تحلیل عنصری نمونه‌های هواویزها به‌شمار می‌آید که بر پایه مطالعه بینابی خطوط نشری پلاسمای القایی ایجاد شده در برهم‌کنش پرتو لیزر با نمونه‌های آزمایشگاهی استوار است. در این روش ضمن تعیین عناصر تشکیل‌دهنده امکان تخمین مقدار تراکم هر عنصر نیز وجود دارد (مارتین و همکاران، ۱۹۹۹؛ چنگ، ۲۰۰۰؛ هان و لاندن، ۲۰۰۰؛ فیشر و همکاران، ۲۰۰۱؛ هتینگر و همکاران، ۲۰۰۶؛ موخرچی و چنگ، ۲۰۰۸).

روش فروشکست القایی لیزری کاربرد گسترده‌ای در زمینه مطالعه عنصری هواویزها دارد به‌عنوان مثال هان (۱۹۹۸)، با استفاده از این روش توانست عناصر کلسیم، آهن، منیزیم، سیلیسیوم، سدیم، آلومینیوم و کلر در هواویزها را شناسایی کند. کارانزا و همکاران (۲۰۰۱) هواویزهای محیطی را با استفاده از روش (LIBS) مورد مطالعه قرار دادند. نمونه‌برداری در یک دوره ۶ هفته‌ای در طول تعطیلات چهارم جولای صورت گرفت. عناصر شناسایی شده در نمونه‌های هواویز شامل آلومینیوم، کلسیم، منیزیم، و سدیم بوده است. همچنین در غلظت عناصر منیزیم و آلومینیوم در طول دوره تعطیلات افزایش قابل توجهی مشاهده شد که از تخلیه مواد آتش‌بازی ناشی می‌شود. تحلیل داده‌ها، توزیع اندازه ذرات هواویز را نیز در محدوده ۲ میکرومتر تا ۱۰۰ میکرومتر نشان داد.

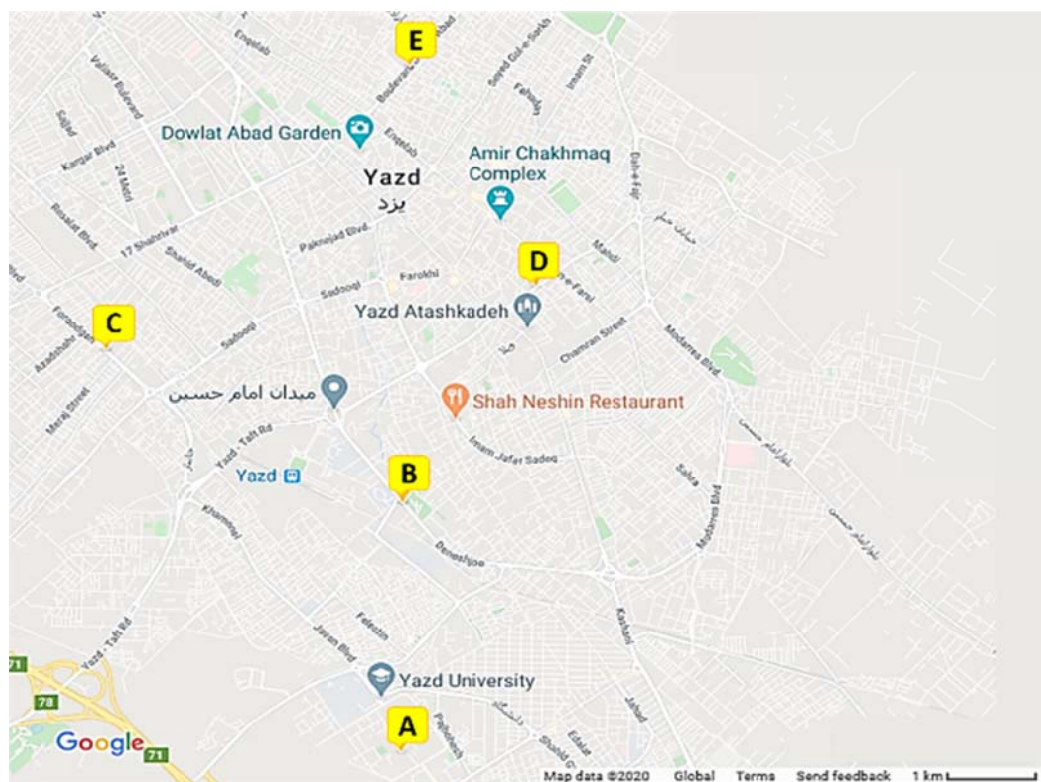
همچنین در سال ۲۰۱۲ پژوهشی با استفاده از روش بیناب‌نگاری فروشکست القایی لیزری بر نمونه هواویزهای آسیا صورت گرفت. نتایج نشان داد که تراکم فلزات سنگین در نمونه هواویزها در سه دوره زمانی بدون رخداد، رخداد‌های متوسط و رخداد‌های قوی متفاوت است. نتایج نشان داد که اگر توده هوا از مناطق صنعتی عبور کند، در طول دوره رخداد‌های متوسط و قوی غلظت عناصر آلاینده‌های انسانی مانند سرب، کروم، نیکل و روی با گذر زمان افزایش می‌یابد. دیگر عناصر مشاهده شده در سه دوره زمانی منیزیم، آلومینیوم و کلسیم هستند که غلظت این عناصر نیز در دوره رخداد‌های قوی نسبت

شوند. بر طبق پژوهش‌های متعدد دانشمندان، باد متلاطم باعث انتشار این ذرات در هوا شده و رخداد شدید این پدیده منجر به کاهش دید تا کمتر از ۱۰۰۰ متر می‌شود (شائو، ۲۰۰۸). قابل‌ذکر است که هر چه اندازه ذرات کوچک‌تر باشد این ذرات قادر خواهند بود مدت‌زمان بیشتری در هوا به‌صورت معلق باقی مانده و به سطوح بالایی جو منتقل شوند. در شکل ۲ میانگین تغییرات روزانه پارامترهای هواشناسی (دما، رطوبت نسبی، عمق میدان دید و سرعت باد) در دوره یک ماهه جمع‌آوری نمونه رسم شده است.

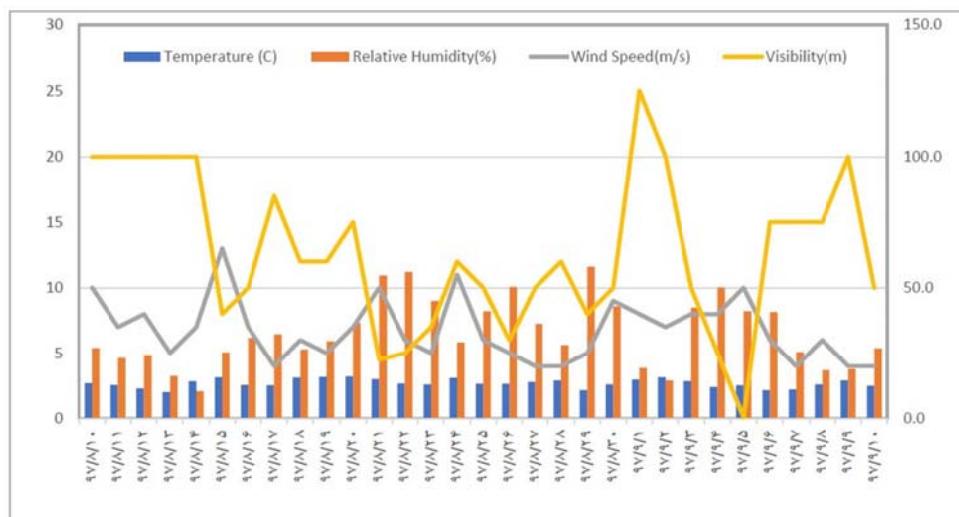
همان‌طور که قابل‌مشاهده است در پارامترهای هواشناسی در سه بازه‌ی زمانی ۱۵-۱۶ آبان ماه، ۲۱-۲۲ آبان ماه و ۴-۵ آذر ماه تغییرات اساسی دیده می‌شود از جمله اینکه رطوبت نسبی افزایش و دما کاهش یافته است و همچنین در طی این روزها سرعت باد افزایش و میدان دید افقی کاهش داشته است که می‌توان گفت پدیده ریزگرد در این بازه‌ها اتفاق افتاده است.

ظروف مخصوص کدگذاری شده‌اند و پس از آماده‌سازی نمونه‌ها متناسب با هر روش آزمایشگاهی، از جمله حذف مواد زاید همچون خرده شاخ و برگ درختان و مواد زائد، با ساختن قرص نمونه آزمایشگاهی مورد مطالعه قرار گرفته‌اند.

