

การตรึงสารหนูโดยธรรมชาติในพื้นที่ชุ่มน้ำธรรมชาติ
บริเวณเหมืองทองทุ่งคำ อำเภอวังสะพุง จังหวัดเลย



นางสาวอภิญญา ทองอันทัง

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาวิศวกรรมระบบอุตสาหกรรมและสิ่งแวดล้อม
มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี
ปีการศึกษา 2568

NATURAL ATTENUATION OF ARSENIC IN NATURAL WETLANDS
AT THUNG KHAM GOLD MINE WANG SAPHUNG DISTRICT,
LOEI PROVINCE



A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements for the
Degree of Master of Engineering in Industrial System and Environmental Engineering
Suranaree University of Technology
Academic Year 2025

การเรียงสารหนูโดยธรรมชาติในพื้นที่ชุ่มน้ำธรรมชาติ
บริเวณเหมืองทองทุ่งคำ อำเภอวังสะพุง จังหวัดเลย

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี อนุมัติให้นับวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษา
ตามหลักสูตรปริญญาโทบริหารธุรกิจ

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์



(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. พิชรินทร์ ราชไธ)

ประธานกรรมการ



(รองศาสตราจารย์ ดร. เนตรนภิส ต้นเต็มทรัพย์)

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์



(ดร. วันทนา คล้ายสุบรรณ)

กรรมการ (อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม)



(อาจารย์ ดร. นิตราเพชร ยศพล)

กรรมการ



(ดร. พินิจ กิจขุนทด)

กรรมการ



(รองศาสตราจารย์ ดร. ยุพาพร รักสกุลพิวัฒน์)
รักษาการแทนรองอธิการบดีฝ่ายวิชาการและ
ประกันคุณภาพ



(รองศาสตราจารย์ ดร. พรศิริ จงกล)
คณบดีสำนักวิชาวิศวกรรมศาสตร์

อภิญา ทองอั้ง : การตรึงสารหนูโดยธรรมชาติในพื้นที่ชุ่มน้ำธรรมชาติบริเวณเหมืองทอง
ทุ่งคำ อำเภอสว่างซ่ง จังหวัดเลย (NATURAL ATTENUATION OF ARSENIC IN NATURAL
WETLANDS AT THUNG KHAM GOLD MINE WANG SAPHUNG DISTRICT, LOEI
PROVINCE)

อาจารย์ที่ปรึกษา: รองศาสตราจารย์ ดร. เนตรนภิส ต้นเต็มทรัพย์, 127 หน้า.

คำสำคัญ : สารหนู, เหมืองทองคำ, ตะกอนดิน, การตรึงโดยธรรมชาติ, แสงซินโครตรอน, XANES

บริเวณพื้นที่อำเภอสว่างซ่ง จังหวัดเลย สารหนูในดินเกิดขึ้นตามกระบวนการทางธรณีวิทยา
ธรรมชาติ จากการแทรกตัวของหินอัคนีชนิดแกรโนไดโอไรต์ที่พดพาสารละลายแร่โลหะขึ้นมาสะสม
ตัวตามรอยแตกของหินทราย โดยพบสารหนูในรูปแบบของแร่อาร์เซโนไฟไรต์ (Arsenopyrite;
FeAsS) สะสมตัวร่วมกับสายแร่ทองคำ กระบวนการผุพังตามธรรมชาติและกิจกรรมการทำเหมือง
ทองคำ ส่งผลให้สารหนูถูกปลดปล่อยและไหลมาทับถมในลำห้วยภูเหล็ก ซึ่งเป็นระบบนิเวศลำน้ำ
ธรรมชาติติดกับพื้นที่เหมือง โดยสารหนูจะเข้ายึดเกาะกับแร่เหล็กและอะลูมิเนียมออกไซด์ในตะกอน
ดิน งานวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์หลักเพื่อ (1) ศึกษาปริมาณสารหนูและองค์ประกอบทางเคมีของตะกอน
ดินในพื้นที่ชุ่มน้ำธรรมชาติ พร้อมทั้งอธิบายความสัมพันธ์ของปัจจัยแวดล้อมที่ส่งผลต่อรูปแบบการ
กระจายตัวของสารหนูตามระดับความลึกและระยะทาง และ (2) จำแนกรูปแบบทางเคมี ตลอดจน
อธิบายความสัมพันธ์และกลไกการเปลี่ยนรูปของสารหนูในตะกอนดิน การศึกษานี้ดำเนินการเก็บ
ตัวอย่างตะกอนดิน ณ ลำห้วยภูเหล็ก ตามระยะทาง 3 จุด ได้แก่ จุดต้นน้ำ จุดกลางน้ำ และจุดปลาย
น้ำ โดยเก็บตัวอย่างทุกความลึก 5 เซนติเมตร จนถึงระดับความลึกสูงสุด 150 เซนติเมตร จากนั้น
นำตัวอย่างมาวิเคราะห์ปริมาณสารหนูด้วยเครื่อง ICP-OES และ ED-XRF ควบคู่กับการประยุกต์ใช้
เทคนิคสเปกโทรสโกปีการดูดกลืนรังสีเอกซ์บริเวณขอบใกล้ (X-ray Absorption Near Edge
Structure: XANES)

ผลการศึกษาพบว่า ตะกอนดินในพื้นที่ศึกษามีลักษณะเป็นดินลูกรังเนื้อละเอียดที่อุดมไปด้วย
กลุ่มแร่เหล็ก (ร้อยละ 4.73–78.21) และอะลูมิเนียมออกไซด์ (ร้อยละ 0–6.47) โดยตรวจพบปริมาณ
สารหนูทั้งหมดอยู่ในช่วงความเข้มข้น 0 ถึง 1,911 มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม ซึ่งสูงกว่าเกณฑ์มาตรฐาน
คุณภาพดินและค่าพื้นฐานทางธรณีเคมีตามธรรมชาติอย่างมีนัยสำคัญ เมื่อพิจารณาการกระจายตัว
ตามความลึกพบว่า ปริมาณสารหนูทั้งหมดในชั้นตะกอนส่วนบน (ความลึก 0–40 เซนติเมตร) มีค่าสูง
กว่าชั้นตะกอนระดับล่าง (ความลึก 45–150 เซนติเมตร) อย่างมีนัยสำคัญในทุกจุดเก็บตัวอย่าง และ
ตรวจพบสัดส่วนของอาร์เซเนต (As^{5+}) สูงกว่าอาร์เซไนต์ (As^{3+}) อย่างมีนัยสำคัญทางสถิติในภาพรวม
ทั้งนี้ จากการวิเคราะห์ความแปรปรวนทางสถิติเพื่อเปรียบเทียบตามระดับความลึก พบว่า ปริมาณ
ความเข้มข้นของทั้งอาร์เซเนต (As^{5+}) และอาร์เซไนต์ (As^{3+}) ต่างมีรูปแบบการกระจายตัวในทิศทาง
เดียวกัน กล่าวคือ มีปริมาณการสะสมตัวสูงในชั้นตะกอนส่วนบน และมีแนวโน้มลดต่ำลงอย่างมี
นัยสำคัญทางสถิติเมื่อเข้าสู่ชั้นตะกอนระดับล่าง ($p < 0.05$)

สำหรับการจำแนกรูปแบบทางเคมีด้วยเทคนิค XANES ผ่านแบบจำลอง LCF แสดงให้เห็นว่า
สารหนูส่วนใหญ่ในตะกอนดินสะสมตัวอยู่ในรูปอาร์เซเนต (As^{5+}) โดยมีลักษณะการเปลี่ยนผ่านของแร่

รองรับ ตามระดับความลึกอย่างชัดเจน ในชั้นตะกอนผิวหน้า (ความลึก 5–40 เซนติเมตร) ภายใต้สภาวะออกซิไดซ์ สารหนูส่วนใหญ่ถูกตรึงไว้อย่างเสถียรในรูปอาร์เซเนตบนแร่กิบไซต์ (As^{5+} -Gibbsite, $\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3$) ในสัดส่วนสูงสุดถึงร้อยละ 88.0 อย่างไรก็ตาม เมื่อระดับความลึกเพิ่มมากขึ้นและสภาพแวดล้อมเริ่มเข้าสู่สภาวะรีดิวซ์ พบการเปลี่ยนผ่านของแร่รองรับไปสู่กลุ่มแร่เหล็กออกไซด์ โดยมีแร่เกอไทต์ (As^{5+} -Goethite, $\alpha\text{-FeO}(\text{OH})$) และเลปโดโครไซต์ (As^{5+} -Lepidocrocite, $\gamma\text{-FeO}(\text{OH})$) กลายเป็นองค์ประกอบหลักที่ควบคุมกลไกการดูดซับในชั้นดินลึก (ความลึก 100–150 เซนติเมตร) นอกจากนี้ ยังตรวจพบว่าสัดส่วนของอาร์เซไนต์ (As^{3+}) มีการเพิ่มขึ้นอย่างมีนัยสำคัญตามความลึกที่เพิ่มขึ้น โดยมีค่าสูงสุดที่ร้อยละ 32.1 ที่ระดับความลึก 150 เซนติเมตร การเพิ่มขึ้นของอาร์เซไนต์ (As^{3+}) สอดคล้องกับการตรวจพบการลดลงของค่าพลังงานขอบดูดกลืน (E_0) จากเดิมที่ระดับประมาณ 11,871.4 อิเล็กตรอนโวลต์ (eV) ในชั้นดินผิวหน้า ลงมาอยู่ที่ระดับ 11,867.6 อิเล็กตรอนโวลต์ในชั้นดินล่างสุด ซึ่งเป็นการยืนยันถึงกระบวนการรีดักชันที่เกิดขึ้นตามธรรมชาติ ทั้งนี้แบบจำลองการวิเคราะห์ที่นำมาใช้นั้นมีความน่าเชื่อถือสูงทางสถิติ โดยมีค่า R-factor อยู่ในช่วง 0.008 ถึง 0.042

สรุปภาพรวมได้ว่า กลไกการตรึงสารหนูในพื้นที่ชุ่มน้ำลำห้วยภูเหล็กเกิดขึ้นอย่างมีประสิทธิภาพในตะกอนส่วนบน โดยยึดเกาะกับอะลูมิเนียมออกไซด์ในรูปอาร์เซเนต (As^{5+}) เมื่อระดับความลึกเพิ่มมากขึ้นสู่ตะกอนชั้นล่างภายใต้สภาวะรีดิวซ์ แร่รองรับจะเปลี่ยนเป็นกลุ่มเหล็กออกไซด์ควบคู่กับสัดส่วนอาร์เซไนต์ (As^{3+}) ที่เพิ่มขึ้น ดังนั้น จึงมีข้อเสนอแนะเชิงนโยบายว่าควรหลีกเลี่ยงการขุดลอกลำน้ำหรือกิจกรรมที่รบกวนชั้นตะกอน เพื่อป้องกันการเปลี่ยนสภาวะรีดักซ์ฉับพลันที่อาจกระตุ้นให้แร่เหล็กละลายและปลดปล่อยสารหนูสู่แหล่งน้ำ พร้อมทั้งควรให้ความสำคัญกับการคงสภาพของอะลูมิเนียมและเหล็กออกไซด์ตามธรรมชาติ เพื่อรักษากลไกการเป็นแหล่งกันชน (Buffer) ตรึงสารหนูของระบบนิเวศอย่างยั่งยืน

สาขาวิชาวิศวกรรมสิ่งแวดล้อม
ปีการศึกษา 2568

ลายมือชื่อนักศึกษา
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม

APINYA TONGUNTANG : NATURAL ATTENUATION OF ARSENIC IN NATURAL
WETLANDS AT THUNG KHAM GOLD MINE WANG SAPHUNG DISTRICT, LOEI
PROVINCE

THESIS ADVISOR: ASSOC. PROF. NETNAPID TANTEM SAPYA, Ph.D., 127 PP.

Keyword: Arsenic, Gold mine, Sediment, Natural attenuation, Synchrotron radiation, XANES

In Wang Saphung District, Loei Province, arsenic in the soil occurs through natural geological processes due to the intrusion of granodiorite rocks that transport mineralized hydrothermal fluids to accumulate along sandstone fractures. Arsenic is primarily found in the form of arsenopyrite (FeAsS) co-occurring with gold veins. Natural weathering processes and gold mining activities have resulted in the release and subsequent deposition of arsenic in the Huai Phu Lek stream, a natural lotic ecosystem adjacent to the mining area. Within this system, arsenic adsorbs onto iron and aluminum oxides in the sediments. The primary objectives of this research were (1) to study the total arsenic content and chemical composition of sediments in the natural wetland, as well as to explain the relationships of environmental factors affecting the spatial distribution patterns of arsenic across depth and distance; and (2) to characterize the chemical speciation, along with elucidating the relationships and transformation mechanisms of arsenic in the sediments. This study conducted sediment sampling at Huai Phu Lek stream along three main stations: upstream, midstream, and downstream. Samples were collected at 5-centimeter depth intervals down to a maximum depth of 150 centimeters. The samples were then analyzed for arsenic content using ICP-OES and ED-XRF, coupled with the application of an advanced spectroscopic technique, X-ray Absorption Near Edge Structure (XANES).

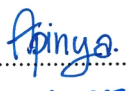
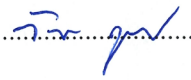
The results revealed that the sediments in the study area were fine-grained lateritic soils enriched with iron oxides (4.73–78.21%) and aluminum oxides (0–6.47%). Total arsenic concentrations were detected ranging from 0 to 1,911 mg/kg, which significantly exceeded soil quality standards and natural geochemical background levels. Regarding depth distribution, the total arsenic content in the upper sediment layer (0–40 cm depth) was significantly higher than in the lower sediment layer (45–150 cm depth) across all sampling sites. Furthermore, the proportion of arsenate (As^{5+}) was found to be statistically significantly higher than that of arsenite (As^{3+}) overall. According to the analysis of variance (ANOVA) comparing depth levels, the absolute concentrations of both arsenate (As^{5+}) and arsenite (As^{3+}) exhibited the same distribution trend; there was a high accumulation in the upper sediment layer, which

tended to decrease significantly as it transitioned into the lower sediment layer ($p < 0.05$).

For chemical speciation, the XANES technique via the LCF model demonstrated that the majority of arsenic in the sediments accumulated as arsenate (As^{5+}), with a distinct transition of host minerals along the depth profile. In the surface sediment layer (5–40 cm depth) under oxidizing conditions, arsenic was predominantly and stably immobilized as arsenate adsorbed on gibbsite (As^{5+} -Gibbsite, $\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3$) at a maximum proportion of 88.0%. However, as depth increased and the environment transitioned into reducing conditions, a shift in host minerals towards iron oxides was observed. Goethite (As^{5+} -Goethite, $\alpha\text{-FeO}(\text{OH})$) and lepidocrocite (As^{5+} -Lepidocrocite, $\gamma\text{-FeO}(\text{OH})$) became the primary components controlling the adsorption mechanism in the deeper soil layers (100–150 cm depth). Furthermore, the proportion of arsenite (As^{3+}) was found to increase significantly with depth, reaching a maximum of 32.1% at a depth of 150 cm. This increase in the highly toxic arsenic species corresponded well with the observed decrease in the absorption edge energy (E_0) value from approximately 11,871.4 electron volts (eV) in the upper soil layer down to 11,867.6 eV in the bottommost layer, confirming the natural reduction process. The analytical model utilized was highly reliable statistically, with R-factor values ranging from 0.008 to 0.042.

In conclusion, the arsenic immobilization mechanism in the Huai Phu Lek wetland functions efficiently in the upper sediment layers, where arsenic predominantly binds to aluminum oxides as arsenate (As^{5+}). As depth increases into the lower sediments under reducing conditions, the host minerals shift to iron oxides, accompanied by an increased proportion of arsenite (As^{3+}). Therefore, it is recommended as a policy guideline to avoid stream dredging or activities that disturb the sediment profile. This precaution prevents sudden redox alterations that could trigger the dissolution of iron minerals and the subsequent release of arsenic into the water source. Additionally, management strategies should prioritize preserving the natural state of aluminum and iron oxides to sustainably maintain their role as a buffer for arsenic immobilization within the ecosystem.

School of Environmental Engineering
Academic Year 2025

Student's Signature 
Advisor's Signature 
Co-Advisor's Signature 

กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี เนื่องจากได้รับความช่วยเหลืออย่างยิ่ง ทั้งด้านวิชาการและการดำเนินการวิจัย จากบุคคลและหน่วยงานต่างๆ ดังนี้

ขอกราบขอบพระคุณ รองศาสตราจารย์ ดร. เนตรนภิส ตันเต็มทรัพย์ อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ ที่กรุณาดูแลเอาใจใส่ ถ่ายทอดองค์ความรู้ ให้คำปรึกษา และให้คำแนะนำในทุกๆ รายละเอียดและขั้นตอนของการทำวิจัย ตลอดจนชี้แนะแนวทางในการแก้ไขปัญหาต่างๆ อันเป็นประโยชน์ยิ่ง จนทำให้งานวิจัยฉบับนี้สำเร็จลุล่วงไปได้อย่างสมบูรณ์

ขอกราบขอบพระคุณ ดร. วันทนา คล้ายสุบรรณ อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม ผู้ซึ่งให้ความอนุเคราะห์อย่างยิ่งในการให้คำปรึกษาเชิงลึกเกี่ยวกับการประยุกต์ใช้เทคนิคแสงซินโครตรอน ที่ได้สละเวลาอันมีค่าในการถ่ายทอดความรู้ ให้คำแนะนำในการวิเคราะห์และแปลผลข้อมูลสเปกตรัม ตลอดจนให้ข้อเสนอแนะที่สำคัญซึ่งเป็นส่วนช่วยเติมเต็มให้งานวิจัยฉบับนี้มีความสมบูรณ์มากยิ่งขึ้น

ขอกราบขอบพระคุณ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. พชรินทร์ ราชโซ, อาจารย์ ดร. ฉัตรเพชร ยศพล และ ดร. พินิจ กิจขุนทด ที่ให้เกียรติสละเวลาอันมีค่ามาเป็นคณะกรรมการในการสอบป้องกันวิทยานิพนธ์ ตลอดจนให้ข้อเสนอแนะและตรวจทานเพื่อแก้ไขให้วิทยานิพนธ์ฉบับนี้มีความถูกต้องและสมบูรณ์ที่สุด

ขอกราบขอบพระคุณ คณาจารย์ประจำสาขาวิชาวิศวกรรมสิ่งแวดล้อมทุกท่าน ที่ได้ประสิทธิ์ประสาทวิชาความรู้ ตลอดจนสร้างสภาพแวดล้อมที่เอื้ออำนวยต่อการเรียนรู้และการทำวิจัยมาโดยตลอดระยะเวลาการศึกษา

ขอขอบพระคุณ เจ้าหน้าที่ห้องปฏิบัติการวิศวกรรมสิ่งแวดล้อม และเจ้าหน้าที่ศูนย์เครื่องมือวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี รวมถึงนักวิทยาศาสตร์ประจำระบบลำเลียงแสง สถาบันวิจัยแสงซินโครตรอน (องค์การมหาชน) ที่ได้ให้ความอนุเคราะห์ด้านสถานที่เครื่องมือ และให้คำแนะนำในการทดลองและการวิเคราะห์ผลได้อย่างดียิ่ง

ขอขอบพระคุณ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี ที่เป็นแหล่งบ่มเพาะวิชาความรู้ และมอบทุนการศึกษาสำหรับการศึกษาระดับบัณฑิตศึกษาให้แก่ผู้วิจัย

สุดท้ายนี้ ผู้วิจัยขอกราบขอบพระคุณบิดาและมารดา ที่คอยอบรมเลี้ยงดู ส่งเสริมการศึกษา และให้การสนับสนุนด้านทุนทรัพย์มาโดยตลอดระยะเวลาการศึกษา และขอขอบคุณพี่ๆ น้องๆ บัณฑิตศึกษาสาขาวิศวกรรมสิ่งแวดล้อมทุกท่าน ที่คอยเป็นที่ปรึกษา ช่วยเหลือ และเป็นกำลังใจให้กันเสมอมา จนทำให้ผู้วิจัยก้าวข้ามอุปสรรคและประสบความสำเร็จในวันนี้

อภิญา ทองอันทัง

สารบัญ

หน้า

บทคัดย่อ (ภาษาไทย).....	ก
บทคัดย่อ (ภาษาอังกฤษ).....	ค
กิตติกรรมประกาศ.....	จ
สารบัญ.....	ฉ
สารบัญตาราง.....	ญ
สารบัญรูป.....	ฎ
บทที่	

1	บทนำ	1
1.1	ที่มาและความสำคัญ.....	1
1.2	วัตถุประสงค์ของการวิจัย.....	3
1.3	สมมติฐานของการวิจัย.....	3
1.4	ขอบเขตการศึกษา	3
1.4.1	พื้นที่และระยะเวลาการเก็บตัวอย่าง.....	3
1.4.2	ขอบเขตด้านการวิเคราะห์คุณสมบัติทางเคมีและปริมาณสารหนู.....	4
1.4.3	การจำแนกรูปแบบทางเคมีของสารหนู.....	4
1.5	ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ	5
2	ปฐมนิเทศวรรณกรรมและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	6
2.1	การปนเปื้อนของสารหนู.....	6
2.1.1	สถานการณ์ปนเปื้อนสารหนูทั่วโลก.....	6
2.1.2	สถานการณ์ปนเปื้อนสารหนูในประเทศไทย	7
2.1.3	สถานการณ์ปนเปื้อนสารหนูเมืองทองคำ ทุ่งคำ อำเภอสว่างแดนดิน จังหวัด เลย.....	9
2.2	สารหนู (Arsenic).....	15
2.2.1	สมบัติทั่วไปของสารหนู	16
2.2.2	รูปทางเคมีของสารหนู.....	16
2.2.3	ความเป็นพิษของสารหนูต่อสิ่งมีชีวิต	19

สารบัญ (ต่อ)

หน้า

2.2.4	แหล่งกำเนิดของสารหนู	27
2.2.5	กากโลหะกรรมปนเปื้อนสารหนู.....	31
2.2.6	ธรณีวิทยาแหล่งแร่และความสัมพันธ์เชิงธรณีเคมีของสารหนูและทองคำใน พื้นที่จังหวัดเลย.....	33
2.3	แสงซินโครตรอน.....	34
2.3.1	การทำงานของเครื่องกำเนิดแสงสยาม.....	34
2.3.2	การใช้แสงซินโครตรอนในการวิเคราะห์รูปฟอร์มทางเคมีของโลหะหนัก..	36
2.3.3	การใช้แสงซินโครตรอนในการวิเคราะห์สารหนูในตะกอนดิน.....	39
2.4	งานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการวิเคราะห์รูปแบบสารหนูด้วยเทคนิค XAS.....	40
2.4.1	งานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับปริมาณสารหนูในดิน	40
2.4.2	งานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการศึกษารูปฟอร์มของสารหนูด้วยเทคนิค X-ray Absorption Spectroscopy (XAS).....	40
3	วิธีดำเนินงานวิจัย	44
3.1	สถานที่ทำการศึกษาวิจัย.....	44
3.1.1	ห้องปฏิบัติการ	44
3.1.2	พื้นที่ศึกษา	44
3.2	ระยะเวลาทำการศึกษาวิจัย	45
3.3	ขั้นตอนการศึกษาวิจัย.....	45
3.3.1	ศึกษาพื้นที่ศึกษา จุดเก็บตัวอย่าง และการเก็บตัวอย่าง	48
3.3.2	การศึกษารูปแบบประกอบทางเคมีในตะกอนดิน	56
3.3.3	การศึกษารูปแบบสารหนูในตะกอนดิน.....	56
3.3.4	การศึกษาเพื่อจำแนกรูปฟอร์มของสารหนูในตะกอนดินด้วยเทคนิค X-ray Absorption Spectroscopy (XAS).....	59
3.3.5	วิเคราะห์ผลการศึกษา	62
4	ผลการศึกษา.....	66
4.1	ลักษณะทางกายภาพและองค์ประกอบทางเคมีในตะกอนดิน.....	66
4.1.1	ลักษณะชั้นตะกอนดินและสัณฐานวิทยา (Sediment Stratigraphy and Morphology)	67

สารบัญ (ต่อ)

หน้า

4.1.2	องค์ประกอบทางเคมีในตะกอนดิน.....	68
4.2	ปริมาณและการกระจายตัวของสารหนูทั้งหมด อาร์เซนไนต์ และอาร์เซนิต	69
4.2.1	ผลการตรวจวัดสารหนูในพื้นที่ศึกษา	69
4.2.2	การเปรียบเทียบปริมาณสารหนูกับเกณฑ์มาตรฐานคุณภาพสิ่งแวดล้อม..	72
4.2.3	การเปรียบเทียบปริมาณสารหนูกับค่าภูมิหลังตามธรรมชาติ (Natural Background Levels).....	73
4.2.4	การเปรียบเทียบผลการศึกษากับงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	73
4.3	การกระจายตัวของสารหนูในพื้นที่ศึกษา	75
4.3.1	การกระจายตัวของสารหนูตามความลึก	75
4.3.2	การกระจายตัวของสารหนูตามระยะทาง.....	77
4.4	การจำแนกรูปแบบทางเคมี (Speciation) ของสารหนูในตะกอนดิน.....	81
4.4.1	ลักษณะสเปกตรัมและการระบุสถานะออกซิเดชัน (Spectral Features and Oxidation State Identification)	81
4.4.2	ลักษณะทั่วไปของสเปกตรัม XANES ของตัวอย่างตะกอนดิน	86
4.4.3	การวิเคราะห์สัดส่วนองค์ประกอบทางเคมีด้วยวิธี Linear Combination Fitting (LCF)	88
4.5	ความสัมพันธ์ของการเปลี่ยนแปลงรูปและการกระจายตัวของสารหนูในตะกอนดินพื้นที่ชุ่มน้ำ.....	92
4.5.1	อิทธิพลของลักษณะทางกายภาพและแร่ธาตุภูมิต่อการกักเก็บสารหนูบริเวณผิวดิน	93
4.5.2	ความสัมพันธ์ของการกระจายตัวตามระยะทางและแหล่งกำเนิดมลพิษ ...	93
4.5.3	อิทธิพลของความลึก อินทรีย์วัตถุ และสภาวะรีดิวซ์แบบเฉพาะที่.....	94
4.5.4	วัฏจักรการเปลี่ยนรูปเป็นแร่ซัลไฟด์ในสภาวะไร้อากาศ	94
4.5.5	สรุปพลวัตรชีวิตเคมีและการประยุกต์ใช้ในการจัดการพื้นที่ชุ่มน้ำปนเปื้อน	94
5	สรุปผลการศึกษาและข้อเสนอแนะ	96
5.1	สรุปผลการศึกษา.....	96

สารบัญ (ต่อ)

หน้า

5.1.1	ลักษณะทางกายภาพ ปริมาณ และการกระจายตัวของสารหนูในพื้นที่ศึกษา	96
5.1.2	รูปแบบทางเคมีและกลไกการเปลี่ยนรูปของสารหนู (As Speciation)	96
5.2	ข้อเสนอแนะ	97
5.2.1	ข้อเสนอแนะเชิงนโยบายและการจัดการพื้นที่	97
5.2.2	ข้อเสนอแนะสำหรับการศึกษาวิจัยในอนาคต	98
	รายการอ้างอิง	99
	ภาคผนวก	107
	ภาคผนวก ก ข้อมูลลักษณะทางกายภาพของชั้นตะกอนดินในพื้นที่ศึกษา	107
	ภาคผนวก ข ผลการวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีในตะกอนดินด้วยเทคนิคการวิเคราะห์ธาตุด้วยการเรืองแสงรังสีเอกซ์แบบ EDS (Energy Dispersive X-Ray Fluorescence Spectrometer, ED-XRF)	112
	ภาคผนวก ค ผลการวิเคราะห์ปริมาณสารหนูทั้งหมด อาร์เซนไนต์ และอาร์เซนเต ด้วยเทคนิค Inductively couple plasma emission spectrometer (ICP-OES)	117
	ภาคผนวก ง ผลการวิเคราะห์ความแปรปรวน (One-way ANOVA) ของการกระจายตัวของสารหนูจำแนกตามช่วงความลึก	122
	ภาคผนวก จ ผลการจำลองสัดส่วนรูปแบบทางเคมีของสารหนูด้วยวิธี Linear Combination Fitting (LCF)	125
	ประวัติผู้เขียน	127

สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า
2.1	ชนิดของโลหะหนักและค่ามาตรฐานคุณภาพน้ำในแหล่งน้ำผิวดิน..... 24
2.2	ชนิดของโลหะหนักและค่ามาตรฐานคุณภาพดิน..... 25
2.3	ตัวอย่างแร่ปฐมภูมิและแร่ทุติยภูมิที่สารหนูเป็นองค์ประกอบ..... 29
2.4	สัดส่วนรูปฟอร์มทางเคมีของสารหนูที่ปนเปื้อนในกากโลหกรรมจากเหมืองแร่โลหะมีค่าที่ตั้งอยู่ในแต่ละประเทศ..... 32
3.1	จุดเก็บตัวอย่างตะกอนดิน..... 50
3.2	สรุปรูปแบบการกำหนดรหัสตัวอย่างและรายละเอียดตำแหน่งพิกัด..... 53
3.3	ภาวะเครื่อง Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometer (ICP-OES). 59
4.1	ปริมาณสารหนูทั้งหมด อาร์เซนไนต์ (As^{3+}) และอาร์เซเนต (As^{5+}) ในตะกอนดิน (n=360)..... 71
4.2	ปริมาณและการกระจายตัวของสารหนูทั้งหมดและรูปแบบสารหนู (Species) ที่ระดับความลึก ในพื้นที่ชุ่มน้ำธรรมชาติ (N = 90)..... 76
4.3	ค่าพลังงานขบอดูดกลืนรังสีเอกซ์ (EO) ของสารมาตรฐานสารหนูรูปแบบต่างๆ..... 83

สารบัญรูป

รูปที่

หน้า

2.1	บริเวณพื้นที่โครงการและชุมชนที่อยู่โดยรอบ.....	10
2.2	ผังกระบวนการทำเหมืองและการแต่งแร่ทองคำของบริษัท หุ่นคำ จำกัด จังหวัดเลย.....	13
2.3	ความสัมพันธ์ของค่าความเป็นกรด-ด่างและค่ารีดอกซ์โพเทนเชียลต่อการเปลี่ยนแปลง รูปทางเคมีของสารหนูที่อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส และความดัน 1 บรรยากาศ.....	18
2.4	แผนภาพแสดงสัดส่วนรูปแบบทางเคมีของสารหนูที่ระดับความเป็นกรด-ด่าง (pH) ต่างๆ.....	19
2.5	อาการเป็นพิษแบบเรื้อรัง (Chronic Effect) ที่เกิดจากการได้รับสารหนูอย่างต่อเนื่องเป็นเวลานาน.....	22
2.6	แผนที่ธรณีเคมีของสารหนูประเทศไทย.....	26
2.7	ตัวอย่างผลึกแร่ที่มีสารหนูเป็นองค์ประกอบ.....	30
2.8	องค์ประกอบของเครื่องกำเนิดแสงสยาม.....	35
2.9	การตอบสนองของอะตอมต่อรังสีเอกซ์ที่ตกกระทบ.....	38
2.10	สเปกตรัมการดูดกลืนรังสีเอกซ์ของอะตอมที่แสดงถึงบริเวณใกล้ขอบการดูดกลืนรังสี (Pre-edge) ขอบการดูดกลืนรังสี (Absorption Edge) และโครงสร้าง XANES และ EXAFS.....	38
3.1	แผนที่ทางภูมิศาสตร์ของเหมืองทองและลำห้วยภูเหล็ก หมู่บ้านใกล้เคียงและจุดเก็บตัวอย่าง.....	46
3.2	แผนภาพ (Flow chart) ขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย.....	47
3.3	จุดเก็บตัวอย่าง.....	49
3.4	ภาพจำลองพื้นที่เก็บตัวอย่าง.....	50
3.5	แสดงลักษณะภูมิศาสตร์และพหุศาสตร์ของจุดเก็บตัวอย่าง.....	54
3.6	ตัวอย่างลักษณะของตะกอนดิน.....	55
3.7	ตัวอย่างวิธีการเตรียมตะกอนดิน.....	55
3.8	ตัวอย่างการวิเคราะห์องค์ประกอบธาตุในตะกอนดิน.....	56
3.9	การวิเคราะห์หาปริมาณโลหะหนักในตะกอนดิน.....	57
3.10	แผนภาพ (Flow chart) ขั้นตอนการดำเนินงานวิจัยเพื่อจำแนกรูปฟอร์มของสารหนูในตะกอนดินด้วยเทคนิค X-ray Absorption Spectroscopy (XAS).....	60
3.11	ส่วนประกอบหลักของหน้าต่างโปรแกรม Athena สำหรับการประมวลผลข้อมูล.....	64
4.1	องค์ประกอบทางเคมีของตะกอนดินในพื้นที่ชุ่มน้ำธรรมชาติ.....	69

สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
4.2	ปริมาณสารหนูทั้งหมด (Total Arsenic) วิเคราะห์โดยเทคนิค Inductively couple plasma emission spectrometer (ICP-OES)..... 79
4.3	ปริมาณอาร์เซนิต์ และอาร์เซเนต วิเคราะห์โดยเทคนิค Inductively couple plasma emission spectrometer (ICP-OES)..... 80
4.4	สเปกตรัม As K-edge XANES ของสารมาตรฐาน As^{3+} และ As^{5+} 82
4.5	สเปกตรัมการดูดกลืนรังสีเอกซ์ (As K-edge XANES spectra) ของกลุ่มแร่มาตรฐานทางธรรมชาติที่เป็นตัวแทนของสารหนูในสภาวะรีดิวซ์..... 84
4.6	สเปกตรัมการดูดกลืนรังสีเอกซ์ (As K-edge XANES spectra) ของกลุ่มสารมาตรฐานสังเคราะห์ (Synthetic adsorbed standards) ที่เป็นตัวแทนของการดูดซับอาร์เซเนตบนแร่เหล็กและอะลูมิเนียมออกไซด์..... 85
4.7	สเปกตรัม XANES ที่ผ่านการปรับค่ามาตรฐาน (Normalized $\mu(E)$) ของตัวอย่างตะกอนดินจุด ST1B ณ ระดับความลึกต่างๆ (5–150 เซนติเมตร)..... 87
4.8	ความสัมพันธ์ระหว่างค่าพลังงานขอบการดูดกลืน (Absorption Edge Energy, E_0) และระดับความลึกของตะกอนดิน (Depth) ณ จุด ST1B..... 88
4.9	ตัวอย่างผลการจำลองสเปกตรัม XANES ด้วยวิธี Linear Combination Fitting (LCF) ของตัวอย่างตะกอนดินจุด ST1B85..... 89
4.10	สัดส่วนรูปฟอร์มของสารหนูในตะกอนดินบริเวณ ณ จุด ST1B ที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค Linear Combination Fitting (LCF)..... 90
4.11	แบบจำลองเชิงแนวคิดของกลไกทางชีวธรณีเคมีและการเปลี่ยนรูปของสารหนูในตะกอนดินพื้นที่ชุ่มน้ำลำห้วยภูเหล็ก..... 92

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ที่มาและความสำคัญ

ในธรรมชาติ สารหนู (Arsenic) จัดเป็นธาตุกึ่งโลหะที่มีความเป็นพิษสูง โดยส่วนใหญ่จะพบในรูปของอาร์เซไนต์ (As^{3+}) และอาร์เซเนต (As^{5+}) ซึ่งความเป็นพิษจะแตกต่างกันไปตามสถานะออกซิเดชันและองค์ประกอบทางเคมี สำหรับประเทศไทยพบการปนเปื้อนสารหนูตามธรรมชาติกระจายตัวอยู่หลายพื้นที่ โดยเฉพาะทางฝั่งตะวันตกและภาคเหนือตอนล่าง เช่น จังหวัดสุพรรณบุรี จังหวัดนครศรีธรรมราช จังหวัดพิจิตร และจังหวัดเลย การปนเปื้อนสารหนูในสิ่งแวดล้อมเกิดจาก 2 แหล่งกำเนิดหลัก คือ 1) จากกระบวนการทางธรรมชาติ เช่น การสลายตัวและผุพังของหินหรือแร่ตะกอนที่กักเก็บสารหนู (Jain & Ali, 2000) และ 2) จากกิจกรรมของมนุษย์ เช่น การทำเหมืองแร่ การกำจัดกากอุตสาหกรรม และการถลุงแร่ (Bissen & Frimmel, 2003) โดยทั่วไปสารหนูในธรรมชาติมักเกิดร่วมกับสายแร่โลหะอื่นๆ เช่น ทองแดง เหล็ก ตะกั่ว และทองคำ ดังนั้น กิจกรรมการทำเหมืองแร่จึงเป็นตัวเร่งสำคัญที่ทำให้สารหนูถูกปลดปล่อยและแพร่กระจายออกสู่สภาพแวดล้อมโดยรอบ

กรณีศึกษาที่สำคัญของประเทศไทย คือพื้นที่การทำเหมืองแร่ทองคำของบริษัท หงษ์คำ จำกัด ในอำเภอวังสะพุง จังหวัดเลย จากข้อมูลการเฝ้าระวังระหว่างปี พ.ศ. 2557–2561 พบการสะสมตัวของสารหนูในระดับสูงสุดบริเวณตะกอนดินและแหล่งน้ำรอบพื้นที่โครงการ ซึ่งเป็นผลมาจากการตกตะกอนและการดูดซับบนผิวดินลูกรังที่มีองค์ประกอบของธาตุเหล็กและแมงกานีสสูง ปัญหาดังกล่าวก่อให้เกิดผลกระทบต่อสุขภาพและสิ่งแวดล้อมอย่างรุนแรง โดยมีการตรวจพบการปนเปื้อนของโลหะหนักหลายชนิด เช่น ตะกั่ว แคดเมียม ไซยาไนด์ รวมถึงสารหนูในร่างกายของประชาชนในพื้นที่ อีกทั้งยังพบปริมาณสารหนูในแหล่งน้ำและตะกอนดินสูงกว่าค่ามาตรฐาน (0.01 มิลลิกรัมต่อลิตร) สถานการณ์ดังกล่าวนำไปสู่ความขัดแย้งด้านสิ่งแวดล้อมระหว่างชุมชนที่ได้รับผลกระทบและผู้ประกอบการ จนเกิดการรวมกลุ่มเรียกร้องให้หน่วยงานภาครัฐเข้ามาดำเนินการแก้ไขปัญหาอย่างเร่งด่วน (วัชรินทร์ ชาบุญศิลป์, 2561)

เมื่อสารหนูถูกปลดปล่อยลงสู่สิ่งแวดล้อม มักพบใน 2 สถานะออกซิเดชันหลัก ได้แก่ สารหนูในสถานะไตรวาเลนต์ หรืออาร์เซไนต์ (As^{3+}) และสถานะเพนทาวาเลนต์ หรืออาร์เซเนต (As^{5+}) โดยทั่วไป As^{5+} จะมีความเป็นพิษน้อยกว่าและมักถูกตรึงอยู่ในรูปแบบแร่ที่ไม่สามารถเคลื่อนที่ได้ ในขณะที่ As^{3+} มีความเป็นพิษสูงกว่า เคลื่อนที่ได้ดีในชั้นน้ำ และสามารถแทรกซึมเข้าสู่เซลล์สิ่งมีชีวิตได้ง่าย พฤติกรรมการกักเก็บและการเคลื่อนที่ของสารหนูในตะกอนดินถูกควบคุมด้วยการเปลี่ยนแปลงรูปแบบทางเคมี (Speciation) และศักย์รีดอกซ์ (Redox potential) (Masscheleyn et

al., 1991; Smedley & Kinniburgh, 2002) ผ่านกระบวนการทางอุทกวิทยาและชีวธรณีเคมี ทั้งนี้ ตัวดูดซับตามธรรมชาติที่สำคัญในการกักเก็บ As^{3+} และ As^{5+} ในดิน คือ กลุ่มแร่เหล็กและอะลูมิเนียม ออกซิไฮดรอกไซด์ (Oxyhydroxides) เช่น เกอไทต์ (Goethite) และฮีมาไทต์ (Hematite) นอกจากนี้ สารหนูยังสามารถเกิดการตกตะกอนร่วมในรูปแบบแร่ซัลไฟด์ เช่น อาร์เซนไพไรต์ (Arsenopyrite) และสโครโดไตต์ (Scorodite) ดังนั้น การปรากฏอยู่ของแร่เหล็ก แร่ซัลไฟด์ และแร่อะลูมิเนียม จึงเป็น ปัจจัยสำคัญที่ควบคุมกลไกการตรึงสารหนูในดิน ซึ่งนำไปสู่การลดการเคลื่อนที่ของมลพิษใน สภาพแวดล้อม

การจำแนกรูปแบบทางเคมี (Speciation) ของสารหนูในตะกอนดินจึงมีความสำคัญอย่างยิ่ง ต่อการทำความเข้าใจพฤติกรรมทางเคมีสิ่งแวดล้อม ปัจจุบันมีเทคนิควิเคราะห์ขั้นสูงหลายวิธี เช่น ฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FTIR), เอกซเรย์โฟโตอิเล็กตรอนสเปกโทรสโกปี (X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS) และ โครมาโทกราฟีของเหลวสมรรถนะสูง (High Performance Liquid Chromatography, HPLC) แต่เทคนิคเหล่านี้ยังมีข้อจำกัดเมื่อนำมาประยุกต์ใช้กับตัวอย่างตะกอนดินที่มีความซับซ้อน กล่าวคือ เทคนิค HPLC จำเป็นต้องผ่านกระบวนการสกัดสารหนูออกจากดินด้วยสารเคมี (Chemical extraction) ซึ่งเสี่ยงต่อการทำให้สถานะออกซิเดชันของสารหนูเปลี่ยนรูปไปจากธรรมชาติ เทคนิค XPS เป็นเทคนิคที่วิเคราะห์ได้เฉพาะบริเวณผิวหน้าของสารในระดับนาโนเมตร (Surface-sensitive) จึงไม่สามารถสะท้อนองค์ประกอบของมวลรวม (Bulk properties) ได้อย่างแท้จริง ในขณะที่เทคนิค FTIR มักถูกรบกวนสัญญาณจากแร่ดินเหนียวและอินทรีย์วัตถุในตะกอนดินได้ง่าย ด้วยเหตุนี้ เทคนิคสเปกโทรสโกปีการดูดกลืนรังสีเอกซ์ (X-ray Absorption Spectroscopy, XAS) จึงถือเป็นเทคนิคที่เหมาะสมอย่างยิ่งสำหรับการวิเคราะห์รูปฟอร์มและระบุสปีชีส์สารหนูในดิน เนื่องจากเป็นเทคนิคที่ไม่ทำลายตัวอย่าง (Non-destructive technique) ทำให้ตัวอย่างยังคงสภาพ ทางกายภาพและเคมีตามเดิม อีกทั้งยังสามารถวิเคราะห์ตัวอย่างได้ในทุกสถานะ รวมถึงสารที่มี รูปทรงอสัณฐาน (Amorphous) โดยไม่จำเป็นต้องมีโครงสร้างผลึกที่สมบูรณ์ นอกจากนี้ เทคนิค ดังกล่าวยังมีความจำเพาะเจาะจงต่อธาตุที่สนใจ (Element-specific) และมีขั้นตอนการเตรียม ตัวอย่างที่น้อยมาก จึงช่วยลดโอกาสที่สารหนูจะเกิดการเปลี่ยนรูป (Artifacts) ระหว่างกระบวนการ เตรียมตัวอย่างได้อย่างมีประสิทธิภาพ (Kelly et al., 2008; Zhu et al., 2022)

การศึกษานี้จึงได้นำเทคนิคแสงซินโครตรอนมาประยุกต์ใช้ในการจำแนกรูปแบบทางเคมี และสปีชีส์ของสารหนูในตะกอนดินพื้นที่ชุ่มน้ำธรรมชาติ บริเวณเหมืองแร่ทองคำทุ่งคำ อำเภอ วังสะพุง จังหวัดเลย (ดำเนินการเก็บตัวอย่างในเดือนสิงหาคม 2562 กุมภาพันธ์ 2563 และมีนาคม 2566) เพื่อศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างรูปแบบของสารหนูกับองค์ประกอบธาตุในตะกอนดิน ตามระดับความลึกและระยะทางที่แตกต่างกัน จากการวิเคราะห์เบื้องต้นด้วยเทคนิคเอกซเรย์ ฟลูออเรสเซนซ์แบบกระจายพลังงาน (Energy Dispersive X-Ray Fluorescence, EDXRF) พบว่า ตะกอนดินมีองค์ประกอบของเหล็ก แคลเซียม อะลูมิเนียม และควอตซ์สูง โดยเฉพาะแร่เกอไทต์

Goethite (α -FeOOH) และฮีมาไทต์ Hematite (Fe_2O_3) ผู้วิจัยจึงมุ่งเน้นที่จะศึกษาเจาะลึกในระดับไมโครสเกล (Microscale) เพื่อระบุสปีชีส์ของสารหนูที่ถูกดูดซับบนพื้นผิวแร่ธาตุเหล่านี้ การศึกษานี้มีวัตถุประสงค์เพื่อ (1) ศึกษาปริมาณและองค์ประกอบของสารหนูในตะกอนดิน พร้อมทั้งอธิบายปัจจัยที่ส่งผลต่อการกระจายตัวตามความลึกและระยะทาง และ (2) จำแนกชนิด รูปแบบทางเคมี และอธิบายกลไกการเปลี่ยนรูปของสารหนูในตะกอนดิน องค์ความรู้ที่ได้จากงานวิจัยนี้จะเป็นประโยชน์อย่างยิ่งต่อการประยุกต์ใช้ในงานวิศวกรรมสิ่งแวดล้อม เพื่อการออกแบบระบบบำบัด การจัดการพื้นที่ปนเปื้อนโลหะหนัก และการควบคุมการแพร่กระจายของมลพิษสู่สภาพแวดล้อมอย่างยั่งยืน

1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย

- 1) เพื่อศึกษาปริมาณสารหนูและองค์ประกอบทางเคมีของตะกอนดินในพื้นที่ชุ่มน้ำธรรมชาติ และอธิบายความสัมพันธ์ที่ส่งผลต่อรูปแบบการกระจายตัวตามความลึกและระยะทางของสารหนู
- 2) เพื่อจำแนกรูปฟอร์มของแร่ธาตุสารหนูและอธิบายความสัมพันธ์ในการเปลี่ยนรูปของสารหนูในตะกอนดิน ในพื้นที่ชุ่มน้ำธรรมชาติ

1.3 สมมติฐานของการวิจัย

- 1) ปริมาณสารหนูในตะกอนดินมีรูปแบบการกระจายตัวที่แตกต่างกันตามระดับความลึกและระยะทาง
- 2) สารหนูในตะกอนดินถูกดูดซับ หรือตกตะกอนร่วมอยู่บนแร่ธาตุหรือแร่วิยาหลักในตะกอนดิน เช่น เหล็ก อลูมิเนียม แคลเซียม เป็นต้น

1.4 ขอบเขตการศึกษา

งานวิจัยนี้มุ่งเน้นการศึกษาตะกอนดินจากพื้นที่ชุ่มน้ำธรรมชาติ บริเวณเหมืองแร่ทองคำทุ่งคำ อำเภอสหัสขันธ์ จังหวัดเลย โดยมีขอบเขตการศึกษา ดังรายละเอียดต่อไปนี้

1.4.1 พื้นที่และระยะเวลาการเก็บตัวอย่าง

1) พื้นที่ศึกษา

ดำเนินการเก็บตัวอย่างตะกอนดินจากพื้นที่ชุ่มน้ำธรรมชาติ บริเวณเหมืองแร่ทองคำทุ่งคำ อำเภอสหัสขันธ์ จังหวัดเลย โดยกำหนดจุดเก็บตัวอย่างตามระยะทาง 3 จุด ได้แก่ จุดต้นน้ำ (ST1) จุดกลางน้ำ (ST2) และจุดปลายน้ำ (ST3) นอกจากนี้ยังได้กำหนดสถานีเก็บตัวอย่างเพิ่มเติมอีก 1 จุด บริเวณฝายน้ำล้นบ้านกกชุมแสง เพื่อใช้เป็นจุดอ้างอิง (Reference Point: ST0) สำหรับเปรียบเทียบค่าพื้นฐานตามธรรมชาติของพื้นที่ ซึ่งสถานีอ้างอิงนี้ตั้งอยู่ห่างจากลำห้วยภูเหล็กประมาณ 5 กิโลเมตร

- 2) ความลึกในการเก็บตัวอย่าง
เก็บตัวอย่างตะกอนดินแบบเจาะแกน (Core sampling) ที่ระดับความลึกตั้งแต่ 0 ถึง 150 เซนติเมตร โดยแบ่งเก็บตัวอย่างย่อยทุกๆ ช่วงความลึก 5 เซนติเมตร
- 3) ระยะเวลาการเก็บตัวอย่าง
ดำเนินการลงพื้นที่เก็บตัวอย่างใน 3 ช่วงเวลา ได้แก่ วันที่ 3-9 สิงหาคม 2562, วันที่ 24-28 กุมภาพันธ์ 2563 และวันที่ 11 มีนาคม 2566

1.4.2 ขอบเขตด้านการวิเคราะห์คุณสมบัติทางเคมีและปริมาณสารหนู

- 1) การวิเคราะห์องค์ประกอบธาตุ (Elemental Composition)
 - (1) ศึกษาองค์ประกอบธาตุหลักในตะกอนดินโดยใช้เทคนิคเอกซเรย์ฟลูออเรสเซนซ์แบบกระจายพลังงาน (Energy Dispersive X-Ray Fluorescence, EDXRF)
 - (2) การวิเคราะห์ปริมาณสารหนูทั้งหมด (Total Arsenic)
ทำการเตรียมตัวอย่างด้วยเทคนิคการย่อยด้วยคลื่นไมโครเวฟ (Microwave digestion) ตามมาตรฐาน APHA (1998) และตรวจวัดปริมาณสารหนูโดยใช้เทคนิค Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry (ICP-OES) (เครื่อง PerkinElmer รุ่น Optima 8000)

1.4.3 การจำแนกรูปแบบทางเคมีของสารหนู

- 1) จำแนกรูปแบบทางเคมีและสปีชีส์ของสารหนูด้วยเทคนิคสเปกโทรสโกปีการดูดกลืนรังสีเอกซ์ (X-ray Absorption Spectroscopy, XAS) โดยเน้นการวิเคราะห์สเปกตรัมในช่วงการดูดกลืนรังสีเอกซ์บริเวณใกล้ขอบ (X-ray Absorption Near Edge Structure, XANES)
- 2) ใช้สารมาตรฐานอ้างอิง (Reference standards) เพื่อใช้เป็นฐานข้อมูลในการเปรียบเทียบสเปกตรัม แบ่งออกเป็น 3 กลุ่ม ได้แก่
 - (1) กลุ่มสารประกอบบริสุทธิ์ จำนวน 2 ชนิด ได้แก่ โซเดียมอาร์เซไนต์ (NaAsO_2) และโซเดียมอาร์เซเนต (Na_2HAsO_4)
 - (2) กลุ่มแร่ธาตุตามธรรมชาติ จำนวน 4 ชนิด ได้แก่ อาร์เซโนไพไรต์ (Arsenopyrite, FeAsS), นิกเกิลไลน์ (Nickeline, NiAs), สคัตเทอร์รูไต์ (Skutterudite, CoAs_3), เรียลการ์ (Realgar, AsS) และออร์พิเมนต์ (Orpiment, As_2S_3)
 - (3) กลุ่มสารมาตรฐานสังเคราะห์ จำนวน 3 ชนิด ได้แก่ As^{5+} -Goethite, As^{5+} -Lepidocrocite และ As^{5+} -Gibbsite

1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

- 1) อธิบายความสัมพันธ์ที่ส่งผลต่อรูปแบบการกระจายตัวตามความลึก ระยะทาง และความเข้มข้นของสารหนู
- 2) เข้าใจกลไกการเปลี่ยนรูปของสารหนูในตะกอนดิน และสามารถนำไปประยุกต์ใช้ในงานด้านวิศวกรรมสิ่งแวดล้อมได้ เช่น การกำจัดสารหนูในตะกอนดิน และการปรับสภาพดินที่ปนเปื้อนโลหะหนัก การควบคุมการแพร่กระจายของมลพิษสิ่งแวดล้อม เป็นต้น



บทที่ 2

ปรัทัศนัวรรณกรรมและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 การปนเปื้อนของสารหนู

2.1.1 สถานการณ์ปนเปื้อนสารหนูทั่วโลก

มีรายงานสถานการณ์ปนเปื้อนสารหนูที่ส่งผลกระทบต่อผู้คนหลายล้านคนในหลายประเทศทั่วโลกโดยเฉพาะในประเทศกำลังพัฒนา เนื่องจากมีรายงานผู้คนป่วยเป็นพิษเรื้อรังจากสารหนู จากประเทศอาร์เจนตินา บังกลาเทศ ซิลี จีน กานา อังการี อินเดีย เม็กซิโก ไต้หวัน ไทย สหราชอาณาจักรและสหรัฐอเมริกา ซึ่งพบว่าสาเหตุของการปนเปื้อนส่วนใหญ่มาจากน้ำใต้ดิน เนื่องจากถูกใช้เป็นแหล่งน้ำดื่มหลักในการบริโภค โรคพิษจากสารหนูและโรคมะเร็งจะพบในกลุ่มประชากรที่สัมผัสกับน้ำใต้ดินที่มีความเข้มข้นต่ำกว่ามาตรฐานน้ำดื่มเดิมที่ 50 ไมโครกรัมต่อลิตร สถานการณ์ปนเปื้อนสารหนูในพื้นที่ราบลุ่มปากแม่น้ำเบงกอล (BDP) ประเทศบังกลาเทศ และในรัฐเบงกอลตะวันตก ประเทศอินเดีย หนึ่งในภูมิภาคที่มีประชากรหนาแน่นของโลก ยังคงวิกฤต เนื่องจากโดยผู้คนหลายล้านคนต้องทนทุกข์ทรมานจากผลกระทบด้านสุขภาพที่เกี่ยวข้องกับโรคพิษสารหนูเรื้อรัง เนื่องจากการบริโภคน้ำบาดาล แหล่งกำเนิดและการเคลื่อนที่ของสารหนูในน้ำใต้ดินของชั้นหินอุ้มน้ำ ตะกอนดิน ได้รับอิทธิพลหลักจากธรณีวิทยาท้องถิ่น อุทกธรณีวิทยา และธรณีเคมีของตะกอน ตลอดจนปัจจัยอื่นๆ อีกหลายปัจจัย เช่น รูปแบบการใช้ที่ดิน อุตสาหกรรมเหมืองแร่ เป็นต้น ตัวอย่างประเทศที่มีรายงานการปนเปื้อนของสารหนู ได้แก่