منابع اصلی هواویزها بیابان‌ها، اراضی با خاک سست، زمین‌های کشت نشده و مناطق خشک و نیمه‌خشک هستند (لیم و چان، ۲۰۰۶). شرایط ایجاد هواویز در مناطق خشک و نیمه‌خشک اغلب هوای ناپایدار است. در واقع تغییر در پارامترهای هواشناسی مانند دما، رطوبت نسبی و فشار منجر به وقوع پدیده ریزگرد می‌شود (آرامی و همکاران، ۱۳۹۷). ذرات ریزدانه و ریزگرد می‌توانند توسط بادهای جوی (با شدت کافی) از سطح زمین به حالت معلق درآیند و تا مسافت‌های طولانی انتقال یابند. به‌طور کلی ذراتی که کوچک‌تر از ۷۰ میکرومتر قطر دارند می‌توانند به‌صورت معلق در هوا قرار گرفته و در نتیجه باعث کاهش دید



شکل ۱. موقعیت مکان‌های نمونه‌های جمع‌آوری هواویزهای ریزی شهر یزد (A: صفائیه، B: آبشاهی، C: آزادشهر، D: اکبرآباد، E: جنت‌آباد).



شکل ۲. میانگین تغییرات روزانه پارامترهای هواشناسی از تاریخ ۱۰ آبان ماه تا ۱۰ آذر ماه ۱۳۹۷.

در (حسینی نسب و همکاران، ۱۳۹۵) آورده شده است. در این پژوهش از یک میکروسکوپ الکترونی با مدل VEGA3 TESCAN-SB برای ثبت تصاویر نمونه‌های آزمایشگاهی و طی سه مرحله با بزرگنمایی‌های مختلف مورد استفاده قرار گرفت.

۲-۳. روش پراش اشعه ایکس (XRD)

بیناب‌نگاری پراش پرتو ایکس برای شناسایی ساختارها، عناصر و ترکیبات تشکیل‌دهنده کانی‌های دانه‌ریز به کار می‌رود. الگوهای پراش اشعه ایکس حاوی قله‌هایی با شدت‌های متفاوت در زوایای مختلف هستند. هر کدام از این قله‌ها مربوط به لایه‌های خاص از بلورهای موجود در نمونه و زاویه هر قله مربوط به فاصله بین این صفحات است. تحلیل این الگوها شناسایی ترکیبات شیمیایی یا به اصطلاح رایج آن فازهای موجود در نمونه را فراهم می‌آورد. همچنین سطح زیر قله‌ها در الگو پراش پرتو ایکس متناسب با مقدار فازهای نمونه است، با استفاده از این روش می‌توان آنالیز نیمه کمی نیز انجام داد و علاوه بر نوع فازها، مقدار آنها را نیز با تقریب قابل قبولی به دست آورد (ساتسنگی و یداو، ۲۰۱۴). در این پژوهش دستگاه ASEWARE با مدل AW_XDM300 با آند مس به طول موج $1/54 \text{ \AA}$ و گام زمانی یک ثانیه جهت شناسایی

۲-۲. بررسی شکل، توزیع اندازه ذرات با استفاده از

تصاویر SEM

به منظور مطالعه اندازه و شکل ذرات، تصاویر ثبت شده آنها توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مورد بررسی قرار گرفت. به اختصار اساس یک میکروسکوپ الکترونی روبشی بدین شیوه است که الکترون‌هایی دارای شتاب بین ۱ تا ۳۰ کیلو وات با استفاده از تفنگ الکترونی به شکل یک پرتو الکترونی به نمونه تابیده می‌شوند. قطر این پرتو الکترونی معمولاً بعد از عبور از دو عدسی مغناطیسی متمرکز کننده حدود ۲ تا ۱۰ نانومتر کاهش می‌یابد و پس از برخورد الکترون‌ها با نمونه، الکترون‌های ثانویه و برگشتی تولید می‌شوند که با استفاده از دستگاه آشکارساز می‌توان برای تصویربرداری از آنها استفاده کرد. این روش قابلیت ثبت تصاویری با بزرگنمایی ۱۰ تا ۵۰۰۰۰۰ برابر و با قدرت تفکیک کمتر از ۱ تا ۲۰ نانومتر را دارد. همچنین به دلیل قطر بسیار پایین پرتو الکترونی، تصاویر دارای عمق میدان یالایی هستند که منجر به تولید ظاهری سه‌بعدی برای فهم ساختار سطحی نمونه می‌شود. به همین علت امروزه برای تعیین اندازه و مطالعه ریخت‌شناسی ذرات در زمینه‌های مختلف از میکروسکوپ الکترونی روبشی استفاده می‌شود. جزئیات معمول ثبت تصاویر با این روش به تفصیل در

روش از یک پالس لیزر برای برانگیخته کردن مواد استفاده می‌شود به صورتی که نمونه، پالس متمرکز شده فرودی را جذب می‌کند و بر اثر دریافت چگالی تابشی لیزری، بخشی از نمونه به شکل پلاسمای تابشی ناپایدار بسیار داغ با طول عمر زمانی بسیار کوتاه در مرتبه چند میکروثانیه تشکیل می‌شود. در پلاسمای تشکیل شده اتم‌های برانگیخته و یا یونیزه، فرآیند سرد شدن و فروافت به ترازهای پایه اتمی همراه با تابش‌های گسسته و شبه پیوسته‌ای مربوط به گذارهای اتمی همراه است. با ثبت خطوط نشری با استفاده از آشکارساز دقیق و نیز تحلیل بیناب ثبت شده، عناصر موجود در نمونه قابل شناسایی کمی و کیفی خواهند بود (راسجنباخ و همکاران، ۲۰۰۸). مزایایی همچون غیر تماسی بودن، سرعت بالا، غیر مخرب بودن و همچنین کم بودن مقدار ماده‌ی مورد آزمایش (در حد نانوگرم) سبب شده که این روش در زمینه‌های مختلف کاربرد داشته باشد و مورد توجه محققین قرار گیرد (ریحانی و همکاران، ۲۰۱۲). شکل ۳ آرایه اپتیکی نوعی به کار رفته در اندازه‌گیری‌های انجام شده در این کار را نشان می‌دهد.

برای انجام بیناب‌نگاری فروشکست القایی لیزری نمونه‌های هواویزها از دستگاه تجاری LIBSCAN100 ساخت شرکت Applied Photonic استفاده شد. این سیستم مجهز به لیزر Nd:YAG در طول موج ۱۰۶۴ نانومتر و انرژی خروجی ۱۰۰mJ با پهنای تپ 7 ± 2 نانوثانیه و نرخ تکرار متغیر ۱ تا ۲۰ هرتز است. پرتو خروجی لیزر توسط یک عدسی بر روی نمونه کانونی شده، تا شدت نسبی مورد نیاز تولید پلاسمای $(1/24 \text{ GW/cm})$ فراهم شود. نشر پلاسمای تولید شده از نمونه توسط فیبرهای اپتیکی جمع‌آوری و به آشکارساز فرستاده می‌شود. آشکارساز این سیستم از ۸ فیبر اپتیکی متصل به دستگاه بیناب‌نگار تشکیل شده است که قابلیت ثبت بیناب با دقت 0.04 نانومتر در ناحیه بینابی ۲۰۰ الی ۱۲۰۰ نانومتر را داراست.

فازهای اصلی و فرعی نمونه‌ها مورد استفاده قرار گرفت. برای مطالعه و شناسایی عناصر روش‌های گوناگونی وجود دارد به‌طور مثال روش‌های تتراسیون که در شیمی تجزیه استفاده می‌شود و روش‌های بیناب‌نگاری که امروزه به‌علت غیر مخرب بودن و دقت بالا توانسته‌اند مورد توجه همگان قرار گیرند. مزیت استفاده از روش‌های بیناب‌نگاری نسبت به روش‌های شیمیایی اغلب به دلیل سرعت بالا است و همچنین عدم مصرف مواد شیمیایی در این روش‌ها موجب کاهش هزینه و آلودگی می‌شود.

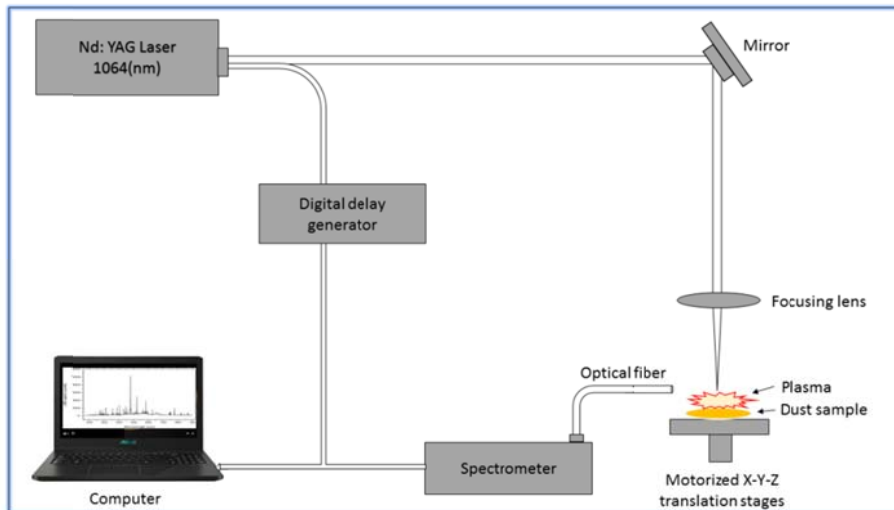
۲-۴. روش تفکیک انرژی پرتو ایکس (EDX)

بیناب‌نگاری تفکیک انرژی پرتو ایکس یک روش تحلیلی است که برای شناسایی عناصر موجود در یک نمونه استفاده می‌شود. زمانی که میکروسکوپ الکترونی به سیستم EDX مجهز باشد امکان شناسایی عناصر و فازهای مختلف نمونه را به ما می‌دهد. در این روش پس از برخورد پرتو الکترونی اولیه به نمونه، الکترون‌های مقید داخلی‌ترین لایه اتم رانده شده و به تبعه آن الکترون لایه بیرونی، در لایه‌های داخلی جایگزین می‌شوند، این رویداد همراه با تابش پرتو ایکس است. پرتوهای ایکس ساطع شده از نمونه به‌صورت قله‌هایی بر حسب افزایش عدد اتمی در بیناب EDX قرار می‌گیرند. به همین ترتیب از تحلیل بیناب سیگنال‌های پرتو ایکس تولید شده می‌توان عناصر موجود در نمونه را به‌صورت نیمه کمی شناسایی کرد. در این مقاله بیناب‌نگاری تفکیک انرژی پرتو ایکس با استفاده از دستگاه FESEM با مدل MIRA III و آشکارساز SAMX برای شناسایی عناصر موجود در نمونه‌های هواویز شهر یزد انجام گرفت.

۲-۵. روش بیناب‌نگاری فروشکست القایی لیزری

(LIBS)

بیناب‌نگار فروشکست القایی لیزری یکی از روش‌های بیناب‌نگاری است که بر پایه لیزر استوار است. در این



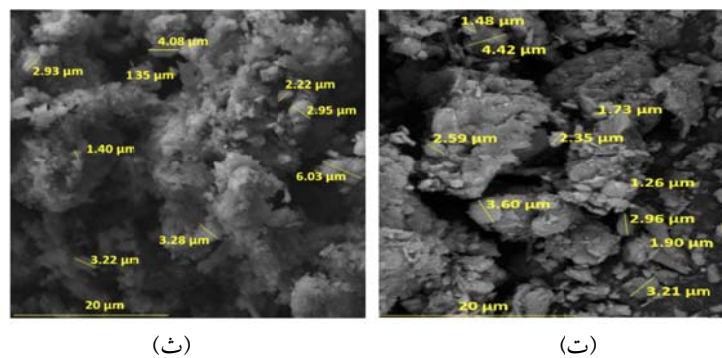
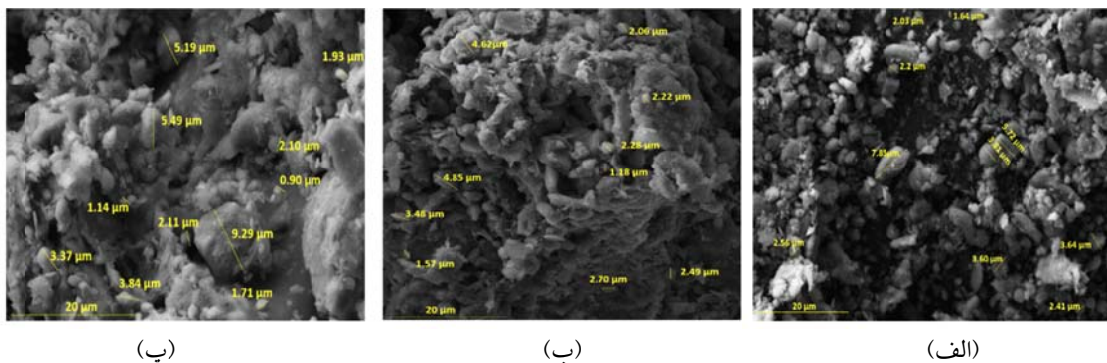
شکل ۳. طرحواره‌ای از چیدمان اپتیکی بیناب نگاری فروشکست لیزری.

۳. اندازه‌گیری‌ها و مشاهدات

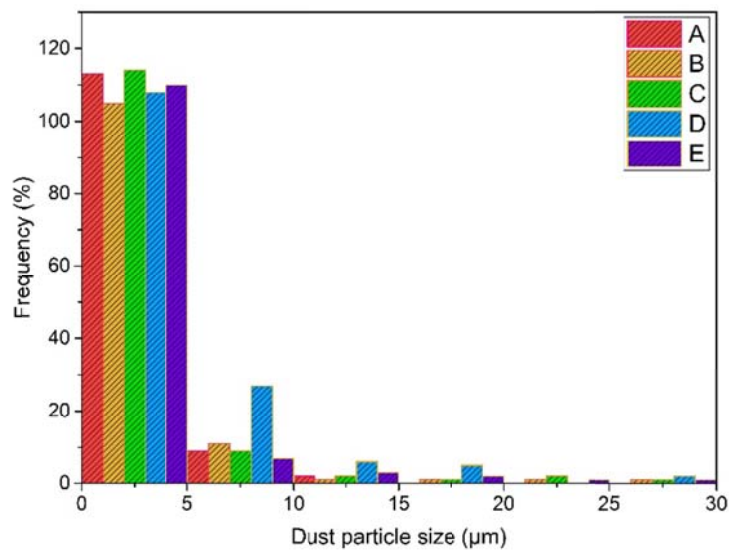
تصاویر ثبت شده SEM نمونه‌های هواویز مورد مطالعه شهر یزد در شکل ۴ آمده است. بررسی تصاویر SEM و همچنین اندازه و شکل ذرات نشان می‌دهد که شکل و نوع کانی‌های نمونه‌ها تقریباً مشابه‌اند.

شکل ذرات اغلب کروی، چندوجهی، منشوری و تجمع یافته‌اند. وجود ذراتی با ساختارهای کشیده و منشوری اغلب نشان‌دهنده وجود بلورهای کلسیت (CaCO_3) و

ذراتی با شکل‌های نامنظم و نزدیک به کروی نشان دهنده وجود بلورهای کوارتز (SiO_2) است (رودریگز و همکاران، ۲۰۰۹). همچنین نمودار هیستوگرام توزیع اندازه ذرات در شکل ۵ آمده است. تحلیل و بررسی تصاویر SEM و نمودار هیستوگرام مربوط به هر نمونه نشان داد که دامنه اندازه هواویزهای مورد مطالعه در محدوده ۱ تا ۳۰ میکرومتر با بیشینه توزیع اندازه ذرات بین ۲ تا ۷ میکرومتر است.



شکل ۴. تصاویر SEM مربوط به نمونه هواویزهای شهر یزد (الف) نمونه A، (ب) نمونه B، (پ) نمونه C، (ت) نمونه D و (ث) نمونه E.



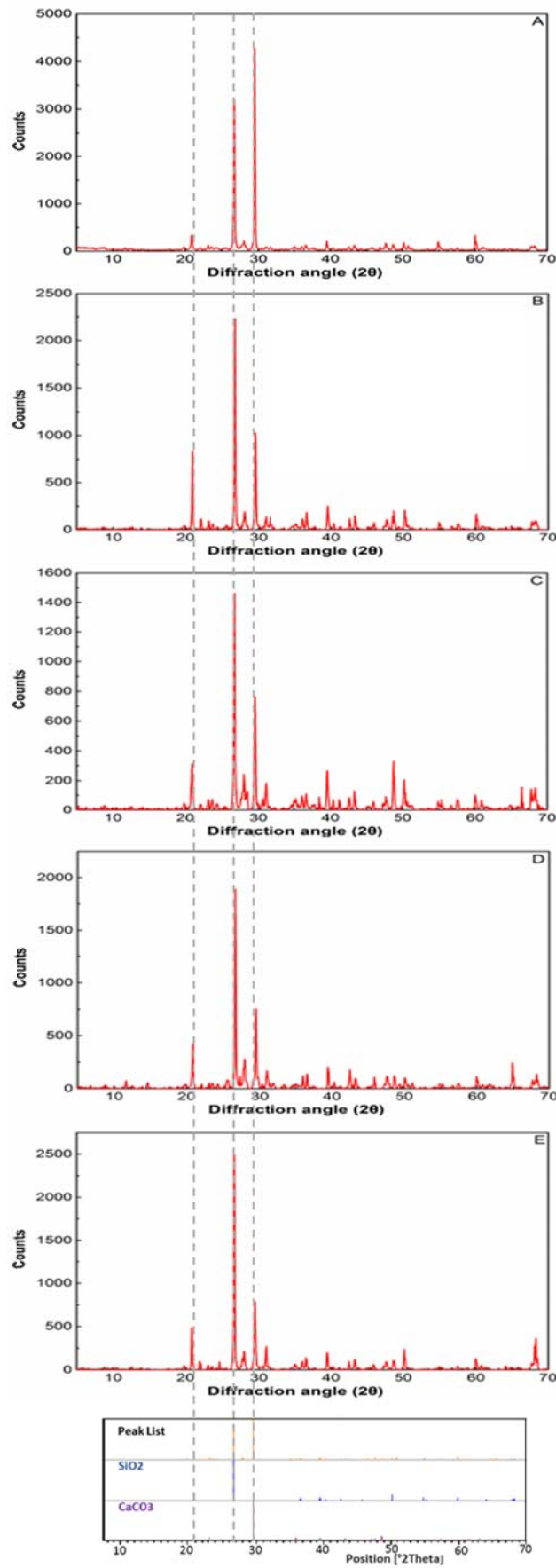
شکل ۵. هیستوگرام توزیع اندازه ذرات هواویز شهر یزد.