1) **ประเทศเม็กซิโก** ภูมิภาค Lagunara ทางตอนเหนือของเม็กซิโกตอนกลางมีพิษสารหนูเรื้อรังอย่างกว้างขวาง พิษนี้เป็นผลมาจากการต็มน้ำบาดาลและน้ำผิวดิน อาการของโรคต่างๆ ได้แก่ การเปลี่ยนแปลงของเม็ดสีผิว keratosis, โรคเท้าดำ, ปัญหาระบบทางเดินอาหาร และมะเร็งผิวหนัง แหล่งที่มาของสารหนูสันนิษฐานว่าเป็นการดูดซับทางธรณีวิทยา ซึ่งการขุดเหมืองเป็นกิจกรรมทางเศรษฐกิจที่สำคัญในหุบเขา Zimapán ในเม็กซิโก ส่งผลให้เกิดการออกซิเดชันของแร่ที่มีสารหนู คือ แร่อาร์เซนไพไรต์ (Arsenopyrite) และการละลายของแร่ สโคโรไดต์ (Scorodite) ในของเสียจากเหมือง ซึ่งเกิดขึ้นในช่วงหลายศตวรรษของการทำเหมืองเงิน สังกะสี และตะกั่ว สารหนูกรองลงสู่ชั้นหินอุ้มน้ำและทำให้เกิดการปนเปื้อนตามธรรมชาติในบ่อน้ำดื่มของภูมิภาค น้ำบาดาลเป็นแหล่งน้ำดื่มเพียงแห่งเดียวสำหรับชุมชนเกือบ 10,000 คนใน Zimapán ระดับสูงสุดของสารหนูที่พบในน้ำใต้ดินสูงถึง 1,100 ไมโครกรัมต่อลิตร บ่อน้ำผิวดินมีการปนเปื้อนจากหางแร่และควันทิ้งที่ปล่อยออกมาจากโรงถลุงแร่ และมีความเข้มข้นสูงถึง 530 ไมโครกรัมต่อลิตร พิษเรื้อรังจากสารหนูซึ่งรวมถึงมะเร็งผิวหนัง โรคไตและโรคตับกลายเป็นเรื่องปกติในหมู่ผู้อยู่อาศัยในพื้นที่ Zimapán

2) **ประเทศอาร์เจนตินา** ประชากรเกือบ 1,200,000 คนในชนบทของประเทศอาร์เจนตินามีการบริโภคน้ำใต้ดินที่ตรวจพบความเข้มข้นของสารหนูเกิน 10 ไมโครกรัมต่อลิตร และความเข้มข้นมาตรฐานที่อนุญาตในท้องถิ่นของอาร์เจนตินาอยู่ที่ 50 ไมโครกรัมต่อลิตร พื้นที่ที่ได้รับผลกระทบมากที่สุดคือ ที่ราบ Pampean บางส่วนของที่ราบ Chaco และพื้นที่เล็กๆ บางแห่งในเทือกเขา Andean ซึ่งมีบ่อน้ำดื่มที่มีปริมาณสารหนู 50–2000 ไมโครกรัม สารหนูต่อลิตร ส่งผลให้ประชากรได้รับผลกระทบจากสารหนู "โรคเบลล์วิลล์" ซึ่งเป็นศัพท์ท้องถิ่นที่อธิบายถึงมะเร็งผิวหนังและมะเร็ง อื่นๆ ที่เกี่ยวข้องกับไตและตับ ซึ่งมีความเกี่ยวข้องกับการสัมผัสสารหนู ผ่านทางน้ำใต้ดิน

3) **ประเทศอังกฤษ** พื้นที่ท่าเหมืองและถลุงแร่เก่าในรัฐคอร์นวอลล์และเดวอนในปัจจุบันมีดินเพื่อการเกษตรและฝุ่นในครัวเรือนสูงถึง 1,000 มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม หรือมากกว่านั้น (211) ปัจจุบันน้ำผิวดินที่ผ่านการบำบัดแล้วใช้สำหรับการบริโภค เนื่องจากมีการปนเปื้อนของน้ำใต้ดินอย่างกว้างขวาง ความเข้มข้นของสารหนูในน้ำผิวดินที่ยังไม่ผ่านกระบวนการบำบัด มีความเข้มข้น 10–50 ไมโครกรัมต่อลิตร เมื่อบำบัดแล้วมีความเข้มข้น น้อยกว่า 10 ไมโครกรัมต่อลิตร

4) **ประเทศกานา** ประมาณ 1,600 ตารางกิโลเมตร ของ Obuasi มีแม่น้ำที่ปนเปื้อนสารหนู สูงถึง 7,900 ไมโครกรัมต่อลิตร น้ำบาดาลในภูมิภาคนี้มีความเข้มข้นสารหนูสูงถึง 175 ไมโครกรัมต่อลิตร เนื่องจากการเกิดออกซิเดชันของแร่อาร์เซโนไฟไรต์ (FeAsS) ที่เกิดขึ้นตามธรรมชาติในบริเวณเหมืองทอง ซึ่งเป็นแหล่งที่น่าจะเกิดการปนเปื้อนได้มากที่สุด นอกเหนือจากการปนเปื้อนสารหนู อาร์เซโนไฟไรต์ที่ถูกออกซิไดซ์ยังคงตกตะกอนเป็นสโคโรโดต์ ($\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), อาร์เซโนไลต์ (As_2O_3) และอาร์เซเนต

5) **ประเทศไต้หวัน** ประชากรประมาณ 20,000 คนได้รับสารหนูเนื่องจากการดื่มน้ำบาดาลจากบ่อบาดาลที่มีปริมาณสารหนูมากถึง 1,820 ไมโครกรัมต่อลิตร ผู้ป่วย เกือบ 1,141 รายเป็นโรคพิษเรื้อรัง ได้รับการวินิจฉัยในปี พ.ศ. 2518 คำว่า "โรคเท้าดำ" ถูกบัญญัติขึ้นเพื่ออธิบายภาวะอาร์เซนิโคซิสของขาท่อนล่าง นอกจากนี้เนื่องจากการสัมผัสยังสัมพันธ์กับมะเร็งผิวหนัง กระเพาะปัสสาวะ ไต ท่อไต ท่อปัสสาวะ ตับ และปอด อย่างไรก็ตาม การปรับปรุงล่าสุดในการจัดหา น้ำดื่มได้ลดลงเนื่องจากการสัมผัส ซึ่งส่งผลให้อุบัติการณ์ของโรคมะเร็งลดลง

2.1.2 สถานการณ์ปนเปื้อนสารหนูในประเทศไทย

การปนเปื้อนสารหนูในประเทศไทย มีรายงานจากผลการศึกษาในพื้นที่หลายจังหวัด ได้แก่ จังหวัดนครศรีธรรมราช จังหวัดพิจิตร จังหวัดเพชรบูรณ์ และจังหวัดพิษณุโลก มีรายละเอียดดังนี้

1) จังหวัดนครศรีธรรมราช

จังหวัดนครศรีธรรมราชมีการดำเนินการเหมืองแร่ที่ อำเภอรัตนพิบูลย์ ซึ่งเกิดจากการทำเหมืองแร่ดีบุกซึ่งมีสารหนูปนเปื้อนมากับสายแร่ ในกระบวนการแยกแร่ธาตุ สารหนูจะถูกแยกไปกับหางแร่และถูกทิ้งไว้โดยไม่มีการจัดการที่เหมาะสม โดยมีรายงานสถานการณ์ปนเปื้อนสารหนู ดังนี้

Williams et al. (1996) ศึกษาการปนเปื้อนสารหนูพื้นที่ในอำเภอร่อนพิบูลย์ จังหวัดนครศรีธรรมราช บริเวณผิวดินที่ระยะการเก็บตัวอย่าง 2-5 เมตร pH 6.04-7.41 จำนวน 23 ตัวอย่าง พบการปนเปื้อนสารหนู 0.00125-5.114 มิลลิกรัมต่อลิตร ที่ระยะการเก็บตัวอย่างน้ำใต้ดิน 10-45 เมตร pH 6.44-7.11 จำนวน 13 ตัวอย่าง พบสารหนู 0.00125-1.032 มิลลิกรัมต่อลิตร และบริเวณน้ำผิวดิน พบสารหนู 0.00048-0.583 มิลลิกรัมต่อลิตร ซึ่งเกินค่ามาตรฐานคุณภาพน้ำใต้ดินเพื่อการบริโภคกำหนดให้ไม่เกิน 0.05 มิลลิกรัมต่อลิตร (กระทรวงทรัพยากรธรรมชาติและสิ่งแวดล้อม, 2551)

กรมควบคุมมลพิษ (2541) ศึกษาโครงการสำรวจและวิเคราะห์เพื่อจัดทำแผนปฏิบัติการฟื้นฟูสภาพการปนเปื้อนของสารหนูที่อำเภอร่อนพิบูลย์ จังหวัดนครศรีธรรมราช ปีพ.ศ. 2537-2538 มีการเก็บตัวอย่างตะกอนท้องน้ำจำนวนทั้งสิ้น 44 ตัวอย่าง โดยกรมทรัพยากรธรณี ในลำน้ำในเขตพื้นที่ตำบลร่อนพิบูลย์ ตำบลที่มีการปนเปื้อนสูงสุดเท่ากับ 1,000 มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม ส่วนการปนเปื้อนสารหนูในดิน พบความเข้มข้นสารหนูในดินมีค่าตั้งแต่ 0.0-466.7 มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม โดยร้อยละ 72 ของตัวอย่างที่สำรวจทั้งหมดมีการปนเปื้อนของสารหนูเกินค่ามาตรฐานในดิน ซึ่งได้กำหนดไว้ไม่เกิน 3.9 มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม (คณะกรรมการสิ่งแวดล้อมแห่งชาติ, 2547)

Visoottiviseth, Francesconi and Sridokchan (2002) ศึกษาปริมาณสารหนูในอำเภอร่อนพิบูลย์ จังหวัดนครศรีธรรมราช และจังหวัดยะลา พบว่าในตัวอย่างดินมีการปนเปื้อนสารหนู 810-1,400 ไมโครกรัมต่อกรัม และ 200-3,000 ไมโครกรัมต่อกรัม ตามลำดับ และบริเวณทางแร่ พบสาร หนู 9,780- 14,200 ไมโครกรัมต่อกรัม และจากการตรวจวัดสารหนูบริเวณผิวดินและลึกลงไป 20-25 cm บริเวณที่มีการกักเก็บดินในเขตร่อนพิบูลย์พบสารหนู 7,510-8,800 และ 2,560-3,710 ไมโครกรัมต่อกรัม ตามลำดับ และบริเวณทางแร่ในเขตบันนังสตา พบสารหนู 3,530-4,810 และ 8,800-1,560 ไมโครกรัมต่อกรัม ตามลำดับ

Chintakovid et al. (2008) ศึกษาประสิทธิภาพในการใช้ดอกดาวเรืองพันธุ์ผสมในการบำบัดสารหนูที่ปนเปื้อนในพื้นที่อำเภอร่อนพิบูลย์ โดยทำการสุ่มตัวอย่างดิน 5 ตัวอย่าง พบค่าสารหนูเท่ากับ 500, 470, 390, 367 และ 362 ไมโครกรัมต่อกรัม

2) จังหวัดพิจิตร จังหวัดพิษณุโลก และจังหวัดเพชรบูรณ์

ในปี 2543-2551 โครงการเหมืองแร่ทองคำของ บริษัท อัคราไมนิ่ง จำกัด ผ่านรายงานการประเมินผลกระทบสิ่งแวดล้อม และได้รับอนุญาตให้ดำเนินการทำเหมืองแร่ทองคำเงิน ในเขตรอยต่อ 3 จังหวัด จำนวน 59 แปลง 507,996 ไร่ ครอบคลุมพื้นที่จังหวัดพิจิตร ได้แก่ ตำบลเขาทราย ตำบลเขาเจ็ดยอด ตำบลท้ายทุ่ง และตำบลทับคล้อ อำเภอทับคล้อ, ตำบลหนองพระ ตำบลวังทรายพูน ตำบลหนองปลาไหล และตำบลหนองปล้อง อำเภอวังทรายพูน, ตำบลทาเทียม อำเภอสามโก้ และตำบลวังจี้ว สำนักขุนเณร และตำบลห้วยพุก อำเภอดงเจริญ จังหวัดเพชรบูรณ์

ได้แก่ ตำบลวังหิน อำเภอวังโป่ง และจังหวัดพิษณุโลก ได้แก่ ตำบลบ้านน้อยชุมซีเหล็ก ตำบลเนินมะปรางวังยาง ตำบลบ้านมุง ตำบลไทรย้อย ตำบลวังโพรง และตำบลชมพู อำเภอเนินมะปราง โดยมีรายงานสถานการณ์ปนเปื้อนสารหนู ดังนี้

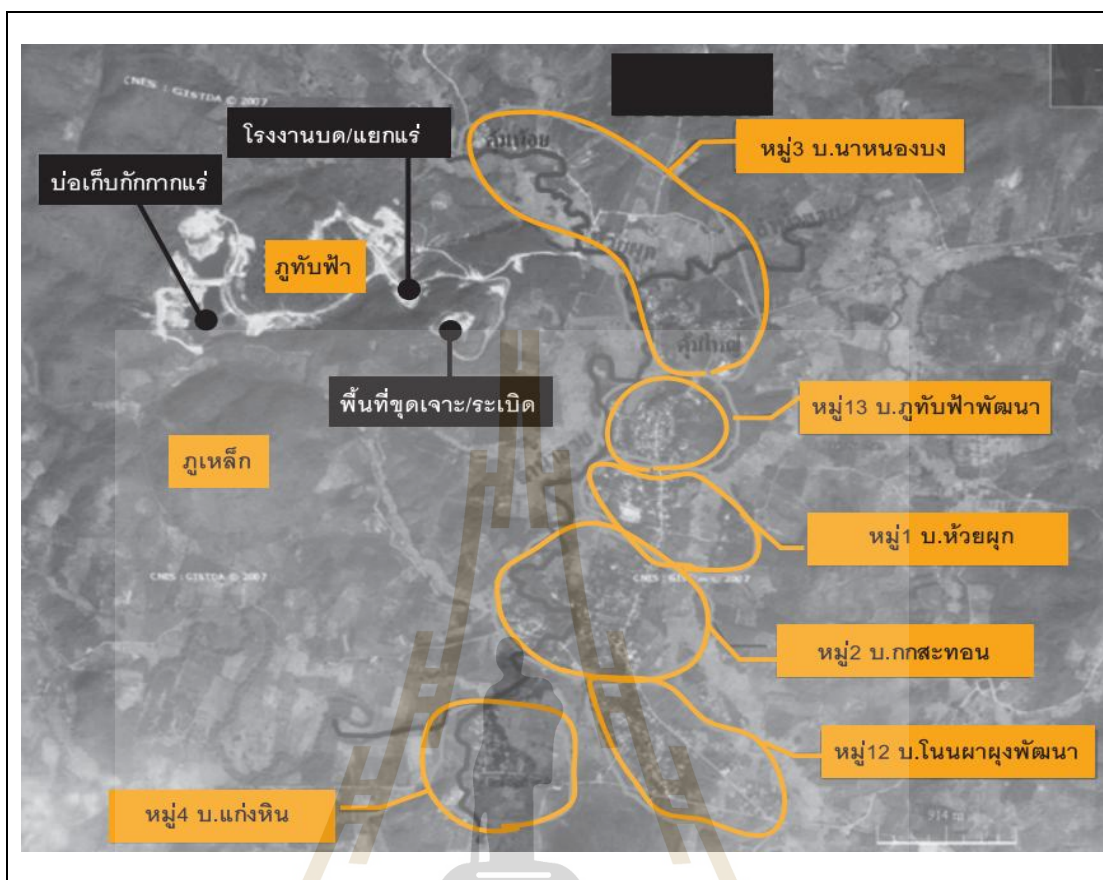
กรมทรัพยากรน้ำบาดาล (2554) ศึกษาการปนเปื้อนและการวางเครือข่ายเฝ้าระวังการปนเปื้อนของสารพิษในแหล่งน้ำใต้ดินในพื้นที่อำเภอทับคล้อ อำเภอวังทรายพูน จังหวัดพิจิตร และ อำเภอวังโป่ง จังหวัดเพชรบูรณ์ บริเวณสำรวจ ได้แก่ ดิน น้ำผิวดิน และน้ำใต้ดิน โดยพบว่าในตัวอย่างดินตัวอย่าง 50 ตัวอย่าง พบว่ามีตัวอย่างจำนวน 12 ตัวอย่าง ที่มีค่าสารหนูเกินมาตรฐานกรมควบคุมมลพิษ โดยมีค่าตั้งแต่ 4.6-73 มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม บริเวณน้ำผิวดิน พบว่าความเข้มข้นสารหนูมีค่าต่ำกว่ามาตรฐานทุกสถานี และบริเวณน้ำใต้ดิน พบปริมาณสารหนูเกินค่ามาตรฐานในสถานีเก็บตัวอย่างที่อยู่นอกพื้นที่เหมืองสูงสุดเท่ากับ 0.039 มิลลิกรัมต่อลิตร

สถาบันวิจัยสภาวะแวดล้อม จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย (2559) ติดตามปริมาณสาร หนูในตัวอย่างตะกอนดิน ท้องน้ำ น้ำผิวดิน และน้ำใต้ดิน พื้นที่ในจังหวัดพิจิตร จังหวัดเพชรบูรณ์ และ จังหวัดพิษณุโลก พบว่าตัวอย่างดินมีสารหนู 1.66-49.00 มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม โดยเกินค่ามาตรฐาน 6 สถานี ตัวอย่างตะกอนดินมีสารหนูเกินมาตรฐานในช่วง 7.64-30.1 มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม ตัวอย่างน้ำผิวดินฤดูแล้ง น้อยกว่า 0.0001-0.004 มิลลิกรัมต่อลิตร ในขณะที่ตัวอย่างน้ำผิวดินฤดูฝน มีค่าอยู่ในช่วง 0.0002-0.009 มิลลิกรัมต่อลิตร และตัวอย่างน้ำใต้ดิน 2 จุดกาล ได้แก่ ฤดูแล้ง และฤดูฝน พบว่าน้ำใต้ดิน มีปริมาณสารหนู 0.0001-0.012 มิลลิกรัมต่อลิตร และน้ำใต้ดินระดับตื้น ครั้งที่ 1 (ฤดูฝน) มีปริมาณน้อยกว่า 0.0001-0.01 มิลลิกรัมต่อลิตร

2.1.3 สถานการณ์ปนเปื้อนสารหนูเหมืองทองคำ หุงคำ อำเภอวังสะพุง จังหวัดเลย

1) เหมืองทองคำ หุงคำ อำเภอวังสะพุง จังหวัดเลย

บริษัท หุงคำ จำกัด ได้รับอนุญาตพิเศษสำรวจแร่ในพื้นที่น้ำคิว-ภูมทองครอบคลุมพื้นที่ 340,000 ไร่ พบว่ามีสินแร่ทองคำที่คุ้มค่าในการทำเหมือง 3 แห่ง คือ ภูทับฟ้า ภูเหล็ก และภูข้าป่าบอน ตำบลเขาหลวง อำเภอวังสะพุง จังหวัดเลย ในปี พ.ศ. 2546 บริษัท หุงคำฯ ได้รับประทานบัตรทำเหมืองทองคำเป็นเวลา 25 ปี จำนวน 6 แปลง คิดเป็นพื้นที่ 2.07 ตารางกิโลเมตร หรือประมาณ 1,308 ไร่ โดยตั้งอยู่ในพื้นที่ภูทับฟ้าจำนวน 5 แปลง (1,080 ไร่) และภูข้าป่าบอน 1 แปลง (228 ไร่) โดยมีระยะเวลาการดำเนินกิจกรรมการทำเหมืองแร่เริ่มต้นตั้งแต่ออกประทานบัตรและเปิดดำเนินการครั้งแรกในเดือนกันยายน พ.ศ. 2549 และได้สิ้นสุดกระบวนการทำเหมืองลงในปี พ.ศ. 2556 เพื่อเข้าสู่ขั้นตอนการฟื้นฟูสภาพพื้นที่ ทั้งนี้ ข้อมูลขอบเขตและที่ตั้งของพื้นที่โครงการได้แสดงรายละเอียดไว้ในรูปที่ 2.1



รูปที่ 2.1 บริเวณพื้นที่โครงการและชุมชนที่อยู่โดยรอบ
ที่มา : ธรรมนูญ สรรักดี มูลนิธินโยบายสุขภาวะ (2553)

2) ลักษณะภูมิประเทศ

สภาพโดยทั่วไปของอำเภอวังสะพุงเป็นภูเขาและที่ราบสูง โดยเฉพาะด้านทิศตะวันตกมีทิวเขาภูหลวงทอดยาวตลอดแนว เป็นต้นกำเนิดแหล่งน้ำหลายสาย เช่น แม่น้ำเลย แม่น้ำทบ แม่น้ำฮวย ส่วนทิศเหนือ ทิศใต้ และทิศตะวันออก เป็นที่ราบสูงสลับเตี้ย มีแม่น้ำปวนไหลผ่านแล้วไปบรรจบกับแม่น้ำเลย อำเภอวังสะพุงมีอาณาเขตติดต่อกับเขตการปกครองข้างเคียง ดังนี้

ทิศเหนือ	ติดต่อกับ	อำเภอเมืองเลย
ทิศตะวันออก	ติดต่อกับ	อำเภอเอราวัณ
ทิศตะวันตก	ติดต่อกับ	อำเภอด่านซ้ายและอำเภอภูเรือ
ทิศใต้	ติดต่อกับ	อำเภอผาขาว อำเภอหนองหิน และอำเภอภูหลวง

ลักษณะภูมิประเทศบริเวณคำขอประทานบัตรเหมืองทองคำ 5 แปลง ประกอบด้วยตัวแหล่งแร่ซึ่งตั้งอยู่บนยอดเขา ภูทับฟ้า (ชื่อชาวบ้าน) สันเขามีการวางตัวอย่างหยาบๆ

ไปทางทิศตะวันออก-ตะวันตก ยาวประมาณ 1.8 กิโลเมตร ความกว้างของเทือกเขาโดยเฉลี่ย 500 เมตร เทือกเขานี้มีความชันไม่มากนัก ยอดเขาสูงจากระดับน้ำทะเลราว 400 เมตร หรืออยู่สูงจากพื้นราบราว 140 เมตร ตอนกลางของพื้นที่คำขอฯ เป็นหุบเขาแคบๆ มีร่องน้ำแบบไม่ถาวร ไหลจากตะวันตกไปตะวันออก ปัจจุบันหุบเขานี้ถูกเปลี่ยนสภาพไปเป็นพื้นที่เกษตรกรรมแล้ว พื้นที่ทางตอนเหนือ ไปจนถึงตะวันตกของคำขอฯ มีลักษณะเป็นเนินเขาเตี้ยๆ สลับกับหุบเขา สูงจากระดับน้ำทะเลตั้งแต่ 300 ถึง 360 เมตร หรือ 40 ถึง 60 เมตรจากพื้นราบ ส่วนพื้นที่นอกเขตคำขอฯ ทางด้านตะวันออกเฉียงเหนือไปจนถึงตะวันออก เฉียงใต้เป็นที่ราบลุ่มน้ำ มีลำห้วยสาธารณะ 2 สาย คือ ห้วยผุก อยู่ห่างพื้นที่คำขอฯ ประมาณ 300 เมตร ไหลมา จากทิศเหนือลงมาทิศใต้และลงสู่ลำห้วยน้ำฮวยซึ่งอยู่ห่างพื้นที่คำขอฯ ไปทางตะวันออกประมาณ 700 เมตรและ ไหลมาจากทางทิศใต้ไปทางเหนือและตะวันออกเฉียงเหนือ พื้นที่นอกเขตคำขอฯ ด้านตะวันตกและตะวันออกเฉียงใต้เป็นเทือกเขาสูงสลับซับซ้อน ความสูงตั้งแต่ 400 ถึง 500 เมตร จากระดับน้ำทะเล ลักษณะพื้นที่โดยทั่วไปจะลาดต่ำไปทางทิศตะวันออกและทิศใต้

3) ลักษณะธรณีวิทยา (Geology)

(1) ธรณีวิทยาทั่วไป (General Geology)

สภาพธรณีวิทยาโดยทั่วไปของพื้นที่ที่สามารถสรุปได้ดังนี้ หินที่พบส่วนใหญ่เป็นหินชั้น (Sedimentary Rocks) ซึ่งครอบคลุมพื้นที่ทั้งหมดราว 80 เปอร์เซ็นต์ หินชั้นที่พบประกอบด้วย หินทราย (Sandstone) หินทรายแป้ง (Siltstone) หินดินดาน (Shale) และหินปูน (Limestone) หินชนิดอื่นที่พบ ได้แก่ หินอัคนีบาดาล (Intrusive Igneous Rock) ชนิดแกรโนไดโอไรท์ (Granodiorite) ซึ่งพบเกิดอยู่ในรูปของ Stocks และหินเหล็กออกไซด์ชนิด Gossan

- หินทราย (Sandstone) มีสีเทาขาวไปจนถึงสีเทาเข้ม ขนาดเม็ดละเอียดไปจนถึงหยาบปานกลาง มีแร่ประกอบหินที่สำคัญคือ ควอตซ์ (Quartz) เป็นหลัก บางแห่ง Sandstone จะเปลี่ยนส่วนประกอบไปเป็น Arkosic Sandstone โดยพบแร่ Feldspar และ Mica ชนิด Muscovite เกิดรวมอยู่กับแร่ Quartz หิน Siltstone และ Shale ที่พบส่วนใหญ่มีสีเทาไปจนถึงสีเทาดำเกิดเป็น Beds ที่ไม่หนามากนัก Limestone ที่พบมีสีเทาขาวไปจนถึงสีเทาโดยเกิดเป็นเลนส์ (Lenses) หรือเป็นชั้นบางๆ (Thin Beds) แทรกอยู่ในหินชั้นชนิดอื่นที่กล่าวมาแล้ว โดยส่วนใหญ่พบว่า Limestone นี้ได้เกิดการ Recrystallisation อันเป็นผลให้ขนาดของเม็ดแร่ Calcite หยาบขึ้น หิน Sedimentary Rocks ทั้งหมดที่กล่าวมานี้จัดอยู่หินในหน่วยผาเตือ (Pha Dua Formation) ของหินชุดราชบุรี (Ratburi Group) และมีอายุอยู่ในช่วงเพอร์เมียน (Permian)

- หินอัคนี (Igneous Rocks) ที่พบส่วนใหญ่เป็นชนิด Granodiorite ซึ่งได้ผ่านการผุพังอย่างรุนแรงจนปรากฏเป็นลักษณะภูมิประเทศแบบเนินเขาเตี้ยๆ แบบลูกคลื่น (Low, Rolling Topography) หินชนิดนี้มีสีเทาเขียวไปจนถึงสีเทาขนาดเม็ดแร่หยาบปานกลาง และมีแร่ประกอบหินที่สำคัญคือ Quartz, Feldspar, Hornblende และในบางพื้นที่ยังพบ Biotite ด้วย Granodiorite เหล่านี้ได้ดันแทรกตัวเข้ามาในหินชั้นโดยเกิดเป็น Stocks อยู่ทางด้าน

ตะวันออกเฉียงเหนือและตะวันตกของพื้นที่ นอกจาก Granodiorite แล้วยังพบหินอัคนีแทรกซอนเนื้อดอก (Porphyritic Dikes/Sills) ขนาดเล็ก (พบจากการเจาะสำรวจในบางหลุม) แทรกอยู่ในหินชั้นด้วย หินชนิดนี้มีสีเทาเขียวถึงม่วงปนเขียว แสดงลักษณะ Porphyritic Texture ซึ่งมี Phenocrysts เป็นแร่ Plagioclase และ Hornblende หินอัคนีเหล่านี้สันนิษฐานว่ามีอายุอยู่ในช่วง Triassic ถึง Permo-Triassic ในบริเวณที่พบ Granodiorite เกิดติดกับหินชั้น (Contact Zones) นั้นยังพบหินแปร (Metamorphic Rocks) ชนิด Skarn ซึ่งมีสีน้ำตาลแดง ขนาดเม็ดละเอียดถึงหยาบ หนัก เนื้อแน่นและประกอบด้วยแร่ Garnet สีน้ำตาลเป็นหลัก