عناصر موجود در هواویزها یکی از روش‌های بیناب‌نگاری کارآمد در این زمینه، روش تفکیک انرژی پرتو ایکس است. بیناب‌های ثبت شده با استفاده از این روش برای پنج نمونه هواویز شهر یزد در شکل ۷ آمده است. انرژی هر یک از قله‌ها نشان دهنده حضور یک اتم خاص در نمونه‌ها است. شدت پرتوهای ایکس، متناسب با مقدار عنصر مورد مطالعه در نمونه است به طوری که قله‌های با ارتفاع بیشتر به معنی غلظت بیشتر عنصر مورد نظر در نمونه است. که این امر تجزیه و تحلیل عنصری کمی نمونه مجهول را فراهم می‌سازد.

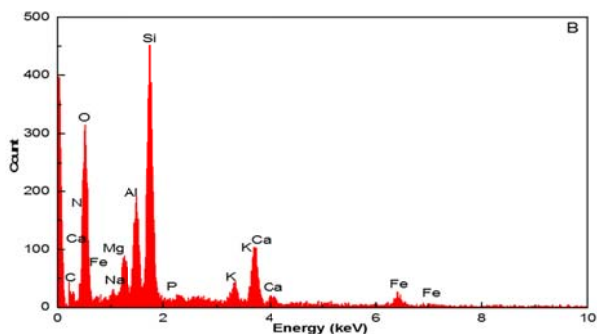
تحلیل الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌های آزمایشگاهی حاکی این واقعیت است که فراوانی نسبی کانی‌های دو گروه سیلیکات و کربنات در نمونه‌ها بیشتر است و فازهای اصلی مشاهده شده، کوارتز و کلسیت هستند. فازهای فرعی بیشتر ژیپس ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)، دولومیت ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) و آلومینیوم فسفات (AlPO_4) هستند. فازهای دیگری با فراوانی کم در نمونه‌ها مشاهده شد که به طور جامع در جدول ۱ آمده است. الگوی پراش پرتو ایکس همراه با کارت استاندارد فازهای اصلی نمونه A تا E در شکل ۶ آورده شده‌اند. همان‌گونه که پیش‌تر اشاره شد، به منظور شناسایی

جدول ۱. فازهای مشاهده شده در الگوهای پراش پرتو ایکس نمونه هواویزهای A، B، C، D و E سایت‌های انتخاب شده شهر یزد.

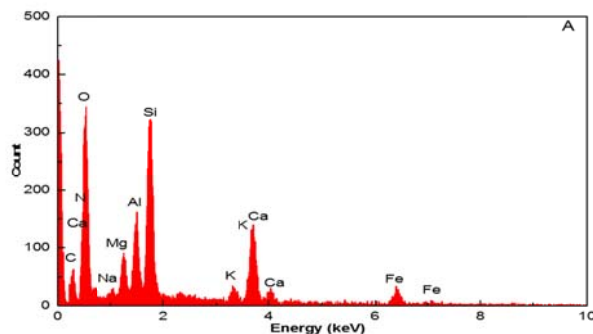
فازهای فرعی	فازهای اصلی	نمونه
$(\text{K}, \text{Na}) \text{AlSiO}_4, \text{Fe}_3\text{O}_4, \text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$	$\text{SiO}_2, \text{CaCO}_3$	A
$\text{AlPO}_4, \text{CaMg}(\text{CO}_3)_2, \text{CaO}, \text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{SiO}_2, \text{CaCO}_3$	B
$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2, \text{Al}_2\text{O}_3, \text{TiO}_2$	$\text{SiO}_2, \text{CaCO}_3$	C
$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}, \text{CaMg}(\text{CO}_3)_2, \text{SiS}_2, \text{Fe}_3\text{O}_4, \text{AlPO}_4$	$\text{SiO}_2, \text{CaCO}_3$	D
$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2, \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}, \text{AlPO}_4$	$\text{SiO}_2, \text{CaCO}_3$	E



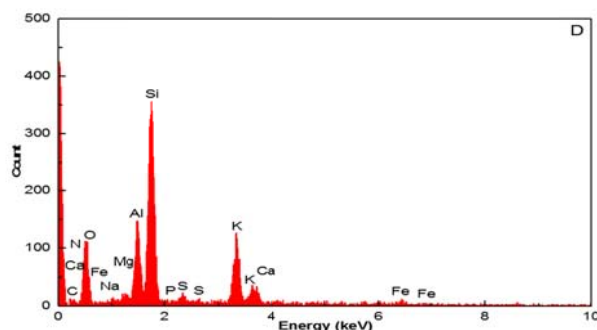
شکل ۶. کارت استاندارد فاز های اصلی و الگوی پراش اشعه ایکس نمونه A، نمونه B، نمونه C، نمونه D، نمونه E.



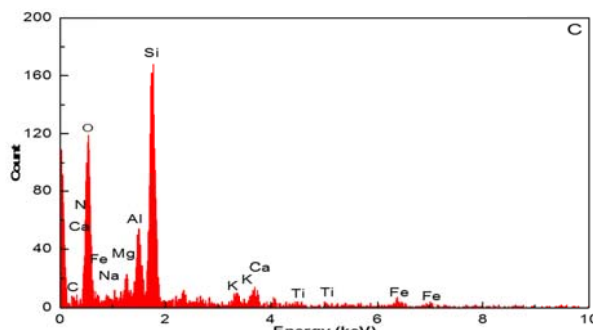
(ب)



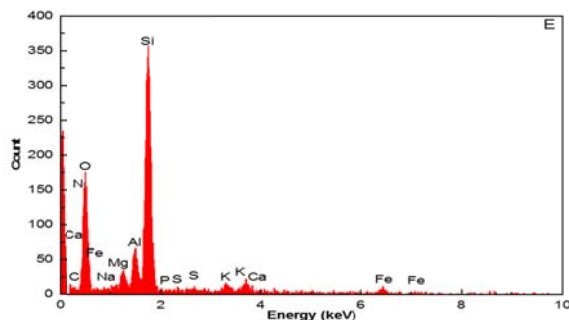
(الف)



(ت)



(پ)

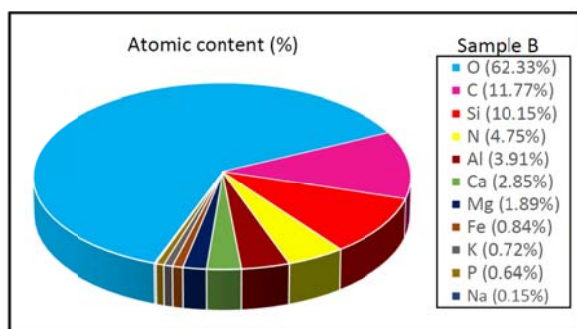


(ث)

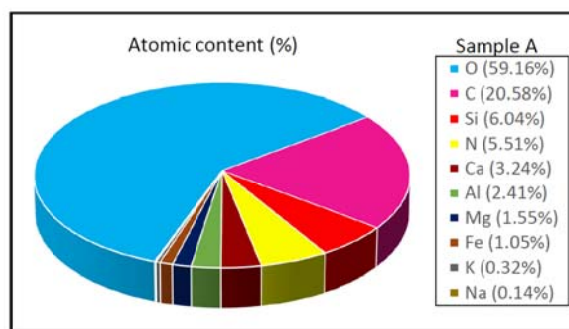
شکل ۷. بیناب تفکیک انرژی پرتو ایکس نمونه‌های هواویز الف) نمونه A، ب) نمونه B، پ) نمونه C، ت) نمونه D و ث) نمونه E.

عنصر کربن (C)، اکسیژن (O)، سیلیسیم (Si) با مقادیر قابل توجه در تمامی نمونه‌ها مشاهده شد. همچنین عناصر کلسیم (Ca)، آلومینیوم (Al)، منیزیم (Mg)، نیتروژن (N)، آهن (Fe)، گوگرد (S)، فسفر (P)، تیتانیم (Ti) با مقادیر کمتر در نمونه‌ها شناسایی شد. نوع و درصد اتمی عناصر موجود در هر نمونه به‌صورت نمودارهای دایره‌ای در شکل ۸ نشان داده شده است.

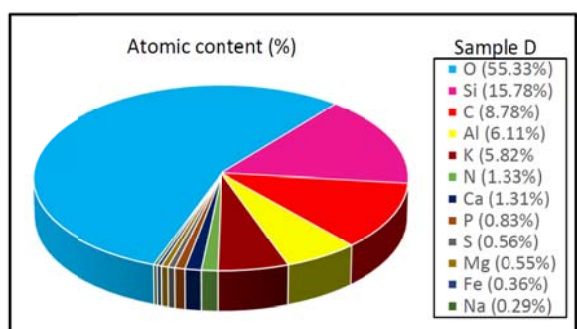
عنصر کربن (C)، اکسیژن (O)، سیلیسیم (Si) با مقادیر قابل توجه در تمامی نمونه‌ها مشاهده شد. همچنین عناصر کلسیم (Ca)، آلومینیوم (Al)، منیزیم (Mg)، نیتروژن (N)، آهن (Fe)، گوگرد (S)، فسفر (P)، تیتانیم (Ti) با مقادیر کمتر در نمونه‌ها شناسایی شد. نوع و درصد اتمی عناصر موجود در هر نمونه به‌صورت نمودارهای دایره‌ای در شکل ۸ نشان داده شده است.



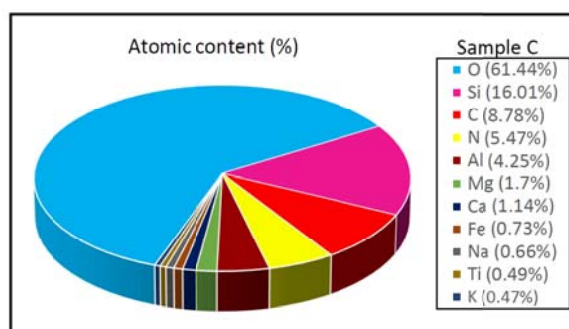
(ب)



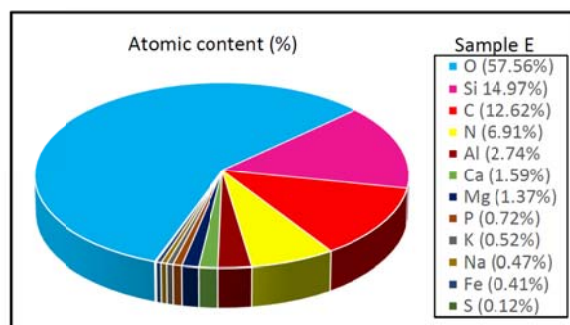
(الف)



(ت)



(پ)



(ث)

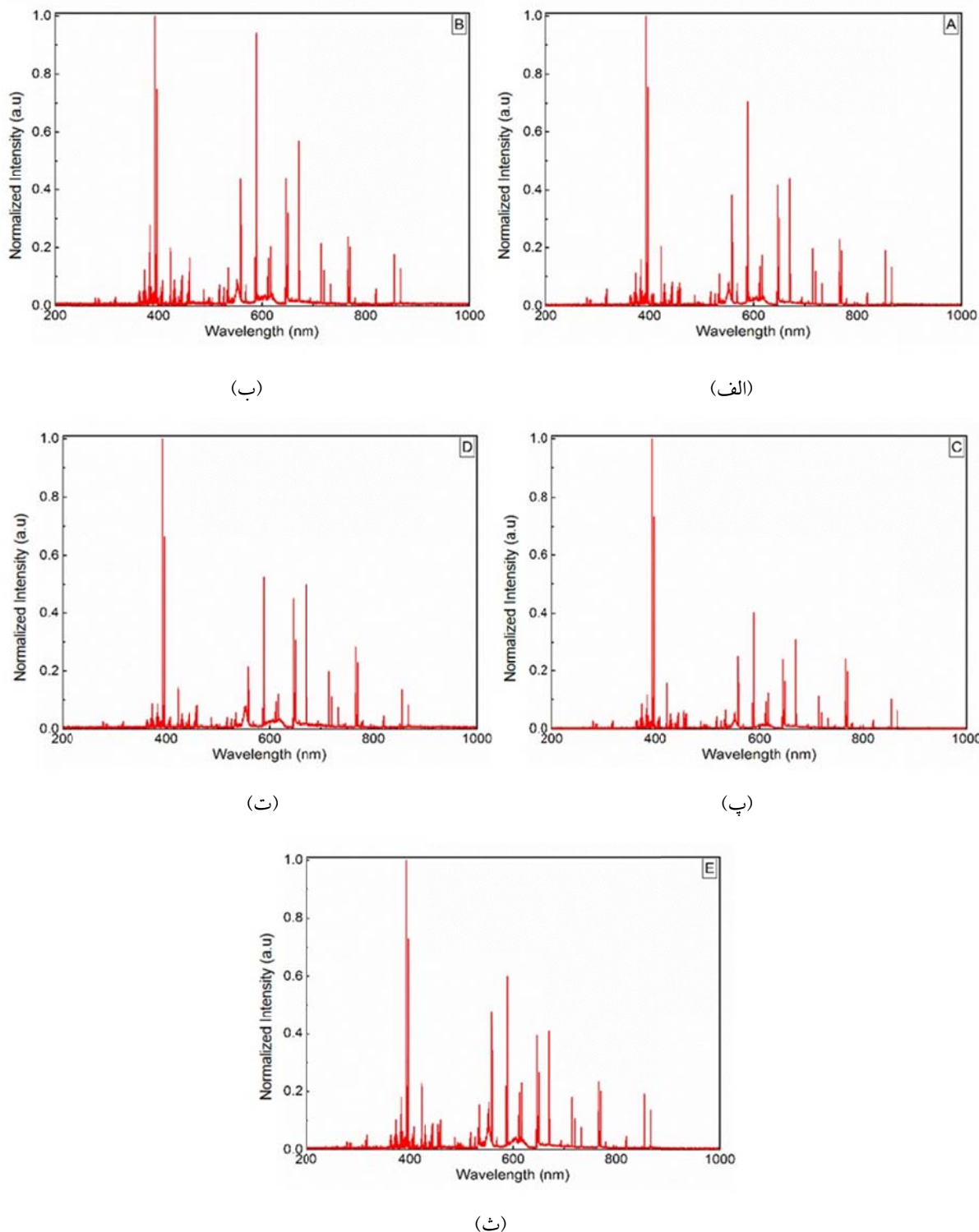
شکل ۸. درصد اتمی عناصر موجود در هواویزه‌های شهر یزد با استفاده روش EDX (الف نمونه A، ب نمونه B، پ نمونه C، ت نمونه D و ث نمونه E).

نمونه‌های مختلف مورد بررسی، نشان می‌دهد که محل بینایی خطوط متناظر در طول موج‌های یکسان (با دقت صدم نانومتر) قرار دارد و این حاکی از آن است که بیشتر عناصر تشکیل دهنده نمونه‌ها یکسان هستند و تنها شدت برخی قله‌ها به دلیل اختلاف نسبی تراکم برخی عناصر در بیناب‌ها متفاوت است. تحلیل بیناب‌های فروشکست القایی لیزری با استفاده از بانک داده‌ای خطوط بینایی اتمی در مرجع (NIST) صورت گرفت و نتایج نشان می‌دهد که عناصر