- หินตะกอน/หินชั้น (Sedimentary Rocks) มีการวางตัว (Bedding) ในแนวตะวันออกเฉียงเหนือ ตะวันตกเฉียงใต้และมีมุมเท (Dip) ประมาณ 36° 90° ไปทางทิศตะวันออกเฉียงใต้และตะวันตกเฉียงเหนือ ในขณะที่พื้นที่ใกล้เคียงมีการวางตัวของชั้นหินอยู่ในแนวเกือบเหนือ-ใต้ จากการเจาะสำรวจพบว่ามุมเทของชั้นหินอยู่ในช่วง 70° ถึง 90° ในบริเวณพื้นที่มี Igneous Activities ซึ่งเกิดจากการดันแทรกตัวของ Granodiorite และ Porphyry เข้ามาในหินชั้นอันเป็นผลให้เกิดการคดโค้งอย่างรุนแรง (Intensive Folding) โดยแกนของแนวคดโค้งนี้ มีการเอียงตัวไปทางทิศตะวันตกเฉียงใต้ (Southwest Plunging) จากการศึกษาและแปลภาพถ่ายดาวเทียมและภาพถ่ายทางอากาศของพื้นที่บริเวณนี้พบว่าธรณีโครงสร้างหลัก (Major Structure) วางตัวในแนวตะวันออกเฉียงเหนือ-ตะวันตกเฉียงใต้ ซึ่งสันนิษฐานว่าเป็นโครงสร้างสำคัญในการควบคุมการเกิด Gold Mineralisation ของพื้นที่นี้ โครงสร้างนี้เป็นผลมาจากการเคลื่อนตัวของ Strike-Slip Faults แนวเหนือ-ใต้ ซึ่งเกิดในช่วงเวลาแรกๆ การเกิดแหล่งแร่นี้ เป็นผลมาจากการที่มีน้ำแร่ซึ่งให้แร่ทองคำ (Gold-bearing Fluids) แทรกขึ้นมาตามรอยแตกใน ช่วงเวลาท้ายๆ ของ Igneous Activities และเข้าไปทำปฏิกิริยาทางเคมีกับหินชั้นโดยเฉพาะหินปูนเป็นส่วนใหญ่

4) ขั้นตอนการทำเหมืองทองคำ

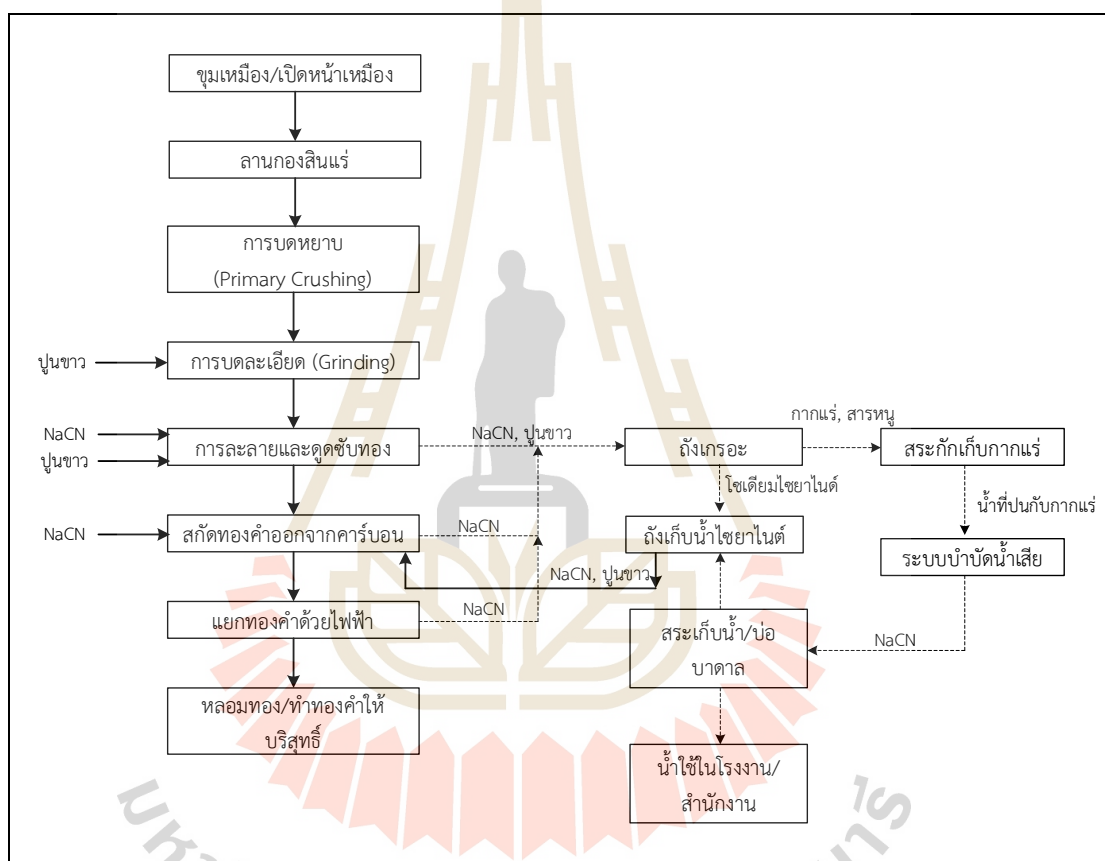
เหมืองแร่ทองคำบริษัท ท่งคำ จำกัด มีกำลังการผลิตที่ประมาณ 1,200-1,500 ตันต่อวัน ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับคุณภาพของแร่ โดยมีรายละเอียดและขั้นตอนการทำเหมืองทองคำแสดงในรูปที่ 2.2

(1) ขุมเหมืองและการเปิดหน้าเหมือง วิธีการทำเหมืองจะใช้วิธีเหมืองหาบ โดยใช้รถขุด (Excavator) ตักสินแร่ใส่รถบรรทุก (Truck) ไปเก็บกองยังบริเวณกองสินแร่เพื่อทำการแต่งแร่

(2) กองสินแร่ สินแร่ที่ขุดมาจากขุมเหมืองจะนำมากองไว้บริเวณลานกองสินแร่ (Ore Stockpile) มีขนาดก้อนแร่ไม่เกิน 200-300 มิลลิเมตร สินแร่เหล่านี้จะนำไปคัดขนาดด้วยตะแกรง (Grizzly) เพื่อคัดแร่ก้อนที่ใหญ่กว่า 300 มิลลิเมตร ออกไปกองรวมไว้เพื่อย่อยให้มีขนาดเล็กลงเป็นครั้งคราว

(3) ขบวนการแต่งแร่ทองคำ (Gold Processing) วิธีการหลักในการแต่งแร่ทองคำที่จะใช้ คือ ขบวนการสกัดทองคำด้วยไซยาไนด์ (Cyanidation) โดยทองคำที่อยู่ในสินแร่ต่างๆ

จะถูกละลายออกมาโดยสารละลายไซยาไนด์ จากนั้นสารละลายที่มีทองคำนี้จะผ่านเข้าไปใน Activated Carbon ซึ่งจะทำหน้าที่ดูดซับทองคำที่อยู่ในสารละลายไว้ ขบวนการนี้จะเรียกว่า Carbon-in-Leach Process (CIL) ทองคำที่ Carbon ดูดซับไว้จะถูกสกัดออกมาและทำให้เป็น สารละลายอีกครั้งหนึ่ง สารละลายนี้จะผ่านขบวนการ Electrowinning ซึ่งเป็นขบวนการทางไฟฟ้าที่สามารถดึงทองคำออกจากสารละลายมาจับตัวกันอยู่ที่ Steel Cathodes จากนั้นทองคำเหล่านี้จะถูก นำไปถลุงพร้อมกับ Flux ที่จะทำให้สิ่งปะปน ในทองคำหลุดออกไปเพื่อให้ทองคำบริสุทธิ์ขึ้นแล้วจึง หลอมเป็นแท่ง



รูปที่ 2.2 ผังกระบวนการทำเหมืองและการแต่งแร่ทองคำของบริษัท พุ่งคำ จำกัด จังหวัดเลย
ที่มา : ดัดแปลงจาก ธรรมนูญ สุรภักดิ์ มุลนิธินโยบายสุภาพะ (2553)

สารหนู (Arsenic) จัดเป็นสารมลพิษที่ปนเปื้อนอยู่ตามธรรมชาติในสายแร่ทองคำของพื้นที่ศึกษา โดยมักอยู่ในรูปของแร่ซัลไฟด์ เช่น แร่อาร์เซนไพไรต์ (FeAsS) เมื่อแร่ถูกนำเข้าสู่กระบวนการบด (Crushing and Grinding) เพื่อเตรียมการชะล้าง พันธะทางเคมีของแร่จะถูกทำลายและปลดปล่อยสารหนูออกมาปนเปื้อนในกากแร่ (Tailings) จากผังกระบวนการในรูปที่ 2.2 สารหนูจะถูกเคลื่อนย้ายไปกักเก็บไว้ใน บ่อกักเก็บกากแร่ (Tailing Pond) ซึ่งเป็นจุดสุดท้ายของกระบวนการแต่งแร่

5) สถานการณ์ปนเปื้อนสารหนู

ในช่วงที่มีการดำเนินกิจกรรมเหมืองทองคำของบริษัท หุ่นคำ จำกัด มีการรายงานการตรวจพบการแพร่กระจายของสารหนูในสิ่งแวดล้อม ซึ่งประเด็นดังกล่าวได้นำมาสู่การเฝ้าระวังผลกระทบที่อาจเกิดขึ้นต่อระบบนิเวศและสุขภาพของประชาชนในพื้นที่โดยรอบ โดยมีรายละเอียดสถานการณ์การตรวจพบสารหนูสะสมดังนี้

ปี 2538 บริษัทที่ปรึกษาตรวจพบเหล็ก และสารหนู เกินค่ามาตรฐานในห้วยผุก และลำน้ำ โดยระบุในรายงานประเมินผลกระทบสิ่งแวดล้อม (EIA) ว่า “ควรมีการระวังอันตรายจากปริมาณเหล็กและสารหนูที่ยังคงตรวจวัดได้สูงเป็นพิเศษ” และพบปริมาณสารหนูในดินค่อนข้างสูง บางจุดอยู่ในระดับอันตราย โดยเฉพาะดินชั้นบนซึ่งสามารถชะล้างพังทลายลงไปสู่ทางน้ำได้

ปี 2551 สำนักงานอุตสาหกรรมจังหวัดเลย และกรมควบคุมมลพิษ ตรวจพบสารหนูในห้วยเหล็ก และแมงกานีสในลำน้ำฮวย ห้วยผุก และลำคลองบริเวณหน้าเหมืองเกินค่ามาตรฐาน และมีสารหนูในตะกอนดินบริเวณห้วยเหล็กมีค่าค่อนข้างสูง (538 มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม) เมื่อเทียบกับห้วยผุก (12-28 มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม)

ปี 2552 กรมควบคุมมลพิษตรวจพบสารหนูในห้วยเหล็กมีค่าเกินค่ามาตรฐาน และยังคงพบสารหนูในตะกอนดินบริเวณห้วยเหล็กมีค่าค่อนข้างสูง (286 มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม) เมื่อเทียบกับห้วยผุก (11-28 มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม)

ปี 2555 สถาบันวิจัยสภาวะแวดล้อม จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ศึกษาโครงการสำรวจการกระจายตัวและแหล่งที่มาการปนเปื้อนโลหะหนักในเขตพื้นที่ภูทับฟ้า ติดตามปริมาณสารหนูในตัวอย่างดิน ตะกอนท้องน้ำ น้ำผิวดิน และน้ำใต้ดิน พบว่าปริมาณสารหนูในดินเกินค่ามาตรฐานเท่ากับ 61.33% ของสถานีทั้งหมด (ค่ามาตรฐานของสารหนูในดินไม่เกิน 3.9 มิลลิกรัมต่อลิตร) เมื่อหาความสัมพันธ์สัมพัทธ์ พบว่า ช่วงความเข้มข้นที่พบจำนวนมากที่สุดอยู่ในช่วง 0.0-13.6 มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม จำนวน 63 ตัวอย่าง คิดเป็น 84% ในตะกอนท้องน้ำพบปริมาณสารหนูสูงกว่ามาตรฐานจำนวน 23 สถานี คิดเป็น 76.67% ของสถานีเก็บตัวอย่างทั้งหมด สถานีเก็บตัวอย่างที่พบความเข้มข้นเกินค่ามาตรฐานอยู่บริเวณที่มีลักษณะการใช้ประโยชน์ที่ดินในการทำเกษตร เช่น นาข้าว ยางพารา ข้าวโพด และอื่นๆ

Tathong et al. (2018) ศึกษาการสะสมสารหนูในดินลูกรังในพื้นที่ชุ่มน้ำธรรมชาติ เหมืองทองคำ หุ่นคำ ผลการวิจัยพบว่าดินลูกรังประกอบด้วยควอตซ์ (SiO_2) เฮมาไทต์ (Fe_2O_3) และบอริกไซด์ ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) เป็นส่วนใหญ่ ปริมาณสารหนูที่สะสมอยู่ที่ 39.14 – 667.36 มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม ซึ่งสูงกว่าระดับมาตรฐาน 30.0 มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม ที่กรมวิชาการเกษตรกำหนด ปริมาณสารหนูในพื้นที่ชุ่มน้ำดูเหมือนจะขึ้นอยู่กับระยะทาง ด้วยความลึกปริมาณสารหนูสูงสุดอยู่ที่ระดับความลึก 20-40 เซนติเมตร

Tathong et al. (2019) ศึกษาบทบาทของพืช *Colocasia esculenta* L. schott (C. esculenta) ในการกำจัดสารหนูในพื้นที่ชุ่มน้ำที่สร้างขึ้นในระดับน้ำร่อง (PCW) ซึ่งเต็มไปด้วยดิน

ลูกรัง ที่นำมาจากลำห้วยภูเหล็ก (ธาตุเหล็ก 19.90-28.25% โดยน้ำหนัก) ระบบ PCW ประกอบด้วยระบบการไหล 2 ชุดขนานกัน โดย *C. esculenta* ปลุกที่ความหนาแน่น 20 ต้นต่อตารางเมตร และอีกระบบหนึ่งไม่มีพืชเลย น้ำสังเคราะห์ที่มีสารหนูเข้มข้น 0.50 มิลลิกรัมต่อลิตร ควบคุมค่า pH ที่ 7.0 และไหลเข้า 1.5 ลูกบาศก์เมตรต่อวัน ผลการศึกษา พบว่า ด้วย *C. esculenta* สารหนูในน้ำลดลงจาก 0.485 มิลลิกรัมต่อลิตร เป็น 0.054 มิลลิกรัมต่อลิตร (การกำจัด 89%) ในขณะที่ไม่มี *C. esculenta* สารหนูลดลงจาก 0.485 มิลลิกรัมต่อลิตร เป็น 0.233 มิลลิกรัมต่อลิตร. (การกำจัด 52%) สารหนูส่วนใหญ่พบในระดับความลึกของโซนราก (20-40 เซนติเมตร) สรุปได้ว่าความสามารถในการกำจัดสารหนูสูง ได้รับการปรับปรุงให้ดีขึ้นทั้งโดยพืชโดยผ่านกระบวนการ rhizostabilization และโดยกระบวนการดูดซับธาตุเหล็กภายในชั้นดินลูกรัง

Tathong et al. (2019) ศึกษาบทบาทของพื้นที่ชุ่มน้ำตามธรรมชาติในการกำจัดสารหนู (As) พื้นที่ชุ่มน้ำภูเหล็ก จังหวัดเลย ได้รับคัดเลือกให้เป็นพื้นที่ศึกษา เก็บตัวอย่างน้ำ (144) พืช (360) และดินตะกอน (144) ความเข้มข้นสารหนูในน้ำผิวดินที่ทางเข้าของพื้นที่ชุ่มน้ำคือ 0.85 ± 0.26 มิลลิกรัมต่อลิตร และ 0.02 ± 0.01 มิลลิกรัมต่อลิตร ที่ทางออกของพื้นที่ชุ่มน้ำ สังเกตได้ว่าระดับสารหนูในน้ำลดลงอย่างมากตามเส้นทางไหล โดยมีประสิทธิภาพในการกำจัด As ที่ 98% เนื่องจากความเข้มข้นของตะกอนอยู่ที่ 89.53-356.22 มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม ที่ทางเข้าของพื้นที่ชุ่มน้ำ แต่พบว่าความเข้มข้นของสารหนูในตะกอนดินจะค่อยๆ ลดลงตามกระแสน้ำ

2.2 สารหนู (Arsenic)

สารหนู (Arsenic, As) ถูกนำมาใช้ในการดำเนินชีวิตของมนุษย์ตั้งแต่ยุคก่อนประวัติศาสตร์ โดยในยุคสำริดสารหนูถูกนำมาใช้เป็นส่วนผสมเพื่อเพิ่มความเงางามในการผลิตเครื่องมือเครื่องใช้ (Matschullat, 2000) ต่อมาชาวกรีกและชาวโรมันได้นำแร่อร์พิเมนต์ (Orpiment) หรืออาร์เซนิค ไตรซัลไฟด์ (As_2S_3) ที่มีลักษณะเป็นผลึกสีเหลืองมาใช้ในการผลิตสีเหลืองและสีแดง โดยเรียกแร่ดังกล่าวว่า Arsenikon ซึ่งดัดแปลงมาจากคำว่า Zarnik ในภาษาเปอร์เซียที่แปลว่า หรดาลกليبทอง ส่วนคำว่า “สารหนู” ในภาษาไทยมาจากความนิยมของมนุษย์ที่นำสารหนูมาใช้เป็นยาเบื่อหนู เนื่องจากเป็นธาตุที่มีความเป็นพิษสูง เมื่อกินและหายใจเข้าไปจะเข้าไปทำลายระบบทางเดินอาหาร และส่วนอื่นๆ ของร่างกาย และตายในที่สุด (Bowell et al., 2014; เพชรลดา เจริญมิตร, 2554) ในปี ค.ศ. 1250 Albertus Magnus นักบวชและนักปรัชญาชาวเยอรมันได้สังเคราะห์สารหนูได้สำเร็จเป็นครั้งแรกด้วยการให้ความร้อนกับสบูร์ร่วมกับแร่อร์พิเมนต์ และจากความเป็นพิษที่รุนแรงของสารหนู จึงทำให้ถูกนำมาใช้เป็นยาพิษในการฆาตกรรมและการฆ่าตัวตาย อย่างไรก็ตามมีรายงานการนำสารหนูมาใช้ในการรักษาโรคตั้งแต่ในอดีต (Bowell et al., 2014; Khalid et al., 2017; Mandal & Suzuki, 2002; Matschullat, 2000) โดยในปี ค.ศ. 1910 Paul Ehrlich นักวิทยาศาสตร์ชาวเยอรมันได้นำสารประกอบสารหนูอินทรีย์ที่มีชื่อเรียกว่า Arsphenamine มาใช้ในการรักษาโรคซิฟิลิส และถูกเลิกใช้ไปเมื่อมีการค้นพบยาเพนนิซิลิน (Williams, 2009; เพชรลดา เจริญมิตร, 2554)

2.2.1 สมบัติทั่วไปของสารหนู

สารหนูเป็นธาตุกึ่งโลหะ (Metalloids) มีสมบัติก้ำกึ่งระหว่างโลหะกับอโลหะ (Bowell et al., 2014; เพชรลดา เจริญมิตร, 2554) มีเลขอะตอมเท่ากับ 33 น้ำหนักอะตอมเท่ากับ 74.92 จัดอยู่ในธาตุหมู่ 15 ซึ่งประกอบด้วยไนโตรเจน (N) ฟอสฟอรัส (P) สารหนู (As) แอนติโมนีหรือพลวง (Sb) และบิสมัท (Bi) ความถ่วงจำเพาะเท่ากับ 5.727 ความหนาแน่น 5.7 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร มีจุดหลอมเหลวที่อุณหภูมิ 814 องศาเซลเซียส และระเหยกลายเป็นไอที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส โดยการระเหยจะเกิดได้เร็วที่อุณหภูมิ 450 องศาเซลเซียส สามารถระเหิดได้ที่อุณหภูมิ 613 องศาเซลเซียส และมีความแข็งเท่ากับ 3.5 ตามสเกลของโมห์ส โดยสารหนูมีไอโซโทปที่เสถียรเพียงไอโซโทปเดียว คือ ^{75}As (Flora, 2015; เพชรลดา เจริญมิตร, 2554; สายสวาท สีล, 2554)

2.2.2 รูปแบบเคมีของสารหนู

สารหนูมีเลขออกซิเดชัน (Oxidation Number) หรือสถานะออกซิเดชัน (Oxidation State) หลายค่า คือ -3, 0, +3 และ +5 โดยในสิ่งแวดล้อมสารหนูส่วนใหญ่อยู่ในรูปสารหนูอนินทรีย์ ซึ่งมีความเป็นพิษ (Toxicity) สูงกว่าสารหนูอินทรีย์ (Huang et al., 2011; Khalid et al., 2017; เพชรลดา เจริญมิตร, 2554) โดยสารหนูที่มีสถานะออกซิเดชัน -3 เรียกว่า อาร์เซไนด์ (Arsenide, As^{3-}) ส่วนใหญ่อยู่ในรูปของอาร์ซีน (Arsine, AsH_3) ซึ่งเป็นก๊าซพิษที่เกิดภายใต้สภาวะรีดิวซ์ ไม่มีสี แต่มีกลิ่นฉุนคล้ายกระเทียม มีความเสถียรต่ำ และถูกออกซิไดส์ได้ง่ายในชั้นบรรยากาศ ทำให้พบได้ยากในธรรมชาติ (Panagiotaras et al., 2016; เพชรลดา เจริญมิตร, 2554) เช่นเดียวกันกับสารหนูในรูปธาตุบริสุทธิ์ (Elemental Arsenic) ที่มีสถานะออกซิเดชันเท่ากับ 0 ซึ่งเกิดจากการสะสมตัวในแหล่งแร่แบบน้ำร้อน (Hydrothermal Deposit) ที่อุณหภูมิ 50-200 องศาเซลเซียส ภายใต้สภาวะรีดิวซ์ออกซิเจนที่มีความเข้มข้นของซัลเฟอร์ต่ำ (Chen et al., 2013) สารหนูในรูปธาตุบริสุทธิ์จะอยู่ในสถานะของแข็ง ในธรรมชาติจะพบในรูปของสารหนูสีเทาที่ส่วนใหญ่จะมีโครงสร้างผลึกแบบบรอมโบอีดรัล (Rhombohedral) มีลักษณะคล้ายโลหะ แข็งแต่เปราะ และมีความเสถียรที่อุณหภูมิห้อง นอกจากนี้ยังพบสารหนูในรูปธาตุบริสุทธิ์ที่สังเคราะห์ขึ้นในรูปของสารหนูสีดำที่มีโครงสร้างแบบอสัณฐาน (Amorphous) และสารหนูสีเหลืองที่ระเหยเป็นไอได้ง่าย (Henke & Hutchison, 2009) ทั้งนี้สารหนูที่พบในดินและในน้ำส่วนใหญ่อยู่ในรูปที่มีสถานะออกซิเดชัน +5 เรียกว่า อาร์เซเนต (Arsenate, As^{5+}) ซึ่งพบได้มากในสภาวะที่มีออกซิเจน ในขณะที่สารหนูที่มีสถานะออกซิเดชัน +3 เรียกว่า อาร์เซไนด์ (Arsenite, As^{3+}) จะพบได้มากในสภาวะที่ไม่มีออกซิเจน (Chen et al., 2013; Huang et al., 2011; Khalid et al., 2017; Mandal & Suzuki, 2002) ทั้งนี้ สามารถพิจารณาการเปลี่ยนแปลงของสารหนูในน้ำและในดินได้จากค่ารีดอกซ์โพเทนเชียล (Redox Potential, Eh) โดยเมื่อค่ารีดอกซ์โพเทนเชียลในสิ่งแวดล้อมมากกว่า 100 มิลลิโวลต์ สารหนูส่วนใหญ่จะอยู่ในรูปของอาร์เซเนตที่ถูกดูดซับหรือตกตะกอนร่วมกับสารประกอบออกไซด์ของเหล็กและแมงกานีส โดยจะถูกชะละลายเปลี่ยนไปอยู่ในรูปของอาร์เซเนตไอออนได้เมื่อมีค่าลดลงอยู่ในช่วง 0 – 100 มิลลิโวลต์ และเปลี่ยนไปอยู่ในรูปของอาร์เซไนด์เมื่อค่ารีดอกซ์โพเทนเชียลลดลงต่ำกว่า 0 มิลลิโวลต์ (Khalid et al., 2017)

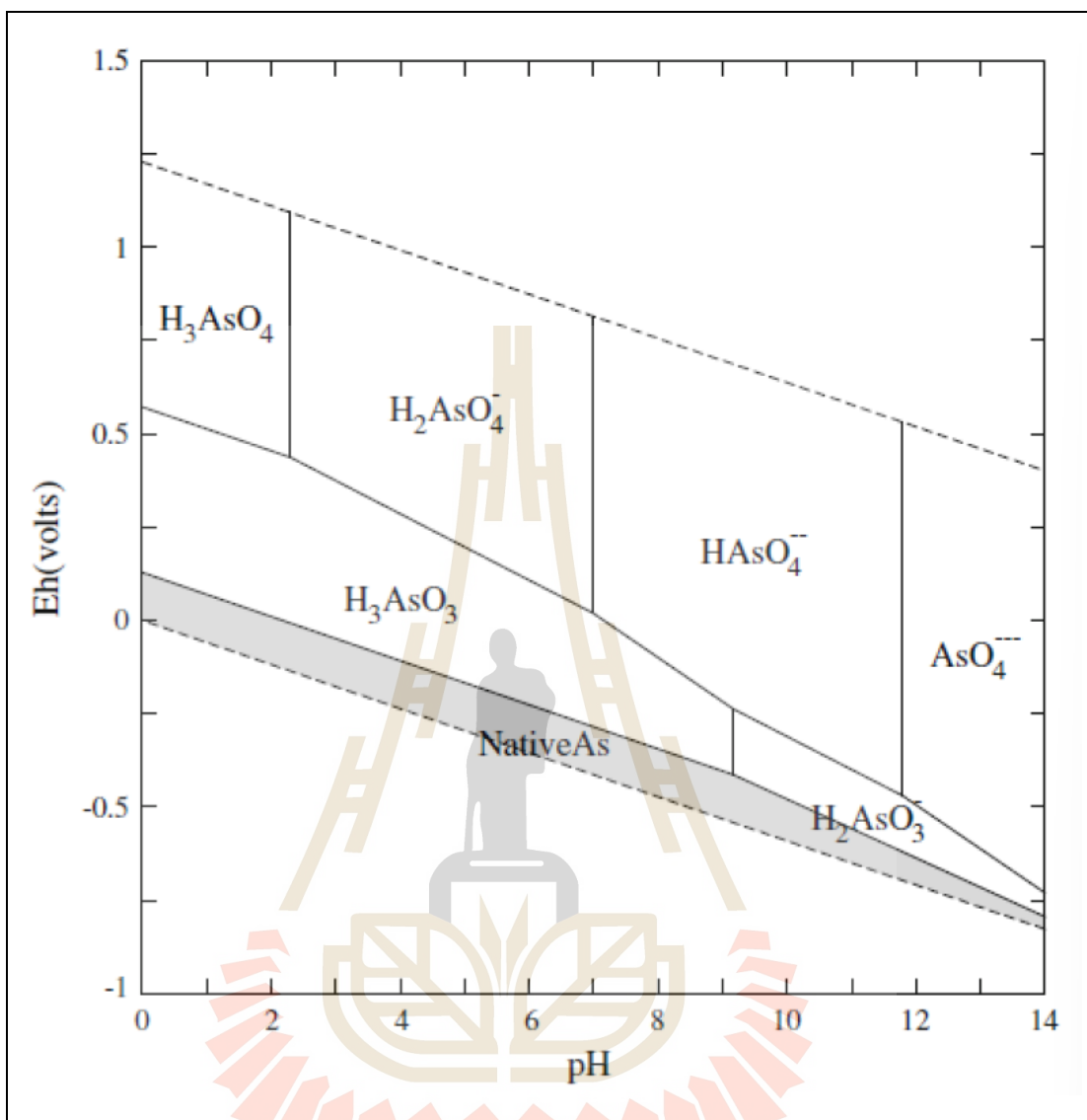
นอกจากนี้การเปลี่ยนแปลงค่าความเป็นกรด-ด่าง (pH) ยังทำให้รูปทางเคมีของสารหนูเปลี่ยนไปได้ โดยความสัมพันธ์ของค่ารีดอกซ์โพเทนเชียลและค่าความเป็นกรด-ด่างต่อรูปทางเคมีของสารหนูสามารถแสดงได้ดังรูปที่ 2.3

อาร์เซไนต์ (As^{3+}) โดยทั่วไปจะอยู่ในรูปกรดสารหนู (H_3AsO_3) ปฏิกิริยาของกรดสารหนูและ pKas ที่เกี่ยวข้องแสดงในสมการที่ 2-1 ถึง 2-3 (Wolthers et al., 2005)



อาร์เซเนต (As (V)) โดยทั่วไปจะอยู่ในรูปกรดสารหนู (H_2AsO_4^- และ HAsO_4^{2-}) ปฏิกิริยาของกรดสารหนูและ pKas ที่เกี่ยวข้องแสดงในสมการที่ 2-4 ถึง 2-6 (Wolthers et al. , 2005; Elizalde-Gonzalez et al. , 2544).

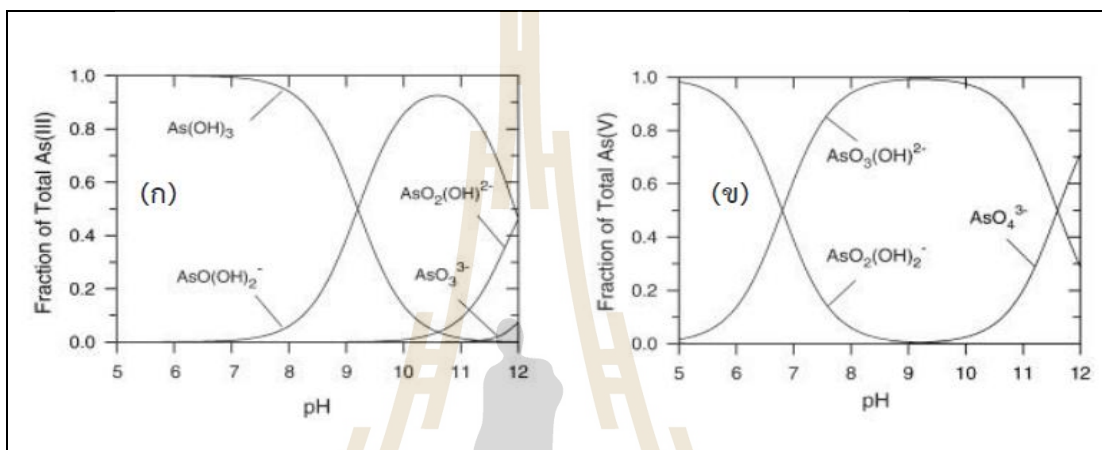




รูปที่ 2.3 ความสัมพันธ์ของค่าความเป็นกรด-ด่างและค่ารีดอกซ์โพเทนเชียลต่อการเปลี่ยนแปลงรูปทางเคมีของสารหนูที่อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส และความดัน 1 บรรยากาศ
ที่มา : Lu and Zhu (2010)

เลขออกซิเดชันและสปีชีส์ของสารหนูขึ้นอยู่กับค่าศักย์รีดอกซ์โพเทนเชียล (Redox Potential ; Eh) และค่าความเป็นกรด-ด่าง (pH) แสดงในรูปที่ 2.3 โดยโลหะอาร์เซนิกที่มีเลขออกซิเดชัน 0 (As^0) พบได้ยากตามธรรมชาติและเสถียรเมื่อมีค่ารีดอกซ์โพเทนเชียลต่ำ อาร์เซนิกที่มีเลขออกซิเดชัน -3 สามารถพบได้ในสภาพที่รีดิวซ์รุนแรงในสถานะ ก๊าซ คือ Arsine (AsH_3) ในธรรมชาติพบสารหนูที่มีเลขออกซิเดชัน +3 และ +5 โดยอาร์เซไนต์ (As^{3+}) เลขออกซิเดชัน +3 ได้แก่ H_3AsO_3 , HAsO_3^- และ HAsO_3^{2-} เป็นต้น และ อาร์เซเนต (As^{5+}) มีเลขออกซิเดชัน +5 ได้แก่ H_3AsO_4 , H_2AsO_4^- , HASO_4^{2-} และ AsO_4^{3-} เป็นต้น

As^{3+} และ As^{5+} พบอยู่ในรูปของออกซิแอนไอออน (Oxyanion) ที่แตกตัวได้หลายไอออนขึ้นอยู่กับค่าความเป็นกรด-ด่าง (pH) โดย As^{3+} เป็นกรดอ่อนที่แตกตัวได้ต่ำพบไอออนของ H_3AsO_3 หรือ H_2AsO_3^- ได้มากกว่าสปีชีส์อื่นๆ แสดงในรูปที่ 2.4 (ก) ในช่วง pH 5-9 และ As^{5+} ปรากฏในรูปกรดแก่และแตกตัวได้ดีพบ H_2AsO_4^- หรือ HASO_4^{2-} ได้มากกว่าสปีชีส์อื่นๆ ในช่วง pH 7-11 แสดงในรูปที่ 2.4 (ข)



รูปที่ 2.4 แผนภาพแสดงสัดส่วนรูปแบบทางเคมีของสารหนูที่ระดับความเป็นกรด-ด่าง (pH) ต่างๆ: (ก) การกระจายของ As^{3+} และ (ข) As^{5+} ที่ค่า pH ต่างๆ
ที่มา : Sharma and Sohn (2009)

การสะสมสารหนูในน้ำธรรมชาติถูกควบคุมโดยปฏิกิริยาหลายอย่าง เช่น การละลาย การตกตะกอน การดูดซับ การตกตะกอนร่วม และการเกิดออกซิเดชัน เป็นต้น สารหนูที่อยู่ในรูป As^{3+} และ As^{5+} มีความคล่องตัวสูงกว่าสารหนูในรูปแอนไอออน (oxyanions) และสามารถกำจัดออกได้โดยกระบวนการตกตะกอนและกระบวนการตกตะกอนร่วม (Henke, 2009) นอกจากนี้ วัสดุทางภูมิศาสตร์ เช่น ดินเหนียว วัสดุคาร์บอนแอต และออกไซด์ของเหล็ก กำมะถัน อะลูมิเนียม และแมงกานีส เป็นส่วนประกอบของตะกอนที่อาจมีส่วนร่วมในปฏิกิริยาดูดซับกับสารหนู

2.2.3 ความเป็นพิษของสารหนูต่อสิ่งมีชีวิต

สารหนูเป็นธาตุที่มีความเป็นพิษรุนแรงต่อสิ่งมีชีวิต โดย Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR) ซึ่งเป็นหน่วยงานของกระทรวงสาธารณสุข ประเทศสหรัฐอเมริกา ได้จัดอันดับให้สารหนูเป็นสารอันตรายอันดับที่ 1 มาอย่างต่อเนื่อง (Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR), 2019) อย่างไรก็ตาม ความเป็นพิษดังกล่าวจะมีความรุนแรงแตกต่างกันไปตามรูปแบบทางเคมี โดยพบว่าสารประกอบสารหนูอนินทรีย์มีพิษร้ายแรงกว่าสารประกอบอินทรีย์ (Ramamany & Lee, 2015) และในเชิงสปีชีส์ อาร์เซไนต์ (Arsenite) จะมีความเป็นพิษสูงกว่าอาร์เซเนต (Arsenate) (Khalid et al., 2017; Ventura-Lima et al., 2011)

โดยรายละเอียดความเป็นพิษของสารหนูต่อมนุษย์ สัตว์ และพืชมีดังนี้

1) ความเป็นพิษของสารหนูต่อมนุษย์: กลไกหลักที่สารหนูเข้าสู่ร่างกายมนุษย์คือการบริโภค (Ingestion) แต่ยังสามารถรับสัมผัสผ่านการสูดดม (Inhalation) และการดูดซึมทางผิวหนัง (Dermal exposure) ได้เช่นกัน (IARC, 2012; Ramasamy & Lee, 2015) ลักษณะของความเป็นพิษแบ่งได้เป็น 2 ระดับตามปริมาณและระยะเวลาที่ได้รับ คือ

(1) พิษแบบเฉียบพลัน (Acute Effects) เกิดจากการได้รับสารหนูอนินทรีย์ปริมาณสูงในระยะสั้น ส่งผลกระทบโดยตรงต่อระบบทางเดินอาหาร ทำให้มีอาการปวดท้อง ท้องร่วงอย่างรุนแรง เลือดออกในทางเดินอาหาร และอาจถึงขั้นหมดสติ (Ramasamy & Lee, 2015)

(2) พิษแบบเรื้อรัง (Chronic Effects) เกิดจากการรับสัมผัสปริมาณน้อยต่อเนื่องเป็นเวลานาน อาการเด่นชัดคือรอยโรคบนผิวหนัง (Skin lesions) หลายลักษณะ ดังแสดงในรูปที่ 2.5 นอกจากนี้ยังส่งผลเสียต่อระบบหัวใจ หลอดเลือด เบาหวาน ระบบประสาท และการทำงานของตับและไต (Ramasamy & Lee, 2015)

นอกจากนี้ยังมีหลักฐานบ่งชี้ว่าสารหนูก่อให้เกิดมะเร็งในเนื้อเยื่อมนุษย์หลายชนิด ได้แก่ ปอด กระเพาะปัสสาวะ ผิวหนัง ไต ตับ และต่อมลูกหมาก (Guha Mazumder, 2015; IARC, 2012; Ramasamy & Lee, 2015) ทั้งนี้ International Agency for Research on Cancer (IARC) ซึ่งเป็นองค์กรที่ประเมินและจัดกลุ่มสารก่อมะเร็งที่ได้รับความเชื่อถือสูงที่สุดในโลก ได้กำหนดให้สารหนูและสารประกอบสารหนูอนินทรีย์ (Arsenic and Inorganic Arsenic Compounds) จัดอยู่ใน Group 1 ซึ่งมีค่านิยามยืนยันว่าเป็นสารก่อมะเร็งในมนุษย์ (Carcinogenic to Humans) (IARC, 2012)

2) ความเป็นพิษของสารหนูต่อสัตว์: ผลกระทบในสัตว์เลี้ยงลูกด้วยนมมีความใกล้เคียงกับที่พบในมนุษย์ ในขณะที่ความเป็นพิษต่อสัตว์น้ำได้รับความสนใจเป็นพิเศษเนื่องจากสารประกอบสารหนูละลายน้ำได้ดี โดยปลามีโอกาสรับสารพิษผ่านทางเหงือก ผิวหนัง และการกินอาหาร (Kumari et al., 2017) อาการเป็นพิษแบบเฉียบพลันจะแสดงออกทางพฤติกรรม เช่น การเสียสมดุลในการทรงตัว การว่ายน้ำผิดปกติ และการเคลื่อนไหวของเหงือกที่เร็วขึ้น ซึ่งสะท้อนถึงความผิดปกติของระบบประสาทและระบบโลหิต หากได้รับสัมผัสแบบเรื้อรังจะส่งผลกระทบต่อระดับชีวเคมีและโครงสร้างของโครโมโซม (Cyto-genetic effects)

3) ความเป็นพิษของสารหนูต่อพืช: แม้สารหนูจะไม่ใช้ธาตุอาหารหลัก แต่พืชสามารถดูดซับอาร์เซนิตและอาร์เซนเตเข้าสู่รากผ่านกระบวนการลำเลียงแบบไม่ใช้พลังงาน (Passive transport) ร่วมกับการเคลื่อนที่ของน้ำ (Kabata-Pendias, 2010) โดยทั่วไปพืชจะสะสมสารหนูไว้ที่รากและส่งต่อไปยังส่วนเหนือดินเพียงเล็กน้อย อย่างไรก็ตาม หากพืชสะสมสารหนูในใบสูงเกินช่วง 5-20 มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม จะเริ่มแสดงอาการเป็นพิษ เช่น อาการใบเหลือง (Chlorosis) เนื้อเยื่อตาย (Necrosis) และการเจริญเติบโตหยุดชะงัก (Abbas et al., 2018)

ในทางตรงกันข้าม พืชบางกลุ่มมีความสามารถพิเศษในการสะสมสารหนูใน

ปริมาณสูง (Hyperaccumulators) เช่น เฟิร์นเงิน และกูดหมาก โดยมีกลไกกำจัดความเป็นพิษด้วยการลำเลียงสารหนูไปกักเก็บไว้ในแวคคิวโอลที่บริเวณใบ ทำให้พบความเข้มข้นในใบได้สูงกว่าพืชทั่วไปหลายเท่า (Niazi et al., 2012) นอกจากนี้ความเสียหายทางกายภาพแล้ว สารหนูยังกระตุ้นการสร้างอนุมูลอิสระ (ROS) ที่เข้าทำลายโครงสร้างโปรตีนและ DNA ของเซลล์พืชอีกด้วย (Moreno-Jiménez et al., 2012)





รูปที่ 2.5 อาการเป็นพิษแบบเรื้อรัง (Chronic Effect) ที่เกิดจากการได้รับสารหนูอย่างต่อเนื่องเป็นเวลานาน: (ก) ภาวะ Hypopigmentation (Pigmentation) ระดับปานกลาง (ข) ภาวะ Hypopigmentation (Pigmentation) ระดับรุนแรง (ค) ภาวะ Hypopigmentation (Leukomelanos) (ง) ภาวะ Hyperkeratosis ระดับปานกลาง (จ) ภาวะ Hyperkeratosis ระดับรุนแรง และ (ฉ) ภาวะ Bowen's Disease
ที่มา : ดัดแปลงจาก Guha Mazumder (2015)

ความเป็นพิษของสารหนูที่เกิดขึ้นต่อสิ่งมีชีวิตมีความเกี่ยวข้องกับการสะสมทางชีววิทยา (Bioaccumulation) และการถ่ายทอดตามลำดับทางห่วงโซ่อาหาร (Biomagnification) ของสิ่งมีชีวิตในลำดับที่ต่ำกว่าไปยังสิ่งมีชีวิตในลำดับที่สูงกว่า ดังนั้น เพื่อเป็นการป้องกันการรับสัมผัสและสะสมสารหนูในมนุษย์ จึงได้มีการกำหนดมาตรฐานคุณภาพน้ำดื่มและอาหารโดยหน่วยงานต่างๆ เช่น องค์การอนามัยโลก (World Health Organization, WHO) ได้กำหนดให้น้ำดื่มควรมีความเข้มข้นของสารหนูไม่เกิน 0.01 มิลลิกรัมต่อลิตร (WHO, 2017) ในขณะที่คณะกรรมการมาตรฐานอาหารระหว่างประเทศ (Codex Alimentarius Commission, CAC) กำหนดให้ความเข้มข้นของสารหนูในน้ำมันและไขมัน (Edible Fats and Oils) และผลิตภัณฑ์เนยเทียมและผลิตภัณฑ์เนยผสม ต้องมีค่าไม่เกิน 0.1 มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม ข้าวสาร (Rice, Polished) ต้องมีค่าไม่เกิน 0.2 มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม เป็นต้น สำหรับเกณฑ์มาตรฐานคุณภาพสิ่งแวดล้อมที่บังคับใช้ในประเทศไทยสำหรับสารหนูและโลหะหนักอื่นๆ ได้สรุปไว้ใน ตารางที่ 2.1 ถึง 2.2

อย่างไรก็ตาม มีข้อสังเกตสำคัญในเรื่อง ค่าพื้นฐานของธาตุในประเทศไทย (Background Concentration) ซึ่งหมายถึงค่าความเข้มข้นตามธรรมชาติที่ประเมินโดยใช้วิธีทางสถิติเพื่อตัดค่าผิดปกติ (มากกว่าเปอร์เซ็นต์ไทล์ที่ 95) โดยจากการสำรวจโดยกรมวิชาการเกษตรและกรมพัฒนาที่ดินในพื้นที่เกษตรกรรมที่ไม่ได้รับผลกระทบจากภาคอุตสาหกรรมทั่วประเทศ พบว่าค่าพื้นฐานของสารหนูในดินของประเทศไทยอยู่ที่ประมาณ 26 ถึง 30 มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม (กรมพัฒนาที่ดิน, 2558) ซึ่งเป็นระดับที่สูงกว่ามาตรฐานคุณภาพดินเพื่อการอยู่อาศัยและการเกษตรกรรมที่กำหนดไว้ไม่เกิน 3.9 มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม ดังแสดงพิกัดความเสี่ยงในรูปที่ 2.6 ข้อมูลดังกล่าวสะท้อนให้เห็นว่า พื้นที่หลายแห่งในประเทศไทยอาจมีปริมาณสารหนูเกินเกณฑ์มาตรฐานได้เองตามสภาพธรณีวิทยาทางธรรมชาติ ทั้งนี้ ความเสี่ยงในการสะสมสารหนูเข้าสู่ห่วงโซ่อาหารจะขึ้นอยู่กับปัจจัยทางสภาพแวดล้อมและชนิดของพืชในแต่ละพื้นที่ ซึ่งจำเป็นต้องมีการพิจารณาเป็นกรณีเฉพาะร่วมกับกลไกทางธรณีเคมีอื่นๆ ต่อไป

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

ตารางที่ 2.1 ชนิดของโลหะหนักและค่ามาตรฐานคุณภาพน้ำในแหล่งน้ำผิวดิน

ชนิดของโลหะหนัก ¹	ค่ามาตรฐานคุณภาพน้ำในแหล่งน้ำผิวดิน				
	ประเภท 1	ประเภท 2	ประเภท 3	ประเภท 4	ประเภท 5
สารหนู (As)	ธ		ไม่เกิน 0.01		-
ทองแดง (Cu)	ธ		ไม่เกิน 0.1		-
นิกเกิล (Ni)	ธ		ไม่เกิน 0.1		-
แมงกานีส (Mn)	ธ		ไม่เกิน 1.0		-
สังกะสี (Zn)	ธ		ไม่เกิน 1.0		-
แคดเมียม (Cd)	ธ	ไม่เกิน 0.005*	ไม่เกิน 0.05**		-
โครเมียมชนิดเฮกซะวาเลนต์ (Cr ⁶⁺)	ธ		ไม่เกิน 0.05		-
ตะกั่ว (Pb)	ธ		ไม่เกิน 0.05		-
ปรอททั้งหมด (Total Hg)	ธ		ไม่เกิน 0.002		-

หมายเหตุ : ¹กำหนดค่ามาตรฐานเฉพาะในแหล่งน้ำประเภทที่ 2 - 4 สำหรับแหล่งน้ำประเภทที่ 1 ให้เป็นไปตามธรรมชาติ (ธ) และแหล่งน้ำประเภทที่ 5 ไม่กำหนดค่า (-)

* น้ำที่มีความกระด้างในรูปของ CaCO₃ ไม่เกินกว่า 100 มิลลิกรัมต่อลิตร

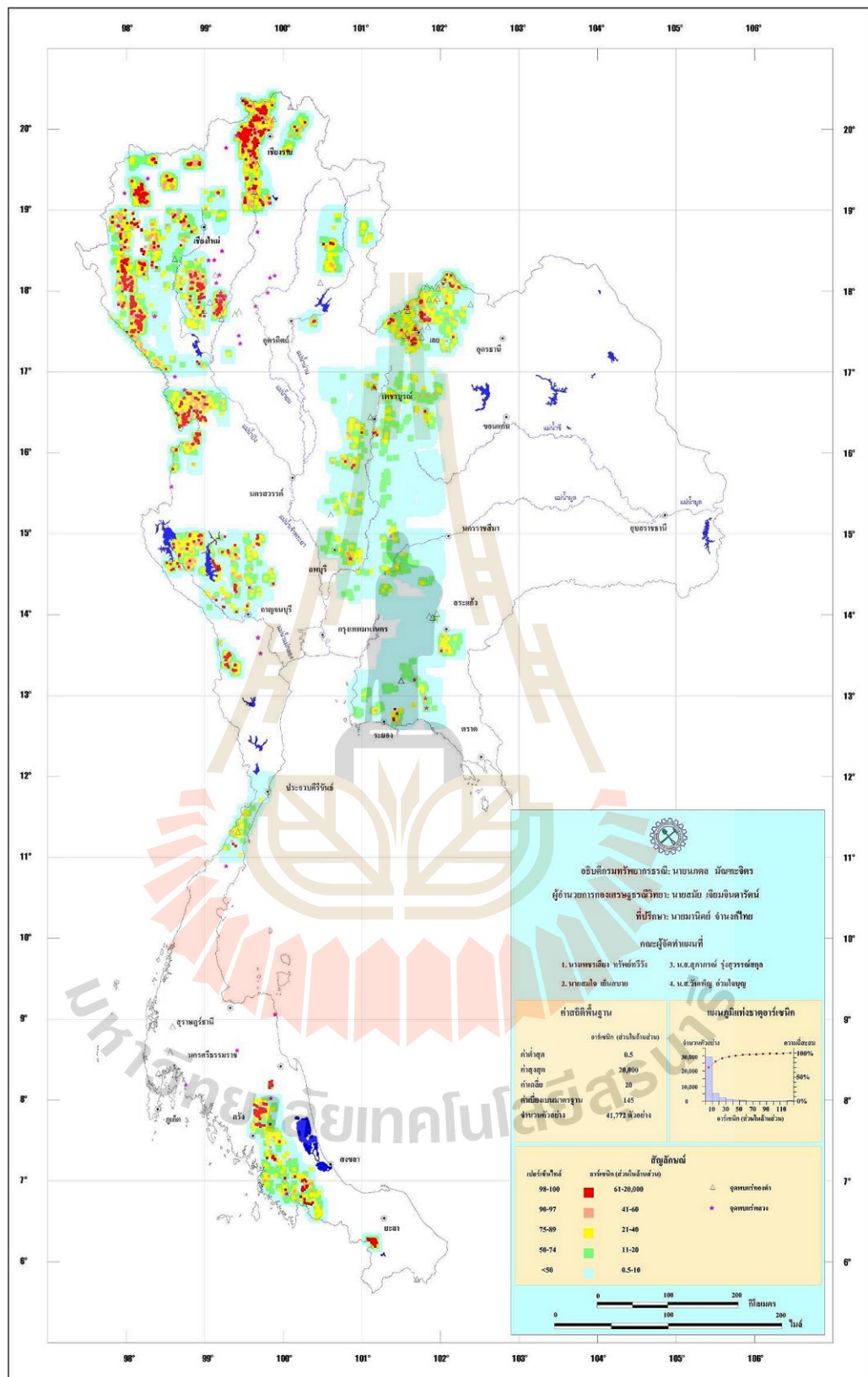
** น้ำที่มีความกระด้างในรูปของ CaCO₃ เกินกว่า 100 มิลลิกรัมต่อลิตร

ที่มา : ประกาศคณะกรรมการสิ่งแวดล้อมแห่งชาติ ฉบับที่ 8 (พ.ศ. 2537) ออกตามความในพระราชบัญญัติส่งเสริมและรักษาคุณภาพสิ่งแวดล้อมแห่งชาติ พ.ศ. 2535 เรื่อง กำหนดมาตรฐานคุณภาพน้ำในแหล่งน้ำผิวดิน ("ราชกิจจานุเบกษา," 2537, 24 กุมภาพันธ์)

ตารางที่ 2.2 ชนิดของโลหะหนักและค่ามาตรฐานคุณภาพดิน

ชนิดของโลหะหนัก	ค่ามาตรฐานคุณภาพดินตามการใช้ประโยชน์ (มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม)	
	เพื่อการอยู่อาศัย	เพื่อการค้าขาย เกษตรกรรม และกิจการอื่นๆ
สารหนู (As)	ไม่เกิน 6	ไม่เกิน 25
แคดเมียม (Cd)	ไม่เกิน 67	ไม่เกิน 762
โครเมียมชนิดเฮกซะวาเลนต์ (Cr^{6+})	ไม่เกิน 17.5	ไม่เกิน 212
ทองแดง (Cu)	ไม่เกิน 2,920	ไม่เกิน 35,040
ตะกั่ว (Pb)	ไม่เกิน 400	ไม่เกิน 800
แมงกานีส (Mn)	ไม่เกิน 1,710	ไม่เกิน 19,640
ปรอท (Hg)	ไม่เกิน 22	ไม่เกิน 263
นิกเกิล (Ni)	ไม่เกิน 436.5	ไม่เกิน 5,205
ซีลีเนียม (Se)	ไม่เกิน 365	ไม่เกิน 4,380

ที่มา : ประกาศคณะกรรมการสิ่งแวดล้อมแห่งชาติ เรื่อง กำหนดมาตรฐานคุณภาพดิน ("ราชกิจจานุเบกษา," 2564, 11 มีนาคม)

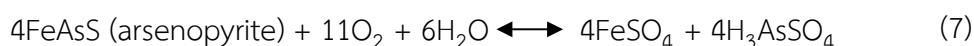


รูปที่ 2.6 แผนที่ธรณีเคมีของสารหนูประเทศไทย
ที่มา : กรมทรัพยากรธรณี กระทรวงอุตสาหกรรม (2545)

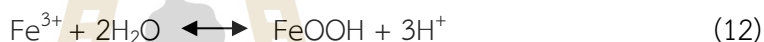
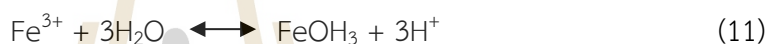
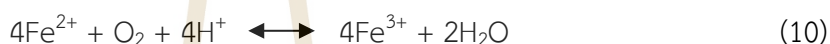
2.2.4 แหล่งกำเนิดของสารหนู

สารหนูเป็นธาตุที่พบได้มากบนเปลือกโลกเป็นลำดับที่ 20 (Flora, 2015; Mandal & Suzuki, 2002) โดยการปนเปื้อนของสารหนูในสิ่งแวดล้อมมีสาเหตุสำคัญมาจากการผุพังอยู่กับที่ (Weathering) การปะทุของภูเขาไฟ (Volcanic Eruption) กระบวนการย่อยสลายทางชีวภาพ และกิจกรรมของมนุษย์ (Anthropogenic Activities) ทั้งนี้ค่าเฉลี่ยความเข้มข้นของสารหนูในเปลือกโลกมีค่าแตกต่างกันตามชนิดของหินและแร่ โดยมีค่าอยู่ในช่วง 1 - 2.5 มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม (Bowell et al., 2014; Flora, 2015; Panagiotaras et al., 2016) ซึ่งทำให้ความเข้มข้นของสารหนูในดิน น้ำ และตะกอนท้องน้ำในแต่ละพื้นที่มีค่าแตกต่างกัน นอกจากนี้สารหนูยังเป็นธาตุองค์ประกอบของแร่ในธรรมชาติมากกว่า 320 ชนิด (Chen et al., 2013; Flora, 2015) โดยพบความเข้มข้นของสารหนูสูงในแร่ซัลไฟด์ (Sulfide Mineral) และแร่ออกไซด์ (Oxide Mineral) หลายชนิด

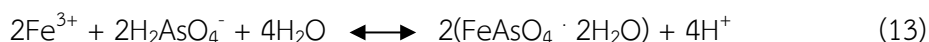
แร่ซัลไฟด์เป็นแร่ปฐมภูมิ (Primary Mineral) ที่เกิดขึ้นภายใต้พื้นผิวโลกและมีความเกี่ยวข้องกับแหล่งแร่ (Ore Deposit) หลายชนิด โดยเฉพาะไพไรต์ (Pyrite, FeS_2) ซึ่งเป็นแร่ซัลไฟด์ที่พบได้มากที่สุดเปลือกโลกส่วนบน (Upper Crust) และมักพบธาตุอื่นๆ รวมถึงสารหนูปะปนอยู่ด้วยเสมอ (Tomkins & Morgan, 2018) นอกจากนี้ยังพบสารหนูในรูปของแร่อาร์เซนิกซัลไฟด์ (Arsenic Sulfide Mineral) ที่มีโครงสร้างเป็นผลึกในรูปของหรรดาสีทองหรือออร์พิเมนต์ (Orpiment, As_2S_3) และหรรดาลแดงหรือรีอัลการ์ (Realgar, As_4S_4) ดังแสดงในรูปที่ 2.7 ซึ่งพบได้ทั่วไปในแหล่งแร่แบบหินหนืด (Magmatic Deposit) และแหล่งแร่แบบน้ำร้อน โดยสารหนูที่พบในแร่ซัลไฟด์ส่วนใหญ่จะอยู่ในรูปของซัลโฟซอลต์ (Sulfosalts) โดยเฉพาะอาร์เซโนไพไรต์ (รูปที่ 2.7) (Flora, 2015; Henke & Hutchison, 2009; O'Day, 2006; Panagiotaras et al., 2016; Smedley & Kinniburgh, 2002) ซึ่งเป็นแร่ซัลไฟด์ที่มีบทบาทสำคัญในการปลดปล่อยสารหนูออกสู่สิ่งแวดล้อมผ่านการผุพังอยู่กับที่ของหินและแร่ เนื่องจากอาร์เซโนไพไรต์ไม่เสถียรภายใต้สภาวะบรรยากาศ ดังนั้นเมื่อสารหนูที่มีสถานะออกซิเดชัน -1 หรือ อาร์เซไนด์ (Arsenide, As^{-1}) ซึ่งเป็นองค์ประกอบของอาร์เซโนไพไรต์สัมผัสกับอากาศและน้ำ สารหนูจะถูกออกซิไดส์ทำให้มีสถานะออกซิเดชันเพิ่มขึ้น โดยจะเปลี่ยนไปอยู่ในรูปของอาร์เซไนด์และอาร์เซเนตได้ในที่สุด (Henke & Hutchison, 2009) ดังแสดงในสมการที่ 2-7 ถึง 2-8 (Battistel et al., 2021; Corkhill & Vaughan, 2009; Kumarathilaka et al., 2018; Morin & Calas, 2006)