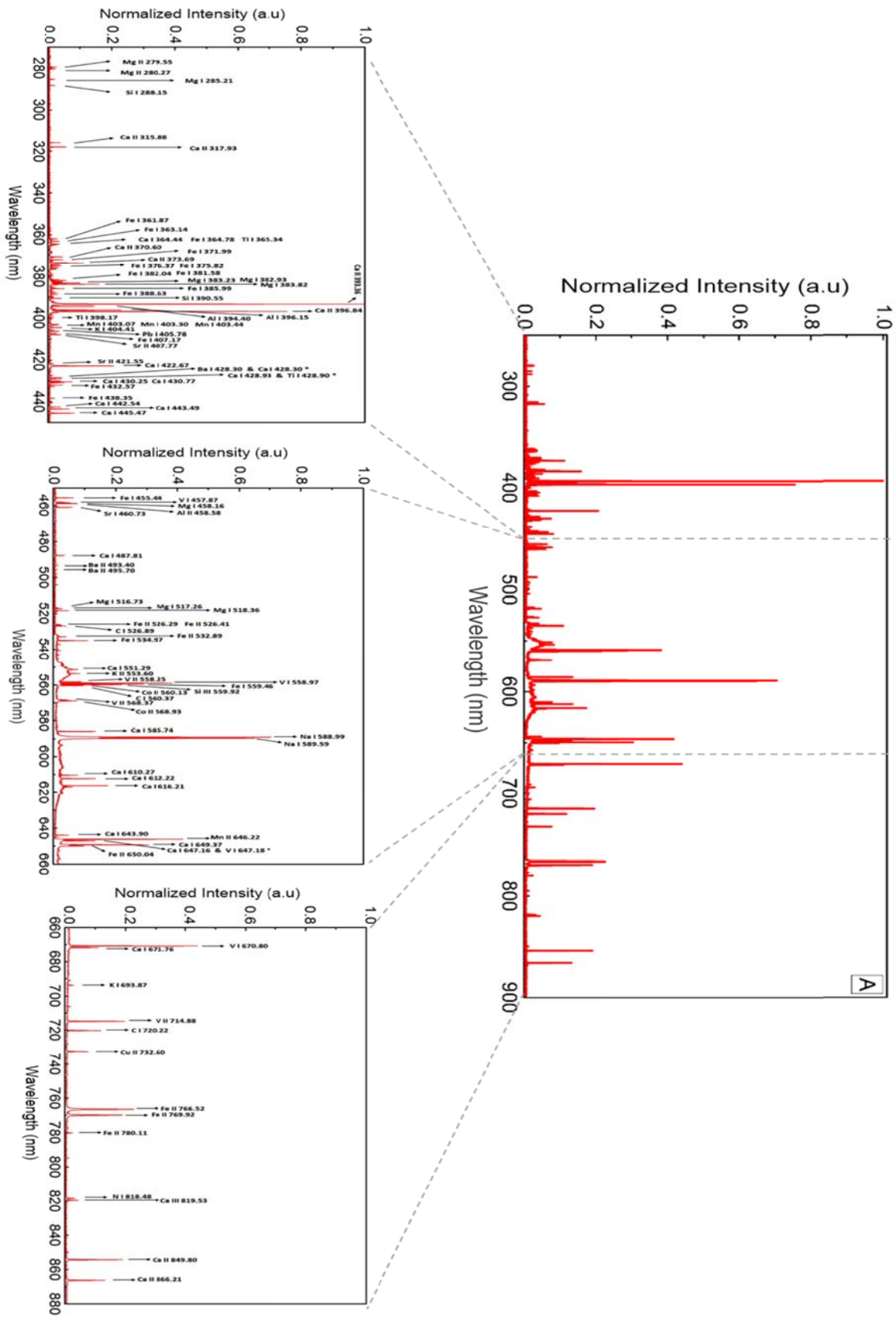
با تحلیل و بررسی عناصر شناسایی شده با استفاده از روش تفکیک پرتو ایکس و به منظور شناسایی عناصر فلزات سنگین موجود در نمونه‌ها روش بیناب‌نگاری فروشکست لیزری به دلیل دقت و سرعت بالا و همچنین مقدار کم نمونه مورد نیاز انتخاب و برای هر نمونه ده مرحله تابش‌دهی لیزری انجام پذیرفت. بیناب نشری فروشکست القایی لیزری میانگین ۵ نمونه گردوغبار شهر یزد در شکل ۹ آمده است. مقایسه خطوط بینایی مشاهده شده در بیناب ثبت شده

القایی لیزری مربوط به نمونه A در شکل ۱۰ در بازه‌های طول موجی مختلف نشان داده شده است. تمامی عناصر و طول موج خطوط استخراج شده در بیناب فروشکست القایی لیزری مربوط به هر عنصر در جدول ۲ آمده است.

کربن (C)، سیلیسیم (Si)، کلسیم (Ca)، آلومینیوم (Al)، منیزیم (Mg)، آهن (Fe)، پتاسیم (K)، منگنز (Mn)، وانادیوم (V)، کبالت (Co)، استرانسیوم (Sr)، باریوم (Ba)، سرب (Pb)، تیتانیوم (Ti) در نمونه‌های هواویز شهر یزد یافت شده‌اند. به‌عنوان تحلیل و ارایه نتایج، بیناب فروشکست



شکل ۹. بیناب فروشکست القایی لیزری ۵ نمونه گردوغبار ریزشی شهر یزد (الف) نمونه A، (ب) نمونه B، (پ) نمونه C، (ت) نمونه D و (ث) نمونه E.



شکل ۱۰. بیناب ثبت شده LIBS نمونه A در بازه‌های طول موجی (۲۷۰-۴۵۰ nm)، (۴۵۰-۶۶۰ nm) و (۶۶۰-۸۸۰ nm).

جدول ۲. نام عناصر و طول موج قله‌های مشاهده‌شده مربوط به بیناب LIBS نمونه A

نام عنصر	طول موج قله‌های مشاهده شده (nm)
C I	۵۲۶/۸۹ ، ۷۲۰/۲۲
Na I	۵۸۸/۹۹ ، ۵۸۹/۵۹
Mg I	۲۸۵/۲۱ ، ۳۸۲/۹۳ ، ۵۱۶/۷۳ ، ۵۱۷/۲۶ ، ۵۱۸/۳۶
Mg II	۲۷۹/۵۵ ، ۲۸۰/۲۷
Al I	۳۹۴/۴۰ ، ۳۹۶/۱۵
Si I	۲۸۸/۱۵ ، ۳۹۰/۵۵
Si III	۵۵۹/۹۲
K I	۴۰۴/۴۱ ، ۶۹۳/۸۷
Ca I	۳۶۴/۴۴ ، ۴۲۲/۶۷ ، ۴۲۸/۳۰ ، ۴۳۰/۲۵ ، ۴۳۰/۷۷ ، ۴۴۲/۵۴ ، ۴۴۳/۴۹ ، ۴۴۳/۴۷ ، ۴۴۵/۴۷ ، ۴۸۷/۸۱ ، ۶۱۰/۲۷ ، ۶۱۲/۲۲ ، ۶۱۶/۲۱ ، ۶۴۳/۹۰ ، ۶۴۶/۲۵ ، ۶۴۹/۳۷ ، ۶۷۱/۷۶
Ca II	۳۱۵/۸۸ ، ۳۱۷/۹۳ ، ۳۷۰/۶۰ ، ۳۷۳/۶۹ ، ۳۹۳/۳۶ ، ۳۹۶/۸۴ ، ۸۴۹/۸۰ ، ۸۶۶/۲۱
Ti I	۳۶۵/۳۴ ، ۳۹۸/۱۷
V I	۶۴۷/۱۸ ، ۶۷۰/۸۰
V II	۵۶۸/۳۷
Mn I	۴۰۳/۰۷ ، ۴۰۳/۳۰ ، ۴۰۳/۴۴
Fe I	۳۶۱/۸۷ ، ۳۶۳/۱۴ ، ۳۶۴/۷۸ ، ۳۷۱/۹۹ ، ۳۷۵/۸۲ ، ۳۷۶/۳۷ ، ۳۸۲/۵۸ ، ۳۸۲/۰۴ ، ۴۰۷/۱۷ ، ۴۳۲/۵۷ ، ۴۳۸/۳۵ ، ۷۸۰/۱۱ ، ۵۳۴/۹۷ ، ۵۵۹/۴۶
Co II	۵۶۰/۱۳ ، ۵۶۸/۹۳
Sr I	۴۶۰ /۷۳
Sr II	۴۰۷/۷۷ ، ۴۲۱/۵۵
Ba II	۴۹۳/۴۰ ، ۴۹۵/۷۰
Pb I	۴۰۵/۷۸

۴. بحث و جمع‌بندی

با توجه به تحلیل و بررسی تصاویر SEM توزیع اندازه هواویزهای مورد مطالعه ۵ ناحیه از شهر یزد از ۱ تا ۳۰ میکرومتر است که فراوانی اندازه ذرات بین ۲ تا ۷ میکرومتر است. فراوانی کانی‌های کوارتز و کلسیت نشان می‌دهد که هواویزهای شهر یزد اغلب خاستگاه کاملاً رسوبی دارند و به دلیل عدم توانایی این کانی‌ها در حمل و واکنش با فلزات، وجود ترکیبات حاوی عناصر خاص و فلزات، مرجع محلی دارند و منشأهای آنها غیر طبیعی است. همچنین منشأ کانی‌های ژئیس و دولومیت بیشتر سنگ‌های رسوبی هستند و البته این کانی‌ها در مصالح ساختمانی نیز استفاده می‌شوند. آلومینیوم فسفات و مگنتیت (Fe_3O_4) کانی‌های معدنی هستند که اغلب در معادن اطراف یزد

یافت می‌شوند. ترکیباتی مانند روتایل (TiO_2) و نفلین $(K,Na)AlSiO_4$ و در نمونه‌ها شناسایی شد که اغلب منشأ صنعتی دارند و به ترتیب در صنایع تولید شیشه و سرامیک و آلومینیوم سازی استفاده می‌شوند.