สารหนูที่ถูกปลดปล่อยออกมาจะถูกดูดซับ และ/หรือ ตกตะกอนร่วมกับอินทรีย์วัตถุ แร่ดินเหนียว และแร่ออกไซด์ (Bowell et al., 2014; Khalid et al., 2017; Kumarathilaka et al., 2018; Ravenscroft et al., 2009) ในขณะที่เฟอร์รัสไอออน (Ferrous Ion, Fe^{2+}) ที่เกิดขึ้นจะถูกออกซิไดส์เปลี่ยนไปอยู่ในรูปเฟอร์ริกไอออน (Ferric Ion, Fe^{3+}) อย่างรวดเร็วในสภาวะที่มีออกซิเจน ซึ่งส่วนใหญ่จะตกตะกอนอยู่ในรูปเฟอร์ริกไฮดรอกไซด์ (Ferric Hydroxide, $\text{Fe}(\text{OH})_3$) และเฟอร์ริกออกไซด์ไฮดรอกไซด์ (Ferric Oxyhydroxide, FeOOH) ทั้งในรูปของเฟอร์ริไฮไดรต์ (Ferrihydrite, $5\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) ที่มีโครงสร้างแบบอสัณฐาน (Amorphous Structure) และเกอไทต์ (Goethite, $\alpha\text{-FeOOH}$) ที่มีโครงสร้างแบบผลึก (Crystalline Structure) ดังแสดงในสมการที่ 2-10 ถึง 2-12 (Battistel et al., 2021; Lottermoser, 2010; Paikaray, 2015)



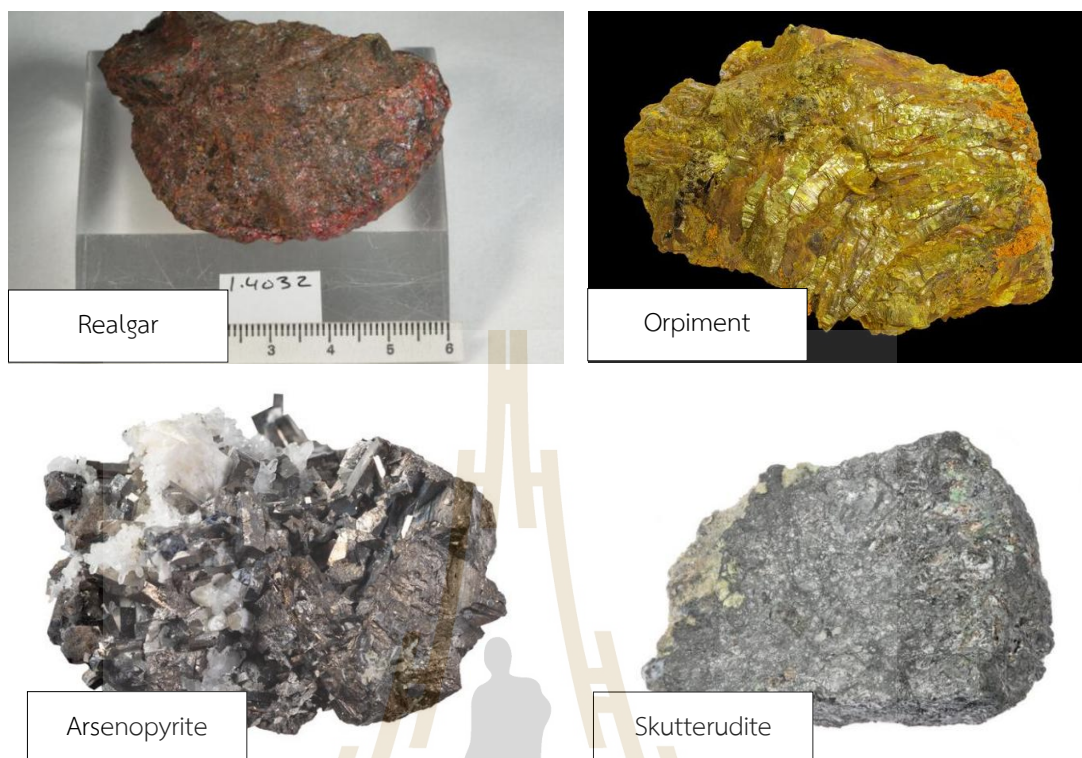
สารประกอบเหล็กออกไซด์เหล่านี้มีปริมาณพื้นที่ผิวสูงและมีความจำเพาะกับสารหนู ดังนั้น การกักเก็บสารหนูในสิ่งแวดล้อมส่วนใหญ่จึงเกี่ยวข้องกับการดูดซับโดยสารประกอบเหล็กออกไซด์ นอกจากนี้ในสภาวะที่มีความเข้มข้นของสารหนูสูง พบว่า มีแนวโน้มที่สารหนูจะเกิดการตกตะกอนร่วมกับเฟอร์ริกไอออนได้เพิ่มขึ้น (Drahota & Filippi, 2009) โดยในสภาวะที่มีค่าความเป็นกรด-ด่าง ต่ำกว่า 3 อาร์เซนสามารถตกตะกอนร่วมกับเฟอร์ริกไอออนและเปลี่ยนไปอยู่ในรูปของสกอร์ไต์ (Scorodite, $\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) ซึ่งเป็นสารประกอบเฟอร์ริกอาร์เซนเตตที่มีโครงสร้างแบบผลึก ที่มีความเสถียรในสภาวะที่มีออกซิเจนและมีความสามารถในการละลายได้ต่ำ (Battistel et al., 2021; Corkhill & Vaughan, 2009; Craw & Bowell, 2014; Day et al., 2004; Paikaray, 2015) ดังแสดงในสมการที่ 2-13 นอกจากนี้สารหนูยังเป็นองค์ประกอบในแร่ปฐมภูมิและแร่ทุติยภูมิอีกหลายชนิด ดังแสดงในตารางที่ 2.3 รวมทั้งตัวอย่างผลึกแร่ที่มีสารหนูเป็นองค์ประกอบ ดังแสดงในรูปที่ 2.7 (Drahota & Filippi, 2009)



ตารางที่ 2.3 ตัวอย่างแร่ปฐมภูมิและแร่ทุติยภูมิที่สารหนูเป็นองค์ประกอบ

แร่ปฐมภูมิ	สูตรเคมี	แร่ทุติยภูมิ	สูตรเคมี
Allemontite	AsSb	Adamite	$\text{Zn}_2(\text{AsO}_4)(\text{OH})$
Arsenargentite	Ag_2As	Adelite	$\text{Ca,Mg}(\text{AsO}_4)(\text{OH})$
Arsenopyrite	FeAsS	Annabergite	$\text{Ni}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$
Cobaltite	CoAsS	Arsenolite	As_2O_3
Domeykite	Cu_3As	Conichalcite	$\text{CaCu}(\text{AsO}_4)(\text{OH})$
Enargite	Cu_3AsS_4	Duftite	$\text{PbCu}(\text{AsO}_4)(\text{OH})$
Gersdorffite	NiAsS	Haematolite	$(\text{Mn,Mg})_4\text{Al}(\text{AsO}_4)(\text{OH})_8$
Loellingite	FeAs_2	Hoernesite	$\text{Mg}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$
Niccolite	NiAs	Mansfieldite	$\text{Al}(\text{AsO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Orpiment	As_2S_3	Mimetite	$\text{Pb}_5(\text{AsO}_4)_3\text{Cl}$
Proustite	Ag_3AsS_3	Olivenite	$\text{Cu}_2(\text{AsO}_4)\text{OH}$
Realgar	As_4S_4	Pharmacolite	$\text{Ca}(\text{HAsO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Skutterudite	$(\text{Co,Ni})\text{As}_3$	Scorodite	$\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Tennantite	$(\text{Cu,Fe})_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$	Weilite	CaAsO_3OH

ที่มา : Craw and Howell (2014); Smedley and Kinniburgh (2002); เพชรลดา เจริญมิตร (2554)



รูปที่ 2.7 ตัวอย่างผลึกแร่ที่มีสารหนูเป็นองค์ประกอบ

ที่มา : ดัดแปลงจาก Chen et al. (2013); สืบค้นจาก <https://www.alamy.com/>

แม้ว่าปรากฏการณ์ทางธรรมชาติทั้งการปะทุของภูเขาไฟ การผุพังอยู่กับที่ รวมทั้งการกัดกร่อน (Erosion) ของหินและแร่ธาตุต่างๆ ในเปลือกโลกจะทำให้เกิดการปลดปล่อยและการแพร่กระจายของสารหนูออกสู่สิ่งแวดล้อม (Khalid et al., 2017) อย่างไรก็ตามยังพบว่า การปนเปื้อนของสารหนูในสิ่งแวดล้อมส่วนใหญ่เกิดขึ้นจากกิจกรรมของมนุษย์ในหลากหลายรูปแบบ ได้แก่ 1) การทำเหมืองแร่ 2) การเผาไหม้เชื้อเพลิงฟอสซิล 3) การใช้น้ำยารักษาเนื้อไม้ 4) การใช้สารเคมีทางการเกษตร เช่น สารกำจัดวัชพืช สารกำจัดแมลง และสารกำจัดรา และ 5) อาหารและยารักษาโรคที่ใช้ในปศุสัตว์ (Bowell et al., 2014; Khalid et al., 2017; Mandal & Suzuki, 2002) ทั้งนี้การทำเหมืองแร่เป็นกิจกรรมที่มีความเสี่ยงที่จะก่อให้เกิดผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อมในระดับสูง เนื่องจากเป็นกิจกรรมที่ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงทางธรณีเคมีของพื้นที่ประกอบการเป็นบริเวณกว้าง โดยการปลดปล่อยสารหนูจากปฏิกิริยาออกซิเดชันของแร่ซัลไฟด์อาจทำให้เกิดผลกระทบอย่างต่อเนื่องจากการรั่วไหลของน้ำเหมืองที่เป็นกรด (Acid Mine Drainage) ออกสู่สิ่งแวดล้อม (Changul et al., 2010; Paktunc, 2013; Yang et al., 2009) ทั้งนี้ยังมีรายงานปัญหาการปนเปื้อนสารหนูในระดับความเข้มข้นสูงในแหล่งน้ำใต้ดินในพื้นที่ประกอบการเหมืองแร่หลายแห่งทั่วโลก

2.2.5 กากโลหะกรรมปนเปื้อนสารหนู

การดำเนินกิจกรรมเหมืองแร่ส่งผลกระทบต่อลักษณะทางกายภาพของภูมิประเทศ และเป็นต้นเหตุสำคัญของการแพร่กระจายมลพิษสู่สิ่งแวดล้อม ทั้งในขั้นตอนการขุดชน การแต่งแร่ และการบริหารจัดการของเสีย กระบวนการทางโลหะกรรมส่วนใหญ่ให้ผลผลิตที่เป็นสินแร่ (Ore) เพียงร้อยละ 1–3 ของมวลทั้งหมด ขณะที่ส่วนเกินอีกร้อยละ 97 จะคงเหลืออยู่ในรูปของกากโลหะกรรม (Tailings) ซึ่งประกอบด้วยเศษทราย อนุภาคดินขนาดละเอียด น้ำ สารเคมีตกค้าง และโลหะหนักหลากหลายชนิด (Adiansyah et al., 2015; Kossoff et al., 2014; Wang et al., 2017) โดยทั่วไป กากโลหะกรรมจะมีลักษณะเป็นสารแขวนลอยคล้ายโคลน (Slurry) ซึ่งนิยมบริหารจัดการด้วยการลำเลียงไปกักเก็บไว้ในบ่อกักเก็บกากแร่ (Tailings Storage Facilities) เพื่อให้ส่วนที่เป็นของแข็งตกตะกอนสะสมที่ก้นบ่อ และหมุนเวียนนำส่วนบนกลับมาใช้ใหม่ในกระบวนการผลิต (Adiansyah et al., 2015; Wang et al., 2017) ข้อมูลในปี ค.ศ. 2010 ระบุว่า กิจกรรมเหมืองแร่ทั่วโลกก่อให้เกิดกากโลหะกรรมปริมาณมหาศาลถึง 1.4 หมื่นล้านตันต่อปี ส่งผลให้ต้องมีการใช้พื้นที่ขนาดกว้างขวางเพื่อรองรับของเสียเหล่านี้ (Kossoff et al., 2014) สำหรับอุตสาหกรรมเหมืองแร่ทองคำในประเทศไทย มีการประเมินในเบื้องต้นว่าจะเกิดกากโลหะกรรมสะสมประมาณ 9.75 ล้านตัน ครอบคลุมพื้นที่กักเก็บกว่า 2,000 ไร่ และจากการขยายขอบเขตสัมปทานเหมืองแร่ในปัจจุบัน คาดการณ์ว่าปริมาณกากโลหะกรรมอาจพุ่งสูงขึ้นถึง 19 ล้านตันในอนาคต (Changul et al., 2010) ซึ่งปริมาณที่เพิ่มขึ้นนี้สะท้อนถึงความจำเป็นในการศึกษาผลกระทบการแพร่กระจายของโลหะหนัก โดยเฉพาะสารหนูที่มักปนเปื้อนอยู่ในกากแร่เหล่านี้อย่างหลีกเลี่ยงไม่ได้

กากโลหะกรรมปริมาณมหาศาลเหล่านี้มักเป็นแหล่งสะสมของโลหะหนัก โดยเฉพาะสารหนู (As) ซึ่งจัดเป็น ธาตุชี้นำ (Pathfinder element) ที่ปรากฏร่วมกับแหล่งแร่มีค่าหลายชนิด โดยเฉพาะอย่างยิ่งในสายแร่ทองคำ (Au) ดีบุก (Sn) ทองแดง (Cu) และทังสเตน (W) นอกจากนี้ยังพบการปนเปื้อนในแหล่งแร่เศรษฐกิจอื่นๆ เช่น ตะกั่ว (Pb) สังกะสี (Zn) เงิน (Ag) นิกเกิล (Ni) และโคบอลต์ (Co) (Abad-Valle et al., 2018; Paktunc, 2013; Smedley & Kinniburgh, 2002) ในด้านของผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อม กากโลหะกรรมที่มีสารหนูปนเปื้อนมีความเสี่ยงสูงที่จะแพร่กระจายสู่ภายนอกผ่านกระบวนการกัดเซาะทางธรรมชาติ ทั้งจากการพัดพาโดยกระแสลม (Wind erosion) และการชะล้างโดยน้ำ (Water erosion) ส่งผลให้สารหนูเข้าสู่ระบบนิเวศในรูปของฝุ่นละออง อนุภาคแขวนลอย และน้ำกรดเหมืองแร่ (Acid Mine Drainage) (Abad-Valle et al., 2018; Favas et al., 2018; Ngole-Jeme & Fantke, 2017) แม้การทำเหมืองแร่โลหะจะมีความเสี่ยงเชิงสภาวะแวดล้อม แต่อุตสาหกรรมดังกล่าวยังคงเป็นฟันเฟืองต้นน้ำที่ขับเคลื่อนภาคอุตสาหกรรมต่อเนื่องและระบบเศรษฐกิจ โดยเฉพาะทองคำซึ่งเป็นโลหะที่มีมูลค่าสูง อย่างไรก็ตาม เนื่องจากลักษณะทางธรณีเคมีของแหล่งแร่ทองคำมักมีความเข้มข้นของสารหนูในระดับที่สูงกว่าปกติ (Bowell et al., 2014; Jamieson et al., 2015) จึงส่งผลให้กากโลหะกรรมที่เกิดจากกระบวนการผลิตทองคำกลายเป็นแหล่งกำเนิดมลพิษสารหนูที่เข้มข้นและจำเป็นต้องมีการเฝ้าระวังอย่างใกล้ชิด

ระดับความเข้มข้นรวมของสารหนูในกากโลหกรรมเพียงอย่างเดียว ไม่สามารถชี้วัดพฤติกรรมทางชีวธรณีเคมี (Biogeochemical behaviour) ในระบบนิเวศได้อย่างครบถ้วน เนื่องจากเป็นที่ยอมรับกันในปัจจุบันว่า สภาพพร้อมใช้ทางชีวภาพ (Bioavailability) ของสารหนูขึ้นอยู่กับสปีชีส์หรือรูปฟอร์มทางเคมีมากกว่าปริมาณความเข้มข้นทั้งหมด (Craw & Bowell, 2014; Khalid et al., 2017) จากการศึกษาด้วยเทคนิค XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure) เพื่อวิเคราะห์โครงสร้างในระดับโมเลกุล พบว่าสารหนูในกากโลหกรรมจากเหมืองแร่โลหะปรากฏอยู่ในหลายสถานะออกซิเดชัน ได้แก่ อาร์เซไนต์ (As^{3-}), อาร์เซไนต์ (As^{3+}) และอาร์เซเนต (As^{5+}) ในสัดส่วนที่แตกต่างกันไปตามสภาวะแวดล้อม โดยส่วนใหญ่จะตรวจพบอาร์เซเนตในสัดส่วนที่สูงที่สุด ดังรายละเอียดในตารางที่ 2.4 ในเชิงสัณฐานวิทยา อาร์เซเนตมักปรากฏในลักษณะการดูดซับ (Adsorption) บนพื้นผิวของกลุ่มแร่เหล็กออกไซด์ทุติยภูมิ เช่น เฟอร์ริไฮไดรต์ (Ferrihydrite), เกอไทต์ (Goethite), จาโรไซต์ (Jarosite) และชแวร์ทมานไนต์ (Schwertmannite) นอกจากนี้ยังพบการตกตะกอนร่วม (Co-precipitation) กับไอออนของเหล็กในรูปของแร่สกอร์โดต์ (Scorodite, $FeAsO_4 \cdot 2H_2O$) ขณะที่อาร์เซไนต์มักพบในรูปของแร่ซิลไฟด์และออกไซด์ ส่วนอาร์เซไนต์จะคงตัวอยู่ในโครงสร้างของแร่อาร์เซโนไพไรต์ (Arsenopyrite) (Loredó-Portales et al., 2017; Nieva et al., 2019; Root et al., 2015) แม้ว่าโดยทั่วไปสารหนูในกากโลหกรรมจะมีสภาพพร้อมใช้ทางชีวภาพค่อนข้างต่ำ แต่ปริมาณที่สะสมอยู่มหาศาลภายใต้สภาพทางธรณีเคมีที่เปลี่ยนแปลงได้ง่าย (Dynamic environment) ของบ่อกักเก็บ ซึ่งได้รับอิทธิพลจากกระบวนการแต่งแร่และการรบกวนหน้าดิน ส่งผลให้สารหนูเหล่านี้มีโอกาสสูงที่จะเกิดการเปลี่ยนรูป (Transformation) ไปสู่สถานะที่เคลื่อนที่ได้ง่าย และพร้อมใช้ทางชีวภาพมากขึ้น (Remobilization) ซึ่งจะนำไปสู่การแพร่กระจายของมลพิษเข้าสู่สิ่งแวดล้อมในระยะยาวและจำเป็นต้องมีมาตรการจัดการที่เหมาะสม

ตารางที่ 2.4 สัดส่วนรูปฟอร์มทางเคมีของสารหนูที่ปนเปื้อนในกากโลหกรรมจากเหมืองแร่โลหะมีค่าที่ตั้งอยู่ในแต่ละประเทศ

เหมืองแร่	ประเทศ	สินแร่	รูปฟอร์มทางเคมีของสารหนู (ร้อยละ)		
			As^{3-}	As^{3+}	As^{5+}
Ketza River ¹	แคนาดา	ทองคำ	ไม่พบ	ไม่พบ	100
Giant ²	แคนาดา	ทองคำ	9	32	59
Concordia ³	อาร์เจนตินา	ตะกั่ว เงิน สังกะสี	ไม่พบ	ไม่พบ	100
La Aurora ⁴	เม็กซิโก	ทองคำ เงิน ทองแดง	ไม่พบ	ไม่พบ	100
		ตะกั่ว สังกะสี			
Iron King ⁵	สหรัฐอเมริกา	ทองแดง ตะกั่ว สังกะสี	9-100	ไม่พบ	37-100

ที่มา : ¹Paktunc et al. (2004), ²Wolthers et al. (2005), ³Nieva et al. (2021), ⁴Loredó-Portales et al. (2017) และ ⁵Root et al. (2015)

2.2.6 ธรณีวิทยาแหล่งแร่และความสัมพันธ์เชิงธรณีเคมีของสารหนูและทองคำในพื้นที่จังหวัดเลย

จากรายงานการวิเคราะห์ผลกระทบสิ่งแวดล้อม โดยบริษัท หุ่นคำ จำกัด (2538) พบว่า ลักษณะทางธรณีวิทยาแหล่งแร่ในพื้นที่อำเภอวังสะพุง จังหวัดเลย มีความซับซ้อนและสัมพันธ์อย่างใกล้ชิดกับการเคลื่อนไหวของเปลือกโลกในแนวเทือกเขาเลย (Loei Fold Belt) โดยกระบวนการเกิดแร่เริ่มต้นจากการแทรกตัวของหินอัคนีชนิดแกรโนไดโอไรต์ (Granodiorite Stocks) ซึ่งทำหน้าที่เป็นตัวนำน้ำแร่โลหะ (Mineralizing Fluids) ขึ้นมาสะสมตัวตามรอยแตกของหินข้างเคียง น้ำแร่ที่มีความร้อนและความดันสูงนี้ได้เข้าทำปฏิกิริยาทางเคมีและแทนที่โครงสร้างของหินชั้นเดิม เช่น หินทราย หินดินดาน และหินปูน โดยเฉพาะหินปูนที่ไวต่อปฏิกิริยาจะเกิดการแปรสภาพเป็นหินสการ์น (Skarn) ซึ่งมีแร่การ์เนตเป็นส่วนประกอบหลัก และกลายเป็นแหล่งกักเก็บแร่โลหะที่สำคัญในพื้นที่

ในกระบวนการตกผลึกของแร่จากสารละลายน้ำร้อนนั้น สารหนู (As) มักมีพฤติกรรมการสะสมตัวร่วมกับทองคำ (Au) ในทางธรณีเคมีอย่างมีนัยสำคัญ โดยพบการตกผลึกในรูปของแร่ซัลไฟด์หลายชนิดภายในสายแร่ควอตซ์-แคลไซต์ แร่ที่เป็นแหล่งกำเนิดหลักของสารหนูในพื้นที่นี้คือ แร่อาร์เซนไพไรต์ (Arsenopyrite; FeAsS) ซึ่งเป็นแร่ที่มีสารหนูเป็นองค์ประกอบหลักและมักมีทองคำฝังประปนอยู่ภายในโครงสร้างผลึก นอกจากนี้ยังพบแร่ซัลไฟด์ชนิดอื่น เช่น ไพไรต์ (FeS_2), คาลโคไพไรต์ (CuFeS_2) และพัยรโรไทต์ (Pyrrhotite) ซึ่งล้วนเป็นแหล่งกักเก็บโลหะหนักตามธรรมชาติในระดับลึก

การแพร่กระจายของสารหนูสู่ชั้นดินและตะกอนดินผิวเกิดจากกระบวนการทางธรรมชาติที่เรียกว่ากระบวนการผุพังอยู่กับที่และการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน (Oxidation) เมื่อแร่ซัลไฟด์ที่อยู่ใต้ดินไหลขึ้นมาสัมผัสกับออกซิเจนและน้ำในระดับผิวดิน แร่เหล่านี้จะเปลี่ยนสภาพทางเคมีไปเป็นแร่ออกไซด์ที่เรียกว่า กอสซัน (Gossan) ซึ่งมีลักษณะเด่น คือ อุดมไปด้วยแร่เหล็กออกไซด์ ชนิดลิโมนีต์และเฮมาไทต์ ในขั้นตอนนี้ สารหนูที่เคยถูกยึดเหนี่ยวอยู่ในโครงสร้างผลึกของแร่อาร์เซนไพไรต์จะถูกปลดปล่อยออกมาและเข้ายึดเกาะกับแร่เหล็กและอะลูมิเนียมออกไซด์ในชั้นดินอย่างรวดเร็ว จากลักษณะทางธรณีวิทยาที่กล่าวมาข้างต้น แหล่งกำเนิดของสารหนูในพื้นที่ศึกษาจึงจัดเป็นแหล่งกำเนิดทางธรณีวิทยา (Geogenic Sources) โดยตรง ผลจากการสำรวจในพื้นที่ พบว่า สารหนูและทองคำมีการสะสมตัวหนาแน่นในดินชั้น C-Horizon และชั้นดินเหนียวที่มีเศษหินกอสซันปนอยู่ โดยมีความหนาของชั้นแร่ตั้งแต่ 0.9 ไปจนถึง 3.5 เมตร ลักษณะดังกล่าวสอดคล้องกับคุณสมบัติของตะกอนดินในพื้นที่ซึ่งเป็นดินลูกรังเนื้อละเอียดที่อุดมด้วยแร่เหล็กและอะลูมิเนียม (Thatong et al., 2018)

2.3 แสงซินโครตรอน

แสงซินโครตรอน (Synchrotron light) คือคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้า (Electromagnetic radiation) ที่ถูกปลดปล่อยออกมาเมื่ออนุภาคที่มีประจุไฟฟ้า เช่น อิเล็กตรอน (Electron, e^-) เคลื่อนที่ด้วยความเร็วสูงเข้าใกล้ความเร็วแสง และถูกบังคับให้เปลี่ยนทิศทางหรือเลี้ยวเบนภายใต้สนามแม่เหล็ก กระบวนการดังกล่าวทำให้อิเล็กตรอนสูญเสียพลังงานจลน์บางส่วน และแผ่รังสีออกมาในรูปของอนุภาคโฟตอน (Photon) ซึ่งเรียกว่า "แสงซินโครตรอน" รังสีชนิดนี้มีคุณสมบัติที่โดดเด่นคือ มีความสว่าง (Brightness) สูงกว่าแสงอาทิตย์นับล้านเท่า และครอบคลุมสเปกตรัมของคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าอย่างกว้างขวางถึง 4 ช่วงความยาวคลื่น ได้แก่ รังสีอินฟราเรด (Infrared) แสงที่ตามองเห็น (Visible light) รังสีอัลตราไวโอเล็ต (Ultraviolet) และรังสีเอกซ์ (X-rays) นอกจากนี้ ลำแสงซินโครตรอนยังมีขนาดเล็กและสามารถใช้เทคนิคทางเลนส์บีบลำแสงให้มีขนาดเล็กลงได้ในระดับไมโครเมตร ด้วยคุณลักษณะเฉพาะตัวที่สำคัญ ได้แก่ ความเข้มของลำแสงสูง อำนาจทะลุทะลวงสูง ไม่ทำลายโครงสร้างของสารตัวอย่าง (Non-destructive) ลำแสงมีขนาดเล็ก และสามารถเลือกปรับค่าความยาวคลื่นหรือระดับพลังงานให้เหมาะสมกับการใช้งานได้อย่างแม่นยำ ทำให้แสงซินโครตรอนกลายเป็นเครื่องมือวิเคราะห์ขั้นสูงที่ถูกนำมาประยุกต์ใช้อย่างแพร่หลายในการศึกษาโครงสร้างระดับอะตอมและโมเลกุล ครอบคลุมงานวิจัยหลากหลายสาขา เช่น การแพทย์ สิ่งแวดล้อม การเกษตร อาหาร โบราณคดี วัสดุศาสตร์ และอุตสาหกรรม ตลอดจนการวิจัยเพื่อต่อยอดนวัตกรรมใหม่ (Kopittke et al., 2017; สถาบันวิจัยแสงซินโครตรอน (องค์การมหาชน), 2562) ปัจจุบัน ทั่วโลกมีเครื่องกำเนิดแสงซินโครตรอน (Synchrotron light source) เปิดให้บริการเพื่อการวิจัยมากกว่า 60 แห่ง สำหรับประเทศไทยมีเครื่องกำเนิดแสงซินโครตรอนจำนวน 1 แห่ง คือ “เครื่องกำเนิดแสงสยาม (Siam Photon Source)” ซึ่งตั้งอยู่ภายในพื้นที่ของมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี ภายใต้การกำกับดูแลของสถาบันวิจัยแสงซินโครตรอน (องค์การมหาชน)

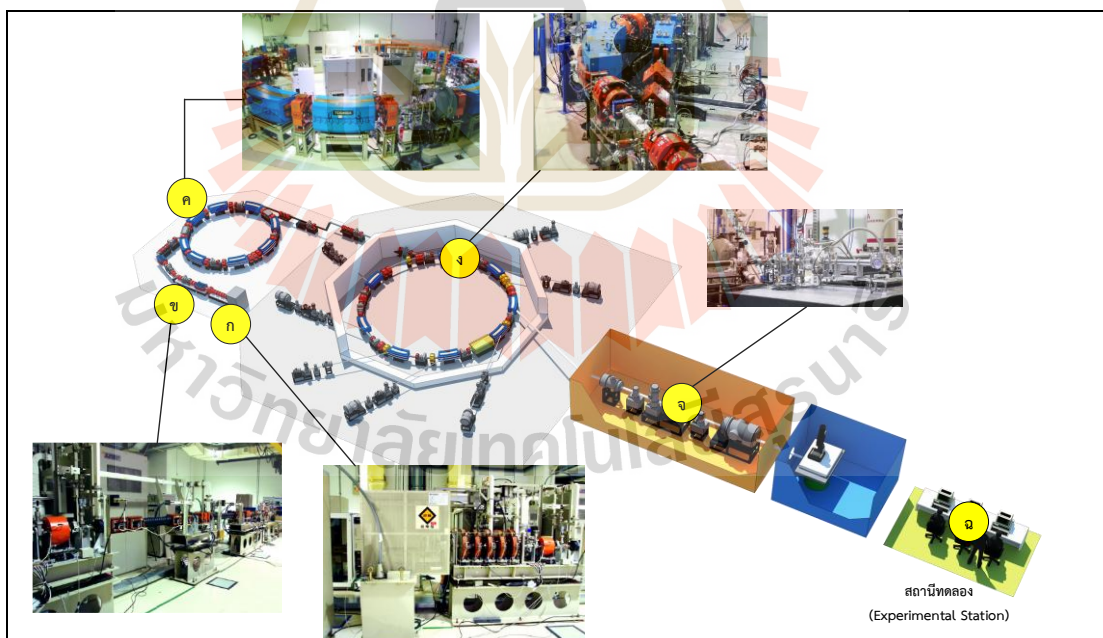
2.3.1 การทำงานของเครื่องกำเนิดแสงสยาม

กระบวนการผลิตแสงซินโครตรอนของเครื่องกำเนิดแสงสยาม มีจุดเริ่มต้นที่ "ปืนอิเล็กตรอน (Electron Gun)" โดยอาศัยการจ่ายกระแสไฟฟ้าเพื่อเพิ่มความร้อนให้กับไส้โลหะ จนเกิดการปลดปล่อยกลุ่มอิเล็กตรอนจำนวนมหาศาลออกมา จากนั้นระบบจะใช้ความต่างศักย์ไฟฟ้าชั่ววอกแรงสูงในการเหนี่ยวนำให้อนุภาคเหล่านี้มุ่งหน้าเข้าสู่ "เครื่องเร่งอนุภาคแนวตรง (Linear Accelerator หรือ LINAC)" ซึ่งอิเล็กตรอนจะถูกเร่งความเร็วในแนวเส้นตรงด้วยคลื่นไมโครเวฟ จนระดับพลังงานเพิ่มสูงขึ้นถึง 40 ล้านอิเล็กตรอนโวลต์ (MeV)

จากนั้นอิเล็กตรอนจะถูกถ่ายโอนเข้าสู่ "เครื่องเร่งอนุภาคแนววงกลม (Booster Synchrotron)" เพื่อเพิ่มระดับพลังงานให้สูงขึ้นอย่างต่อเนื่องด้วยคลื่นวิทยุ โดยใช้เวลาเพียงราว 0.6 วินาทีในการเร่งอนุภาคให้มีความเร็วเข้าใกล้ความเร็วแสง และมีพลังงานทะยานขึ้นไปถึง 1,000 ล้านอิเล็กตรอนโวลต์ (1 GeV) เมื่อได้ระดับพลังงานที่กำหนด อิเล็กตรอนจะถูกส่งต่อไปยัง "วงกักเก็บอนุภาค (Storage Ring)" ซึ่งเป็นระบบท่อสุญญากาศที่ติดตั้งชุดแม่เหล็กบังคับทิศทาง ได้แก่ แม่เหล็ก

สองขั้ว (Dipole หรือ Bending Magnet) แม่เหล็กสี่ขั้ว (Quadrupole Magnet) และแม่เหล็กหกขั้ว (Sextupole Magnet) เพื่อควบคุมวิถีการเคลื่อนที่และยกระดับพลังงานให้ถึงจุดสูงสุดที่ 1,200 ล้านอิเล็กตรอนโวลต์ (1.2 GeV) ณ ตำแหน่งของแม่เหล็กสองขั้วที่ทำหน้าที่เลี้ยวเบนทิศทางของอิเล็กตรอนพลังงานสูงนั่นเอง อนุภาคอิเล็กตรอนจะสูญเสียพลังงานและแผ่รังสีคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้า หรือ "แสงซินโครตรอน" ออกมา แสงดังกล่าวจะถูกส่งผ่านเข้าสู่ "ระบบลำเลียงแสง (Beamlines)" ซึ่งอยู่ภายใต้สภาวะสุญญากาศ (Vacuum) โดยมีชุดอุปกรณ์เชิงแสงทำหน้าที่จัดการกับลำแสง ได้แก่ กระจกรวมแสง (Collimating Mirror) อุปกรณ์คัดแยกพลังงานแสง (Monochromator) กระจกปรับโฟกัส (Focusing Mirror) และชุดช่องแสง (Slit System) อุปกรณ์เหล่านี้จะทำงานร่วมกันเพื่อคัดกรองเฉพาะแสงซินโครตรอนในช่วงพลังงานที่ต้องการส่งไปยังสถานีทดลอง (Experimental Station)

เมื่อลำแสงซินโครตรอนตกกระทบกับสารตัวอย่าง จะก่อให้เกิดปฏิกิริยาทางฟิสิกส์หลายรูปแบบ เช่น การดูดกลืน (Absorption) การกระเจิง (Scattering) การเรืองรังสี (Fluorescence) หรือการปลดปล่อยพลังงาน (Emission) ปรากฏการณ์ที่เกิดขึ้นจะถูกบันทึกโดยเครื่องตรวจจับสัญญาณ (Detector) เพื่อนำข้อมูลไปประมวลผลและแปลผลเป็นโครงสร้างระดับอะตอมหรือโมเลกุลของสารต่อไป (สถาบันวิจัยแสงซินโครตรอน (องค์การมหาชน), 2562) ทั้งนี้ แผนผังและองค์ประกอบหลักของเครื่องกำเนิดแสงสยาม แสดงดังรูปที่ 2.8



รูปที่ 2.8 องค์ประกอบของเครื่องกำเนิดแสงสยาม: (ก) ปืนอิเล็กตรอน (ข) เครื่องเร่งอนุภาคแนวตรง (ค) เครื่องเร่งอนุภาคแนววงกลม (ง) วงกักเก็บอิเล็กตรอน (จ) ระบบลำเลียงแสง และ (ฉ) สถานีทดลอง

ที่มา : ดัดแปลงจาก <https://www.slri.or.th/th/what-is-synchrotron-light/for-research.html>

2.3.2 การใช้แสงซินโครตรอนในการวิเคราะห์รูปฟอร์มทางเคมีของโลหะหนัก

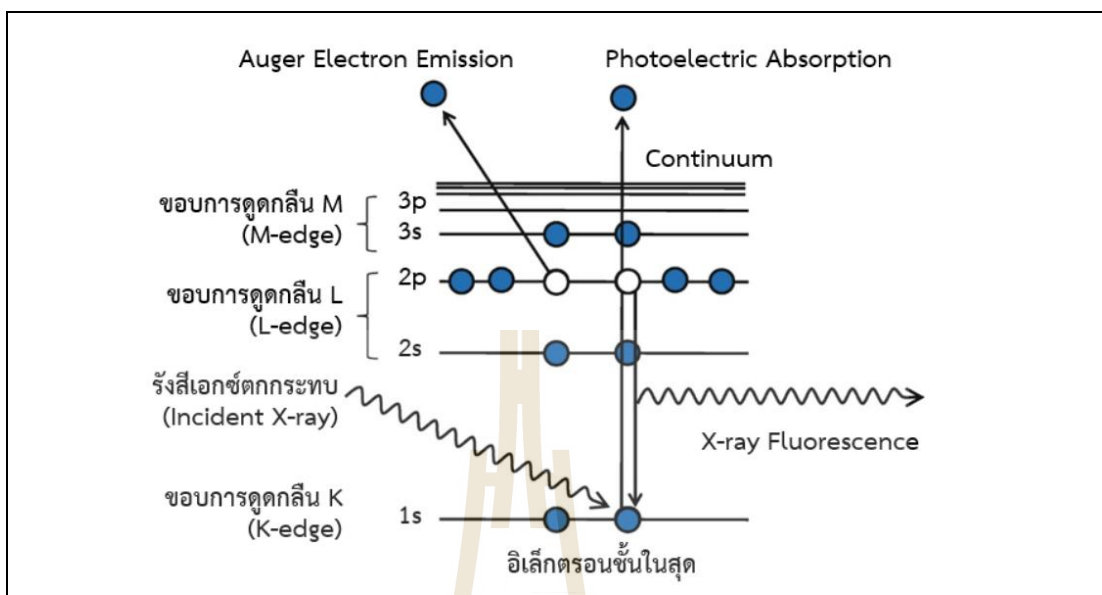
ในปัจจุบัน เทคนิคสเปกโทรสโกปีการดูดกลืนรังสีเอกซ์ (X-ray Absorption Spectroscopy, XAS) ซึ่งอาศัยแหล่งกำเนิดแสงซินโครตรอน ได้ก้าวเข้ามามีบทบาทสำคัญและเป็นที่นิยมอย่างมากในการระบุชนิดและรูปแบบทางเคมี (Chemical speciation) ของธาตุต่างๆ โดยเฉพาะอย่างยิ่งด้วยข้อได้เปรียบสำคัญคือ เป็นเทคนิคการวิเคราะห์แบบไม่ทำลายตัวอย่าง (Non-destructive method) ให้ความแม่นยำสูง และสามารถวิเคราะห์ตัวอย่างได้ในสภาพแวดล้อมจริง (In-situ) โดยไม่ต้องผ่านกระบวนการสกัดหรือเตรียมตัวอย่างที่ยุ่งยาก ซึ่งช่วยลดความเสี่ยงในการเปลี่ยนรูปทางเคมี (Artifacts) ของธาตุระหว่างขั้นตอนการเตรียมตัวอย่าง แตกต่างจากวิธีทางเคมีวิเคราะห์ดั้งเดิมที่มักต้องทำลายโครงสร้างหรือเปลี่ยนสภาพสารให้อยู่ในรูปแบบเฉพาะ (Foster & Kim, 2014; Kopittke et al., 2017; Kravtsova, 2020; วันทนา คล้ายสุบรรณ, 2549)

หลักการทำงานของเทคนิค XAS เริ่มต้นจากการฉายลำรังสีเอกซ์ความยาวคลื่นเดียว (Monochromatic beam) ไปยังสารตัวอย่าง เมื่อพลังงานของโฟตอนจากรังสีเอกซ์มีระดับใกล้เคียงหรือเท่ากับ "พลังงานยึดเหนี่ยว (Binding energy)" ของอิเล็กตรอนชั้นวงในสุด (Core level เช่น ชั้น K หรือ L1-L3) ของอะตอมเป้าหมาย จะเกิดอันตรกิริยาการดูดกลืนโฟโตอิเล็กทริก (Photoelectric absorption) ทำให้อิเล็กตรอนในชั้นดังกล่าวถูกกระตุ้นและหลุดออกไปยังสถานะที่ว่างในชั้นพลังงานวงนอกสุด (Valence shell) ปรากฏการณ์การดูดกลืนพลังงานอย่างฉับพลันนี้ จะแสดงลักษณะเด่นบนสเปกตรัมที่เรียกว่า "ขอบการดูดกลืนรังสีเอกซ์ (X-ray Absorption Edge)" หลังจากที่ถูกอะตอมตกอยู่ในสถานะกระตุ้น (Excited state) และมีช่องว่างของอิเล็กตรอนเกิดขึ้น อะตอมจะปรับตัวกลับสู่สถานะพื้น (Ground state) โดยอิเล็กตรอนจากชั้นระดับพลังงานที่สูงกว่าจะเคลื่อนที่ลงมาแทนที่ตำแหน่งที่ว่างนั้น พร้อมกับคายพลังงานส่วนเกินออกมา 2 รูปแบบหลัก ได้แก่ การปลดปล่อยรังสีเอกซ์ที่มีพลังงานจำเพาะ (Characteristic X-ray) หรือที่เรียกว่าปรากฏการณ์การเรืองรังสีเอกซ์ (X-ray Fluorescence) และอีกรูปแบบหนึ่งคือ การถ่ายโอนพลังงานให้อิเล็กตรอนในชั้นวงนอกตัวอื่นหลุดออกไป ซึ่งเรียกว่า ออเจอร์อิเล็กตรอน (Auger electron emission) ดังแสดงกระบวนการในรูปที่ 2.9

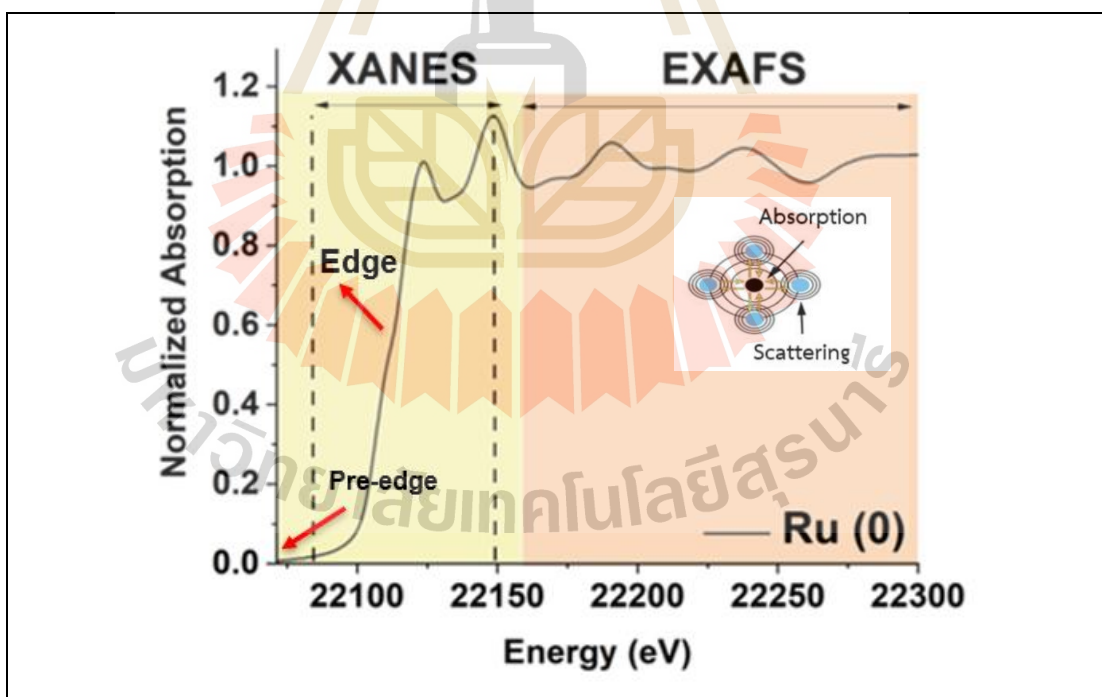
จากพฤติกรรมการตอบสนองดังกล่าว การตรวจวัดสเปกตรัม XAS ในทางปฏิบัติจึงแบ่งออกเป็น 2 ระบบหลัก ได้แก่ 1) โหมดการวัดแบบส่องผ่าน (Transmission mode) ซึ่งประเมินค่าการดูดกลืนจากความเข้มของรังสีเอกซ์ที่ลดลงหลังทะลุผ่านสารตัวอย่าง โดยอาศัยเครื่องตรวจวัด Ionization chamber และ 2) โหมดการวัดแบบเรืองรังสี (Fluorescence mode) ซึ่งจะตรวจวัดความเข้มของสัญญาณรังสีทุติยภูมิที่ตัวอย่างปลดปล่อยออกมาด้วยเครื่องตรวจวัดสัญญาณฟลูออเรสเซนซ์ (Fluorescence detector) (Kopittke et al., 2017; Zhang, 2019; วันทนา คล้ายสุบรรณ, 2549) ทั้งนี้ ข้อมูลสเปกตรัมที่บันทึกได้ สามารถแบ่งขอบเขตการวิเคราะห์ออกเป็น 2 โครงสร้างหลักดังนี้

1) โครงสร้าง XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure) ครอบคลุมพื้นที่ตั้งแต่ช่วงขอบการดูดกลืน (E_0) ไปจนถึงระดับพลังงานประมาณ 50 อิเล็กตรอนโวลต์เหนือขอบการดูดกลืน ดังรูปที่ 2.10 โครงสร้างส่วนนี้มีความไวต่อการเลื่อนของระดับพลังงาน (Chemical shift) ประมาณ 1-10 อิเล็กตรอนโวลต์ ซึ่งแปรผันตรงกับสถานะออกซิเดชันของธาตุเป้าหมาย จึงสามารถนำมาใช้ระบุสถานะออกซิเดชัน ตรวจจำแนกเอกลักษณ์ทางเคมีของสสาร (Fingerprint) รวมถึงวิเคราะห์สัดส่วนองค์ประกอบทางเคมีเชิงปริมาณผ่านเทคนิค Principal Component Analysis (PCA) ได้อย่างแม่นยำ นอกจากนี้ ข้อมูลสเปกตรัม XANES ยังสามารถนำมาวิเคราะห์สัดส่วนองค์ประกอบเชิงปริมาณ (Quantitative Analysis) ของสปีชีส์ทางเคมีหรือชนิดแร่รองรับที่แตกต่างกันได้ด้วยเทคนิค Linear Combination Fitting (LCF) ซึ่งเป็นวิธีการจำลองสเปกตรัมของตัวอย่าง (Experimental Spectrum) โดยอาศัยการรวมตัวแบบเชิงเส้น (Linear Summation) ของสเปกตรัมสารมาตรฐาน (Standard Reference Spectra) ที่ทราบชนิดแน่นอน โดยโปรแกรมจะทำการปรับค่าสัมประสิทธิ์หรือค่าน้ำหนัก (Weighting factors) ของสารมาตรฐานแต่ละชนิดให้รวมกันได้เท่ากับ 1 (หรือร้อยละ 100) จนกระทั่งสเปกตรัมจำลองมีความสอดคล้องกับสเปกตรัมของตัวอย่างมากที่สุด ซึ่งผลที่ได้จะช่วยระบุร้อยละขององค์ประกอบทางเคมีในแต่ละสถานะออกซิเดชันหรือแร่รองรับของธาตุเป้าหมายภายในตัวอย่างดินได้อย่างชัดเจน

2) โครงสร้าง EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) เป็นโครงสร้างสเปกตรัมที่ต่อเนื่องจาก XANES ไปจนถึงระดับพลังงานที่สูงกว่าขอบการดูดกลืนประมาณ 1,000 อิเล็กตรอนโวลต์ ดังรูปที่ 2.10 ลักษณะสเปกตรัมจะเป็นคลื่นแกว่งกวัดที่มีขนาดลดลงตามพลังงานฟोटอนที่เพิ่มขึ้น คลื่นดังกล่าวเกิดจากพฤติกรรมของโฟโตอิเล็กตรอนที่หลุดออกจากอะตอมเป้าหมายแล้วไปชนกับอะตอมรอบข้างจนเกิดการกระเจิง (Scattering) กลับมาแทรกสอดกันเอง (Interference) ทั้งแบบเสริมและหักล้าง เมื่อนำสัญญาณส่วนนี้ไปผ่านกระบวนการทางคณิตศาสตร์แบบแปลงฟูเรียร์ (Fourier Transform) จะช่วยให้ผู้วิจัยสามารถถอดรหัสข้อมูลเชิงโครงสร้างจุลภาคได้อย่างละเอียด เช่น ความยาวพันธะ (Bond length) ชนิดของอะตอมข้างเคียง และจำนวนของอะตอมรอบข้างที่ล้อมรอบธาตุที่สนใจ



รูปที่ 2.9 การตอบสนองของอะตอมต่อรังสีเอกซ์ที่ตกกระทบ
ที่มา : อุดมศักดิ์ บุญมีรติ (2564)



รูปที่ 2.10 สเปกตรัมการดูดกลืนรังสีเอกซ์ของอะตอมที่แสดงถึงบริเวณใกล้ขอบการดูดกลืนรังสี (Pre-edge) ขอบการดูดกลืนรังสี (Absorption Edge) และโครงสร้าง XANES และ EXAFS
ที่มา : ดัดแปลงจาก <https://bio-xas-spectroscopy.lightsources.ca/user-guide/what-xas/>

2.3.3 การใช้แสงซินโครตรอนในการวิเคราะห์สารหนูในตะกอนดิน

สารหนู (Arsenic) ในสิ่งแวดล้อมโดยเฉพาะในตะกอนดิน เป็นธาตุที่มีความซับซ้อนทางชีวธรณีเคมีสูง เนื่องจากสามารถดำรงอยู่ได้ในหลายสถานะออกซิเดชัน (เช่น -1 , 0 , $+3$ และ $+5$) และสามารถเปลี่ยนรูปไปมาได้ง่ายตามสภาวะรีดอกซ์ (Redox potential) ของพื้นที่ การวิเคราะห์รูปแบบทางเคมีของสารหนูด้วยวิธีการสกัดลำดับขั้นด้วยสารเคมีแบบดั้งเดิม (Sequential Chemical Extraction) มักพบข้อจำกัดสำคัญ คือ สารเคมีที่ใช้สกัดมักไปทำลายโครงสร้างเดิมของสารตัวอย่าง และอาจเหนี่ยวนำให้เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน ซึ่งทำให้สารหนูไตรวาเลนต์ (As^{3+}) ที่มีความเป็นพิษสูง เปลี่ยนรูปไปเป็นสารหนูเพนตาวาเลนต์ (As^{5+}) ในระหว่างขั้นตอนการเตรียมตัวอย่าง ส่งผลให้การประเมินความเสี่ยงคลาดเคลื่อนไปจากความเป็นจริง (Huang et al., 2018)

ด้วยข้อจำกัดดังกล่าว เทคนิคสเปกโทรสโกปีการดูดกลืนรังสีเอกซ์ (X-ray Absorption Spectroscopy, XAS) โดยเฉพาะในย่านโครงสร้างใกล้เคียงการดูดกลืน (XANES) จึงกลายเป็นเทคนิคมาตรฐานขั้นสูงที่ได้รับการยอมรับทั่วโลกในการศึกษาพฤติกรรมของสารหนูในตะกอนดิน เนื่องจากเป็นเทคนิคที่ไม่ทำลายตัวอย่าง (Non-destructive) ไม่ต้องผ่านการสกัดทางเคมี และสามารถวิเคราะห์สถานะของธาตุที่ปะปนอยู่ในเมทริกซ์ (Matrix) ที่ซับซ้อนของดินได้อย่างแม่นยำ

สำหรับการวิเคราะห์สารหนู นิยมตรวจวัดที่บริเวณขอบดูดกลืนรังสีเอกซ์ระดับเค (As K-edge) ซึ่งมีระดับพลังงานพื้นฐานอยู่ที่ประมาณ 11,867 อิเล็กตรอนโวลต์ (eV) พฤติกรรมการดูดกลืนรังสีของสารหนูจะแสดงลักษณะเด่นที่เรียกว่า "การเลื่อนทางเคมี (Chemical shift)" กล่าวคือ เมื่อสารหนูมีสถานะออกซิเดชันสูงขึ้น ยอดการดูดกลืนสูงสุด (White line peak) จะเลื่อนไปทางขวา หรือย่านพลังงานที่สูงขึ้นอย่างเป็นสัดส่วน ตัวอย่างเช่น สารประกอบซัลไฟด์ในสภาวะรีดิวซ์ (เช่น อาร์เซนไพไรต์, As^{+1}) จะมีขอบดูดกลืนอยู่ที่ระดับพลังงานต่ำสุด (ประมาณ 11,864-11,865 eV) ตามมาด้วย As^{3+} (ประมาณ 11,866 eV) และ As^{5+} ซึ่งมีขอบดูดกลืนที่ระดับพลังงานสูงสุด (ประมาณ 11,870-11,872 eV) ความแตกต่างที่ชัดเจนของระดับพลังงานนี้ ทำให้เทคนิค XANES สามารถแยกแยะความแตกต่างระหว่างสภาวะออกซิไดซ์และสภาวะรีดิวซ์ในตะกอนดินได้อย่างแม่นยำ (Khaokaew et al., 2019; Zhu et al., 2022)

นอกจากนี้ ในระบบนิเวศตะกอนดิน สารหนูมักไม่ได้อยู่ในรูปของสารประกอบบริสุทธิ์ แต่จะเกิดการดูดซับ (Adsorption) หรือสร้างพันธะกับแร่ทุติยภูมิ เช่น แร่เหล็กออกไซด์ (Iron oxides) และแร่อะลูมิเนียมออกไซด์ การใช้เทคนิค XANES ร่วมกับการวิเคราะห์การจำลองประกอบเชิงเส้น (Linear Combination Fitting, LCF) จึงมีความสำคัญอย่างยิ่ง โดยหลักการของเทคนิค LCF คือการนำสเปกตรัมของสารมาตรฐาน (Reference standards) ทั้งกลุ่มแร่ทางธรรมชาติ (Natural minerals) และกลุ่มสารสังเคราะห์ที่เลียนแบบการดูดซับบนแร่ในดิน (Synthetic adsorbed standards) มาสร้างแบบจำลองทางคณิตศาสตร์ เพื่อฟิตเข้ากับสเปกตรัมของตัวอย่างตะกอนดิน ที่ไม่ทราบค่า โปรแกรมประมวลผลจะทำการคำนวณหาสัดส่วนร้อยละ (Weight fraction) ของสารหนูแต่ละรูปแบบทางเคมีที่ผสมกันอยู่ในดิน โดยพิจารณาจากค่าความคลาดเคลื่อน (R-factor) ที่ต่ำที่สุด

การประยุกต์ใช้เทคนิคเชิงปริมาณนี้ ไม่เพียงแต่ช่วยให้ทราบถึงสถานะออกซิเดชัน แต่ยังสามารถระบุชนิดของแร่รองรับ (Host minerals) ที่ทำหน้าที่กักเก็บสารหนูในธรรมชาติได้อย่างแม่นยำ ซึ่งเป็นกุญแจสำคัญในการอธิบายกลไกการเคลื่อนที่และความเป็นพิษของสารหนูในสิ่งแวดล้อม (Saeed et al., 2021; Wang et al., 2020)