در نمونه‌های مورد مطالعه، عناصر کربن (C)، سیلیسیم (Si)، کلسیم (Ca)، آلومینیوم (Al)، منیزیم (Mg)، آهن (Fe) و پتاسیم (K) با استفاده از هر دو روش آنالیز عنصری (EDX) و (LIBS) شناسایی شدند. علاوه بر شناسایی این دسته از عناصر، استفاده از روش بیناب‌نگاری فروشکست القایی منجر به شناسایی عناصر سنگینی همچون منگنز (Mn)، وانادیوم (V)، کبالت (Co)، استرانسیوم (Sr)، باریم (Ba)، سرب (Pb) و تیتانیوم (Ti) در نمونه‌ها شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود خطوط نثری مربوط به عناصر سمی و

فلزات سنگین همچون وانادیم، کبالت و سرب در بیناب ثبت شده نمونه‌ها شدت کمی برخوردار است و این نشان دهنده آن است که غلظت این عناصر در مقایسه با عناصر دیگر کمتر است. وجود عناصر سنگینی مانند کبالت و سرب در هواویزهای شهر یزد اغلب به دلیل معادن اطراف این شهر است، البته این عناصر به ترتیب در صنایع تولید آلیاژهای برشکاری، رنگ‌سازی و لاستیک‌سازی بسیار کاربرد دارند. عنصر باریم واکنش‌پذیری بالایی دارد و هرگز در طبیعت به صورت عنصر آزاد یافت نمی‌شود. دلیل وجود این عنصر در هواویزهای شهر یزد می‌تواند به دلیل وجود معادن باریت ($BaSO_4$) اطراف این شهر و همچنین کاربرد این عنصر در صنعت تولید سیمان، شیشه و ظروف لعابی باشد. مقایسه دو روش آنالیز عنصری به کار گرفته شده در این پژوهش نشان داده است که به کارگیری بیناب‌نگاری فروشکست القایی لیزری به دلیل دقت اندازه‌گیری در شناسایی عنصری در مقایسه با روش (EDX)، شناسایی تعداد بیشتری از عناصر را فراهم می‌آورد. شایان ذکر است در بیناب‌های ثبت شده برخی از خطوط نثری بینابی مربوط به عناصر فسفر و گوگرد به دلیل قرار نگرفتن خطوط نثری ذاتی این دو عنصر در محدوده مرئی مشاهده نشده‌اند. این محدودیت با به کارگیری بیناب‌نگار تکمیلی که قادر به آشکارسازی خطوط بینابی در بازه طول موجی غیر از محدوده مرئی است رفع خواهد شد. علاوه بر این، آنچه غالباً در تحلیل بیناب‌های ثبت شده با روش (LIBS) در محیط هوا مرسوم است حذف خطوط نثری مشعل پلاسمایی ناشی از عناصر هوا از جمله اکسیژن و نیتروژن است. از این رو در بیناب‌های ثبت شده در کار خطوط نثری این عناصر مشاهده نشده‌اند.

در جمع‌بندی نهایی از نتایج به دست آمده در این پژوهش می‌توان گفت که به کارگیری روش بیناب‌نگاری فروشکست القایی لیزری به عنوان روشی تکمیلی و قابل مقایسه با دیگر روش‌های تحلیل عنصری، در شناسایی بسیاری از عناصر موجود در هواویزهای ریزشی شهر جهانی یزد موفق و دقیق بوده است.

تشکر و قدردانی

نویسندگان از جناب آقای دکتر عظیم‌زاده از دانشکده منابع طبیعی دانشگاه یزد که در جمع‌آوری نمونه‌های هواویزهای ریزشی راهنمایی نموده‌اند و از مسئولین محترم پژوهشکده علوم و فناوری اپتیک و لیزر دانشگاه صنعتی مالک اشتر و همکاری صمیمانه سرکار خانم دکتر همتی که ما را در انجام این پژوهش یاری نموده‌اند، صمیمانه سپاس و قدردانی می‌نمایند.

مراجع

- آرامی، ع.، اوتق، م.، محمدیان، ع.، اکبری، م. و زراسوندی، ع.، ۱۳۹۷، تحلیل مطالعات مخاطره گردوغبار در جنوب غرب ایران در دوره ۲۲ ساله (۱۹۹۶-۲۰۱۷)، نشریه تحلیل فضایی محیطی، (۱) ۵، ۳۹-۶۶.
- جبالی، ع.، اختصاصی، م.، میرزاده، م. و زارع چاهوکی، ا.، ۱۳۹۶، پایش و ارزیابی میزان غلظت هواویزهای حاکم بر شهر یزد، چهارمین همایش ملی فرسایش بادی و طوفان‌های گردوغبار، یزد، ایران.
- حسینی نسب، ف.، افسری ولایتی، م. و قاسمی‌نژاد لیچایی، م.، ۱۳۹۵، علوم و فناوری نانو، انتشارات کوچک آموزش، تهران-ایران.
- عزیزی، ق.، میری، م. و نبوی، س. ا.، ۱۳۹۱، ردیابی پدیده گرد و غبار در نیمه غربی ایران، فصلنامه مطالعات جغرافیایی مناطق خشک، ۲(۷)، ۶۳-۸۱.
- دلفراز، م.، معماریان، م. ح. و جغتایی، م.، ۱۳۹۶، مطالعه مشخصات فیزیکی هواویزهای موجود در طوفان‌های گرد و غبار منطقه یزد، پایان‌نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه یزد، یزد، ایران.
- عظیم‌زاده، ح.، منتظر قائم، م.، ترابی میرزایی، ف. و تجملیان، م.، ۱۳۸۹، اندازه‌گیری غبار ریزشی سطح شهر یزد با استفاده از تله رسوبگیر MDCO در دوره سه ماهه تابستان ۱۳۸۹، دومین همایش ملی فرسایش بادی، یزد، ایران.

- Al-Hurban, A. E. and Al-Ostad, A. N., 2010, Textural characteristics of dust fallout and potential effect on public health in Kuwait City and suburbs. *Environmental Earth Sciences*, 60(1), 169-181.
- Aïssa, B., Isaifan, R. J., Madhavan, V. E. and Abdallah, A. A., 2016, Structural and physical properties of the dust particles in Qatar and their influence on the PV panel performance. *Scientific Reports*, 6(July), 1-12.
- Carranza, J. E., Fisher, B. T., Yoder, G. D. and Hahn, D. W., 2001, On-line analysis of ambient air aerosols using laser-induced breakdown spectroscopy. *Spectrochimica Acta-Part B Atomic Spectroscopy*, 56(6), 851-864.
- Cheng, M. D., 2000, Real-time measurement of trace metals on fine particles by laser-induced plasma techniques. *Fuel Processing Technology*, 65, 219-229.
- Dong, F. Q., Chen, W., Dai, Q. W., Deng, Y. Q., He, P., He, X. C., Tang, J., Liu, L. Z. and He, H., 2015, Characterization of mineralogy and surface zeta potential of atmospheric dust fall in northwest China. *Mineralogy and Petrology*, 109(3), 387-395.
- Fisher, B. T., Johnsen, H. A., Buckley, S. G. and Hahn, D. W., 2001, Temporal gating for the optimization of laser-induced breakdown spectroscopy detection and analysis of toxic metals.
- Gallou, G., Sirven, J. B., Gallou, G., Dutouquet, C., Bihan, O. Le and Frejafon, E., 2011, Aerosols analysis by libs for monitoring of air pollution by industrial sources. *Aerosol Science and Technology*, 45(8), 918-926.
- Kwata, M. and Moja, S., 2017, Characterization of Settleable Dust and Surface Dust Samples from the Old and Abandoned Asbestos Mine Dumps in the Limpopo Province, South Africa. *J Pollut Eff Cont.*, 5(4), 206.
- Hahn, D. W., 1998, Laser-induced breakdown spectroscopy for sizing and elemental analysis of discrete aerosol particles. *Applied Physics Letters*, 72(23), 2960-2962.
- Hahn, D. W. and Lunden, M. M., 2000, Detection and analysis of aerosol particles by laser-induced breakdown spectroscopy. *Aerosol Science and Technology*, 33(1-2), 30-48.
- Hettinger, B., Hohreiter, V., Swingle, M. and Hahn, D. W., 2006, Laser-induced breakdown spectroscopy for ambient air particulate monitoring: Correlation of total and speciated aerosol particle counts. *Applied Spectroscopy*, 60(3), 237-245.
- Hong, Y. C., Pan, X. C., Kim, S. Y., Park, K., Park, E. J., Jin, X., Yi, S. M., Kim, Y. H., Park, C. H., Song, S. and Kim, H., 2010, Asian Dust Storm and pulmonary function of school children in Seoul. *Science of the Total Environment*, 408(4), 754-759.
- Kumar, B., Verma, K. and Kulshrestha, U., 2014, Deposition and Mineralogical Characteristics of Atmospheric Dust in relation to Land Use and Land Cover Change in Delhi (India). *Geography Journal*, 2014, 1-11.
- Kwak, J. H., Kim, G., Kim, Y. J. and Park, K., 2012, Determination of heavy metal distribution in pm 10 during asian dust and local pollution events using Laser Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS). *Aerosol Science and Technology*, 46(10), 1079-1089.
- Li, Z., Ma, Z., van der Kuijp, T. J., Yuan, Z. and Huang, L., 2014, A review of soil heavy metal pollution from mines in China: Pollution and health risk assessment. *Science of the Total Environment*, 468-469, 843-853.
- Lim, J. Y. and Chun, Y., 2006, The characteristics of Asian dust events in Northeast Asia during the springtime from 1993 to 2004. *Global and Planetary Change*, 52(1-4), 231-247.
- Lue, Y. L., Liu, L. Y., Hu, X., Wang, L., Guo, L. L., Gao, S. Y., Zhang, X. X., Tang, Y., Qu, Z. Q., Cao, H. W., Jia, Z. J., Xu, H. Y. and Yang, Y. Y., 2010, Characteristics and provenance of dustfall during an unusual floating dust event. *Atmospheric Environment*, 44(29), 3477-3484.
- Martin, M. Z., Cheng, M. D. and Martin, R. C., 1999, Aerosol measurement by laser-induced plasma technique: A review. *Aerosol Science and Technology*, 31(6), 409-421.
- Mukherjee, D. and Cheng, M. D., 2008, Quantitative analysis of carbonaceous aerosols using laser-induced breakdown spectroscopy: A study on mass loading induced plasma matrix effects. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 23(1), 119-128.
- Noll, R., 2012, Laser-Induced Breakdown Spectroscopy Fundamentals and Applications.
- Onder, S. and Dursun, S., 2006, Air borne heavy metal pollution of Cedrus libani (A. Rich.) in the city centre of Konya (Turkey). *Atmospheric Environment*, 40(6), 1122-1133.
- Rauschenbach, I., Lazic, V., Pavlov, S. G., Hübers, H. W. and Jessberger, E. K., 2008, Laser induced breakdown spectroscopy on soils and rocks: Influence of the sample temperature, moisture and roughness. *Spectrochimica Acta-Part B Atomic Spectroscopy*, 63(10), 1205-1215.
- Reyhani, A., Mortazavi, S. Z., Parvin, P. and Mahmoudi, Z., 2012, Simultaneous laser induced breakdown spectroscopy and Pd-assisted methane decomposition at different pressures. *Spectrochimica Acta-Part B Atomic Spectroscopy*, 74-75, 124-130.
- Rodríguez, I., Galí, S. and Marcos, C., 2009, Atmospheric inorganic aerosol of a non-industrial city in the centre of an industrial region of the North of Spain, and its possible influence on the climate on a regional scale.

- Environmental Geology, 56(8), 1551–1561.
- Sandstrom, T. and Forsberg, B., 2008, Desert dust: An unrecognized source of dangerous air pollution, *Epidemiology*, 19(6), 808–809.
- Satsangi, P. G. and Yadav, S., 2014, Characterization of PM_{2.5} by X-ray diffraction and scanning electron microscopy-energy dispersive spectrometer: Its relation with different pollution sources. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 11(1), 217–232.
- Senthil Kumar, R. and Rajkumar, P., 2014, Characterization of minerals in air dust particles in the state of Tamilnadu, India through FTIR, XRD and SEM analyses. *Infrared Physics and Technology*, 67, 30–41.
- Shao, Y. aping., 2008, *Land-Surface Modelling. Physics and Modelling of Wind Erosion*, 91–115.
- Song, Y. C., Eom, H. J., Jung, H. J., Malek, M. A., Kim, H. K., Geng, H. and Ro, C. U., 2013, Investigation of aged Asian dust particles by the combined use of quantitative ED-EPMA and ATR-FTIR imaging. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 13(6), 3463–3480.
- Wang, S., Wang, J., Zhou, Z. and Shang, K., 2005, Regional characteristics of three kinds of dust storm events in China. *Atmospheric Environment*, 39(3), 509–520.
- Wang, X., Dong, Z., Zhang, C., Qian, G. and Luo, W., 2009, Characterization of the composition of dust fallout and identification of dust sources in arid and semiarid North China. *Geomorphology*, 112(1–2), 144–157.
- Zarasvandi, A., Carranza, E. J. M., Moore, F. and Rastmanesh, F., 2011, Spatio-temporal occurrences and mineralogical-geochemical characteristics of airborne dusts in Khuzestan Province (southwestern Iran). *Journal of Geochemical Exploration*, 111(3), 138–151.
- Zhang, R., Han, Z., Cheng, T. and Tao, J., 2009, Chemical properties and origin of dust aerosols in Beijing during springtime. *Particuology*, 7(1), 61–67.
- “NIST: Atomic Spectra Database Lines Form.” https://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/lines_form.html (accessed May 28, 2020).

Elemental analysis of air-full dust in World heritage city of Yazd by Laser Induced Breakdown Spectroscopy

Sedighi, N.¹ and Haddad, M. A.^{2*}

1. M.Sc. Student, Department of Physics, Yazd University, Yazd, Iran

2. Assistant Professor, Department of Physics, Yazd University, Yazd, Iran

(Received: 12 Sep 2020, Accepted: 24 Jan 2021)

Summary

The dust and the environmental pollutions caused by dust storms are a serious environmental hazard, particularly in arid and semi-arid civilian regions in the world. Controlling and decreasing the harmful or undesirable effects of dust can be achieved by accurately identifying and analyzing dust samples. For this goal, various elemental analysis methods are commonly used for identifying and characterizing dust materials.

The City of Yazd (UNESCO Heritage Center) is located in Iran's central region. It is surrounded by many industrial, mineral sites, and deserts. The city's urban areas suffer air pollution due to seasonal wind, the lack of annual rainfall, and dust storms. Hence, the dust concentration reaches higher than of standard limits occasionally in this city. In this paper, a study to characterize and analyze the falling-dust in Yazd city is reported. Initially, the sampling procedure was conducted at five different locations for two months using marble dust collectors. The size distributions and morphology of dust samples were studied by Scanning Electron Microscopy (SEM), X-Ray Diffraction technique (XRD). Moreover, samples' elemental composition was analyzed using Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy (EDX) and distinctly, Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIB). The analysis of SEM images and XRD patterns of dust particles allows studying the dust's size and morphology of samples. The size of 1 to 30 microns was estimated for the dust particles with the maximum size distributions between 2 to 7 microns. Also, capsular, triangular, spherical, irregular, and polyhedral shapes are revealed by recorded particles' images. The XRD analyses show the existence of silicates, carbonates, phosphates mineral groups, calcites, quartz, gypsum, magnesium carbonate, and aluminum phosphates components in samples.

Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) is a non-contact, fast response, high sensitivity, real-time, and multi-elemental analytical detection technique based on emission spectroscopy to measure the elemental composition. The elemental characterization of powder samples was carried out by investigating the emission spectra of breakdown plasma in the sample region. A 1064-nm Nd:YAG laser operating at high energy (100 mJ, 1 to 20 Hz), was focused on the surface of the tiny amount of powder sample to form an emitting plasma. The emission of produced plasma from the sample was collected by eight optical fibers and was detected by the spectrometer. The applied experimental setup allowed to record spectra in the range of 200 to 1200 nm with a spectral resolution of 0.4 nm. In total, 74 atomic emission lines of generated plasma were analyzed. Spectral analysis of obtained spectra enables to identify several elements such as calcium, silicon, iron, magnesium, aluminum, carbon, and other elements with less abundance such as potassium, sodium, strontium, manganese, titanium, cobalt, vanadium, barium and lead in the elemental composition of dust samples. The results deduced using the LIBS technique agree unambiguously with results obtained by EDX analysis of dust samples in this work. It is found that Laser-Induced Breakdown spectroscopy is a rapid, reliable, and powerful analytical tool for the diagnostic and detection of multiple elements for solid dust samples. Also, this technique is comparable with standard methods such as atomic absorption spectroscopy (AAS) and X-Ray Fluorescence (XRF) for chemical and elemental analysis of urban, mineral, and industrial dust.

Keywords: Dust, Morphological, Laser-Induced Breakdown Spectroscopy, X-Ray Diffraction, Energy-Dispersive X-Ray Spectroscopy, Scanning Electron Microscope.

* Corresponding author:

mahaddad@yazd.ac.ir