2.4 งานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการวิเคราะห์รูปแบบสารหนูด้วยเทคนิค XAS

การศึกษางานวิจัยที่เกี่ยวข้องเป็นการศึกษารูปฟอร์มและชนิดของสารหนูในตะกอนดิน และแร่ธาตุที่ส่งผลกระทบต่อ การเปลี่ยนรูปฟอร์มของสารหนู อีกทั้งศึกษาการจำแนกรูปฟอร์มของสารหนูในดินด้วยเทคนิค X-ray Absorption Spectroscopy (XAS) ซึ่งวิเคราะห์สารหนูด้วยโครงสร้าง X-ray absorption near edge spectroscopy (XANES) โดยมีรายละเอียดการศึกษาดังนี้

2.4.1 งานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับปริมาณสารหนูในดิน

จากงานวิจัยของ Chen et al. (2019) ศึกษาการปนเปื้อนสารหนูในทะเลสาบโคบอลต์และทะเลสาบครอสไวส์ โดยมุ่งเน้นไปที่การตรวจสอบสถานะที่อาจมีอิทธิพลต่อการเปลี่ยนแปลงทางเคมีของ As^{3+} เป็น As^{5+} และ As speciation ในทะเลสาบ น้ำในลำธาร และตะกอนในบริเวณพื้นที่ศึกษา ผลการศึกษา พบว่า ความเป็นพิษต่อระบบนิเวศของสารหนูแตกต่างกันอย่างมาก ขึ้นอยู่กับรูปฟอร์มทางเคมี โดย As^{3+} เป็นพิษมากกว่า As^{5+} ความเสถียรของ As^{3+} ได้รับอิทธิพลอย่างมากจากปัจจัยต่างๆ เช่น ความร้อน แสง การมีอยู่ของ NO_3^- และ Cl^- ที่ pH ≥ 7 และเหล็กออกไซด์มีบทบาทสำคัญในการระดม การดูดซับ และสะสมตัวในตะกอนดินภายใต้สภาวะรีดอกซ์ในบางช่วงเวลา

2.4.2 งานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการศึกษารูปฟอร์มของสารหนูด้วยเทคนิค X-ray Absorption Spectroscopy (XAS)

งานวิจัยของ Bruce Manning (2005) ศึกษาสปีชีส์และการจำแนกรูปฟอร์มของ อาร์เซไนต์ (As^{3+}) และอาร์เซเนต (As^{5+}) ในดินทางเกษตร 3 จุด ได้แก่ (1) Aiken (2) FallBrook และ (3) Wyo โดยใช้เทคนิค X-ray absorption near edge spectroscopy (XANES) ในการระบุรูปฟอร์มอาร์เซไนต์ (As^{3+}) และอาร์เซเนต (As^{5+}) บนพื้นผิวของตัวอย่างดิน โดยผลึกแร่ธาตุตัวอย่างสำหรับใช้อ้างอิงสเปกตรัม XANES คือ Lepidocrocite (γ -FeOOH), Aluminosilicate (lilite), Aluminium oxide (Gibbsite, γ -Al(OH)₃) และ Goethite ผลการศึกษาพบว่า (1) ดิน Aiken อาร์เซไนต์ (As^{3+}) 60% ถูกดูดซับอยู่บน Lepidocrocite (γ -FeOOH) และอาร์เซเนต (As^{5+}) 40% ถูกดูดซับอยู่บน Aluminosilicate (lilite) (2) ดิน Fallbrook อาร์เซไนต์ (As^{3+}) ถูกออกซิไดซ์อย่างสมบูรณ์ไปเป็นอาร์เซเนต (As^{5+}) ซึ่ง 62% ถูกดูดซับอยู่บน Gibbsite 16% ถูกดูดซับอยู่บน Aluminosilicate (lilite) และ 22% ถูกดูดซับอยู่บน Lepidocrocite (γ -FeOOH) และ (3) ดิน Wyo อาร์เซไนต์ (As^{3+}) 42% ถูกดูดซับอยู่บน Goethite และอาร์เซเนต (As^{5+}) 58% ถูกดูดซับอยู่บน Lepidocrocite (γ -FeOOH)

จากผลการศึกษาพบว่าอาร์เซนไนต์ (As^{3+}) ถูกออกซิไดซ์บางส่วน หรือทั้งหมดไปเป็นอาร์เซนเต (As^{5+}) เมื่อทำปฏิกิริยากับดินหรือแร่ธาตุในดินส่งผลให้เกิดการดูดซับอาร์เซนไนต์ (As^{3+}) และอาร์เซนเต (As^{5+}) บนพื้นผิวแร่ ซึ่งเฟอร์ริก ออกไซด์ (Ferric Oxide, $Fe(III)$) ที่อยู่ในดินเกี่ยวข้องกับการเปลี่ยนรูปของอาร์เซนเต (As^{5+}) จากการประยุกต์ใช้ XANES spectroscopy ช่วยให้เห็นสัดส่วนโดยประมาณของแร่ธาตุในตัวอย่าง

งานวิจัยของ Niazi et al. (2019) ศึกษาการจำแนกรูปฟอร์มของสารหนูในตะกอนดินที่ความลึก 0-40 เซนติเมตร โดยใช้เทคนิค X-ray absorption near edge spectroscopy (XANES) โดยผลึกแร่ธาตุตัวอย่างสำหรับใช้อ้างอิงสเปกตรัม XANES คือ Scorodite, As^{5+} -Gt, As^{5+}/III -Fh, As^{5+} -Cop-Fh, Arsenopyrite ($FeAsS$), Orpiment และ Realgar (AsS) ผลการศึกษา พบว่าสเปกตรัม XANES ของตัวอย่างดินพบว่าสารหนู ส่วนใหญ่อยู่ในรูปแบบ As^{5+} และเกี่ยวข้องกับ Fe oxide เป็นหลัก (14-78% ของ As ทั้งหมด) โดยส่วนใหญ่ตะกอนดินที่ศึกษาพบว่า สารหนูถูกดูดซับอยู่บน Ferrihydrite ในรูป (As^{3+} -Fh) 30-38%, As^{5+} -Fh 96-100% และอื่นๆ เช่น Scorodite 20%, AsV-Gt 66% ผลของ XANES สเปกโทรสโกปีสามารถระบุสถานะออกซิเดชัน (As^{5+}/As^{3+}) และชนิดของแร่ธาตุ (เช่น scorodite, orpiment และรูปแบบที่ตกตะกอนหรือดูดซับ) ของสารหนูในดิน

งานวิจัยของ Mensah et al. (2020) ศึกษาการจำแนกรูปฟอร์มของสารหนูในตะกอนดินที่ความลึก 0-100 เซนติเมตร โดยใช้เทคนิค X-ray absorption near edge spectroscopy (XANES) โดยผลึกแร่ธาตุตัวอย่างสำหรับใช้อ้างอิงสเปกตรัม XANES คือ Scorodite, $FeAsS$, Ferrihydrite- As^{5+} , Ferrihydrite- As^{3+} , Goethite- As^{5+} , Goethite- As^{3+} ผลการศึกษาระบายของสารหนูเกี่ยวข้องกับ Fe Oxide, Sulphide และ แร่ธาตุสารหนูที่อยู่ในดิน ผลของ XANES พบว่า ในดินพบ Scorodite ($FeAsSO_4$) 65-76% และ Arsenopyrite ($FeAsS$) 24-35% เป็นส่วนประกอบหลัก และการเคลื่อนที่ หรือการกระจายตัวของสารหนู เกิดขึ้นที่ดินละเอียด 48-61% ซึ่งสูงกว่าดินหยาบ 25-44% ในขณะที่การเคลื่อนที่ในดินหยาบจะเพิ่มขึ้นตามความลึก และการเคลื่อนที่ในดินละเอียดจะลดลงตามความลึก

งานวิจัยของ Den Berghe et al. (2018) ศึกษาปริมาณสารหนูและการเคลื่อนที่ของสารหนูในทะเลสาบที่ได้รับผลกระทบจากเหมืองแร่ทองคำ โดยใช้เทคนิค X-ray absorption near edge spectroscopy (XANES) มาตรฐานแร่สารหนูที่ใช้อ้างอิง ได้แก่ Arsenopyrite $As(I)$ -S, Realgar $As(II)$ -S, Arsenolite As^{3+} -O และ scorodite As^{5+} -O และสารหนูที่ดูดซับบน ferric oxyhydroxides (ส่วนผสมของ hematite, maghemite และ goethite เป็น $Fe-O/As^{5+}$ และ $Fe-O/As^{3+}$) ผลการศึกษาพบว่า ความเข้มข้นของสารหนูที่เพิ่มขึ้นในตะกอนทะเลสาบรอบๆ เหมืองเป็นผลโดยตรงจากการขุดหาทองคำ ซึ่งเป็นองค์ประกอบในแร่อาร์เซนไพไรต์ โดยรูปสารหนูที่มีลักษณะเด่นคือ As^{3+} โดยปริมาณ As^{3+} มีสัดส่วนมากถึง 6wt.% ของสารหนูทั้งหมดในตะกอน ซึ่งมากกว่า >80wt.% ของสารหนูมีอยู่ในรูปของตะกอนซิลิเฟดทุติยภูมิ โดยเหล็ก oxy-hydroxides มีปริมาณสารหนูน้อยที่สุด (<1wt.%) ผลของ XANES ยังพบว่า ในตะกอนดินพบแร่ Realgar $As(II)$ -S มากถึง

20-40%

งานวิจัยของ Itabashi et al. (2019) ศึกษาคุณสมบัติทางเคมีและความสามารถในการสกัดของสารหนูในตัวอย่างดิน 24 ตัวอย่างจากพื้นที่ที่มีการปนเปื้อน ผลลัพธ์ของ As K-edge XANES แสดงให้เห็นว่าดินที่ปนเปื้อนตามธรรมชาติถูกจัดกลุ่มออกเป็น 2 ประเภท: (1) ดินที่มี FeAsS-like และ As_2S_3 -like (ave. 53%, ต่อไปนี้คือชนิด As-S) และ (2) ดินที่ไม่มีชนิด As-S หรือมีเล็กน้อย (ave. 3%) พบความแตกต่างที่ชัดเจน ในการแยกส่วน As, Fe และ S โดยดินปนเปื้อนตามธรรมชาติอุดมไปด้วยชนิด As-S มากกว่า 50% ซึ่งพบอยู่มากในแร่ pyrite framboids ซึ่ง As เกิดขึ้นในสถานะออกซิเดชันหลายสถานะ ผลการวิจัยชี้ให้เห็นว่า pyrite framboids เป็นแหล่งที่มาของ As ในดินที่ปนเปื้อนตามธรรมชาติหลังจากขุดและสัมผัสกับสภาพแวดล้อม

งานวิจัยของ Lin et al. (2022) ศึกษาลักษณะของแคลเซียมอาร์เซเนตโดยใช้ 2 เทคนิค ร่วมกัน ได้แก่ เทคนิค Electron Paramagnetic Resonance และ X-ray Absorption Spectroscopy เนื่องจากแคลเซียมอาร์เซเนต เป็นตัวกักเก็บที่สำคัญสำหรับสารหนูในทางแร่ของเหมือง รวมถึงแหล่งธรรมชาติและปนเปื้อนอื่นๆ และมีประโยชน์ในการลดการเคลื่อนที่และการดูดซึมของโลหะที่เป็นพิษ ในสิ่งแวดล้อม อย่างไรก็ตาม แคลเซียมอาร์เซเนตมักเกิดขึ้นในปริมาณที่น้อยทำให้การตรวจจับ การระบุและการหาปริมาณมีความท้าทาย สำหรับการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค X-ray Absorption Spectroscopy ตัวอย่างอ้างอิง ได้แก่ pharmacolite ($CaHAsO_4 \cdot 2H_2O$), haidingerite ($CaHAsO_4 \cdot H_2O$), weilite ($CaHAsO_4$), scorodite และ Arsenolite ผลการศึกษาพบว่า สารหนู K-Edge XAS Spectra ของแคลเซียม อาร์เซเนตของ pharmacolite, haidingerite, weilite ตรงกับตำแหน่งของสารประกอบแบบจำลอง scorodite เป็นการยืนยันการเกิดออกซิเดชันที่เหมือนกันของ As^{5+} ในแคลเซียมอาร์เซเนตของทั้งสามรูปแบบ ดังนั้นผลการศึกษาแสดงให้เห็นว่าเทคนิค XAS มีประสิทธิภาพสำหรับการจำแนกลักษณะที่มีความไวสูงของแคลเซียมอาร์เซเนตในการศึกษาหาการจัดการที่ปลอดภัยและการแก้ไขการปนเปื้อนของสารหนูในสิ่งแวดล้อม

จากการทบทวนงานวิจัย จะเห็นได้ว่าแร่ธาตุที่มีอยู่ในตะกอนดินส่งผลต่อการเปลี่ยนรูปแบบ และการเคลื่อนที่ของสารหนู โดยเฉพาะอย่างยิ่งกลุ่มแร่ธาตุซัลไฟด์ (sulfides) ได้แก่ Arsenopyrite และ Realgar กลุ่มธาตุเหล็ก อาร์เซเนต (iron arsenates) ได้แก่ Scorodite กลุ่มแร่ธาตุสารหนู-เหล็ก อะลูมิเนียม ออกซิไฮดรอกไซด์ (oxy)hydroxides ได้แก่ Goethite, Lepidocrocite และ Gibbsite เป็นต้น ซึ่งแร่ธาตุเหล่านี้มีอิทธิพลอย่างมากต่อการเปลี่ยนรูปแบบ การดูดซับ และการตกตะกอนร่วมของสารหนู โดยขึ้นอยู่กับสภาพปัจจัยต่างๆ ในดิน เช่น ค่า pH และ ค่า Eh รวมไปถึงปริมาณของแร่ธาตุต่างๆ ในดิน สิ่งเหล่านี้ล้วนแต่ส่งผลถึงรูปแบบที่เป็นพิษของสารหนูในดิน และการเคลื่อนที่ของสารหนูในสิ่งแวดล้อม

ดังนั้น งานวิจัยนี้ผู้วิจัยต้องการศึกษาปริมาณสารสารหนูและองค์ประกอบธาตุที่ปนเปื้อนในตะกอนดิน และอธิบายความสัมพันธ์ที่ส่งผลต่อรูปแบบการกระจายตัวตามความลึกและ

ระยะทางของสารหนู และจำแนกชนิดและรูปฟอร์มของสารหนู และอธิบายความสัมพันธ์ในการเปลี่ยนรูปของสารหนูในตะกอนดิน โดยใช้เทคนิค X-ray Absorption Spectroscopy (XAS) ในการศึกษารูปฟอร์มของสารหนูในตะกอนดิน โดยศึกษาที่โครงสร้าง X-ray absorption near edge spectroscopy (XANES)



บทที่ 3

วิธีดำเนินงานวิจัย

ผู้วิจัยได้กำหนดแนวทางการดำเนินงานที่ครอบคลุมทั้งการวิเคราะห์เชิงปริมาณและการศึกษาพฤติกรรมทางธรณีเคมีในระดับโมเลกุล โดยแบ่งเนื้อหาหลักออกเป็น 2 ส่วนหลัก เริ่มจากการศึกษาปริมาณการสะสมตัวของสารหนูและองค์ประกอบทางเคมีภายในตะกอนดินของพื้นที่ชุ่มน้ำ เพื่อนำข้อมูลที่ได้มาวิเคราะห์และอธิบายความสัมพันธ์ที่มีอิทธิพลต่อรูปแบบการกระจายตัวของสารหนูในมิติด้านความลึกของชั้นตะกอนและระยะทางจากแหล่งกำเนิดมลพิษ และการจำแนกรูปแบบทางเคมีและสปีชีส์ของแร่ธาตุสารหนูโดยใช้เทคนิคสเปกโทรสโกปีการดูดกลืนรังสีเอกซ์ หรือ X-ray Absorption Spectroscopy (XAS) เพื่อระบุรูปฟอร์มของสารประกอบสารหนูที่ปรากฏจริงในตะกอนดิน พร้อมทั้งศึกษาพฤติกรรมที่ส่งผลต่อการเปลี่ยนรูปทางเคมีของสารหนูภายในสภาวะแวดล้อมของพื้นที่ชุ่มน้ำธรรมชาติ โดยมีรายละเอียดดังต่อไปนี้

3.1 สถานที่ทำการศึกษาวิจัย

3.1.1 ห้องปฏิบัติการ

- 1) ห้องปฏิบัติการวิศวกรรมสิ่งแวดล้อม มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี
- 2) ศูนย์เครื่องมือวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี
- 3) ห้องปฏิบัติการวิทยาศาสตร์สิ่งแวดล้อม มหาวิทยาลัยราชภัฏเลย
- 4) สถาบันวิจัยแสงซินโครตรอน (องค์การมหาชน) อาคารสิรินธรวิซโซทัย จังหวัดนครราชสีมา

3.1.2 พื้นที่ศึกษา

พื้นที่ศึกษาในงานวิจัยนี้คือ พื้นที่ชุ่มน้ำลำห้วยภูเหล็ก (ดังรายละเอียดในรูปที่ 3.1) ซึ่งตั้งอยู่ใกล้กับเขตโครงการเหมืองแร่ทองคำ โดยโครงการดังกล่าวเคยเปิดดำเนินการในลักษณะเหมืองเปิด (Open Pit) และมีกระบวนการแต่งแร่ (Mineral Processing) ในช่วงระหว่างปี พ.ศ. 2549 ถึง พ.ศ. 2556 ก่อนจะสิ้นสุดกิจกรรมการผลิตและเข้าสู่ระยะการฟื้นฟูสภาพพื้นที่ในลำดับถัดมา

ลำห้วยภูเหล็กไหลถัดจากพื้นที่ทำเหมืองและบางครั้งได้รับน้ำทั้งจากการขุดทอง พื้นที่ชุ่มน้ำภูเหล็กได้รับน้ำจากแหล่งน้ำ 2 สาย ได้แก่ น้ำทั้งจากเหมืองทางตะวันตกเฉียงเหนือ และน้ำพุใต้ดินที่พื้นที่ชุ่มน้ำทางตะวันออกเฉียงเหนือ พื้นที่ชุ่มน้ำมีความยาวประมาณ 643 เมตร กว้าง 10-50 เมตร และลึก 0.20-1.0 เมตร พื้นที่ทั้งหมดประมาณ 10,000 ตารางเมตร น้ำจากแนวทั้งสองไหลลงสู่

พื้นที่ชุ่มน้ำภูเหล็กตลอดทั้งปีในช่วงที่ทำการศึกษ เมื่อพิจารณาจากลักษณะทางธรณีวิทยาแล้ว พื้นที่ในการศึกษานี้อยู่ภายใต้การก่อตัวของตะกอนซึ่งประกอบด้วยหินปูน ฝลัก หินทรายปนโคลน หินทรายแป้งและหินดินดานที่เป็นคาร์บอนถูกบุกรุกโดยแกรโนไดโอไรต์ยุค Triassic ยุคแรกและเชื่อมกันน้ำแบบอะดิซิติคยุค Triassic ยุคปลาย ทองคำถูกจำกัดอยู่ใน Pyrrhotite ($\text{Fe}(1-x)\text{S}$), Pyrite (FeS_2), Arsenopyrite (FeAsS), กับ Chalcopyrite (CuFeS_2) ในเขตไหลลงคลอง (Rhine et al., 2008)

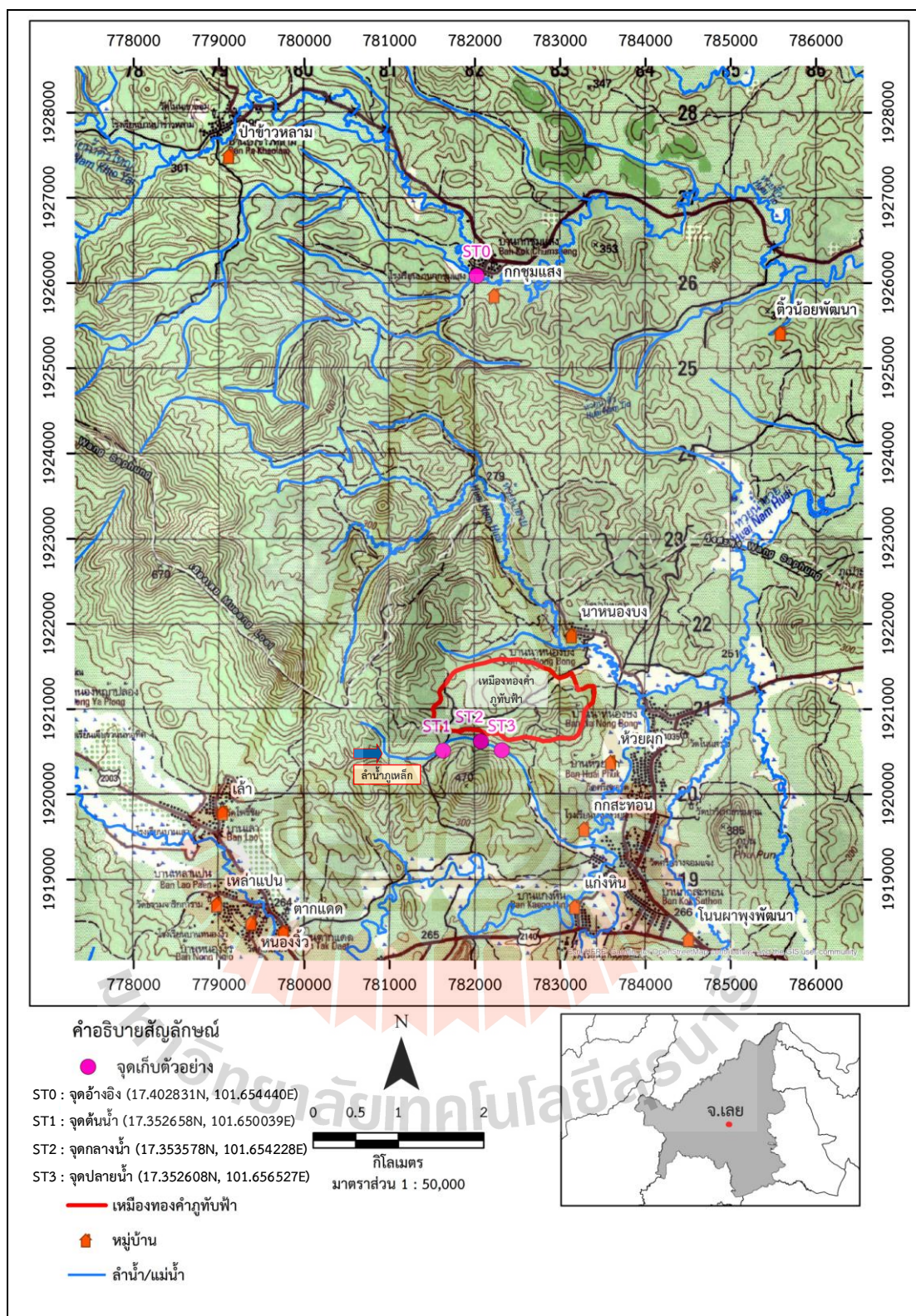
3.2 ระยะเวลาทำการศึกษาวิจัย

ระยะเวลาที่ใช้ในการทดลองตั้งแต่เดือน เมษายน พ.ศ. 2565 ถึงเดือน กรกฎาคม พ.ศ. 2568

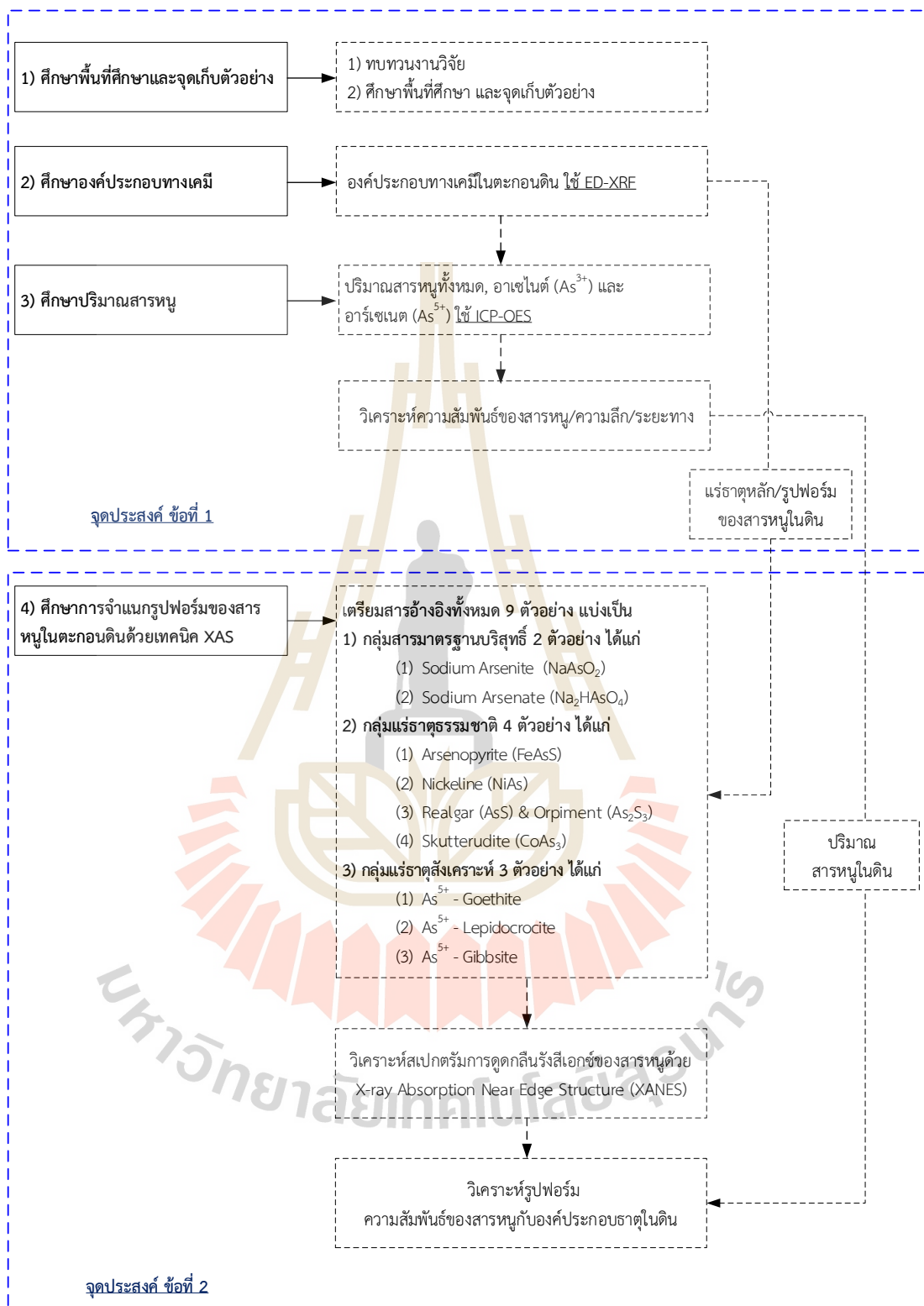
3.3 ขั้นตอนการศึกษาวิจัย

การศึกษาวิจัยนี้เป็นการศึกษาปริมาณสารสารหนูและองค์ประกอบธาตุที่ปนเปื้อนในตะกอนดิน และจำแนกรูปฟอร์มของแร่ธาตุสารหนู โดยใช้เทคนิค X-ray Absorption Spectroscopy (XAS) โดยมีขั้นตอนการศึกษา 3 ขั้นตอนแสดงในรูปที่ 3.2





รูปที่ 3.1 แผนที่ทางภูมิศาสตร์ของเหมืองทองและลำห้วยภูเหล็ก: หมู่บ้านใกล้เคียงและจุดเก็บตัวอย่าง



รูปที่ 3.2 แผนภาพ (Flow chart) ขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย

3.3.1 ศึกษาพื้นที่ศึกษา จุดเก็บตัวอย่าง และการเก็บตัวอย่าง

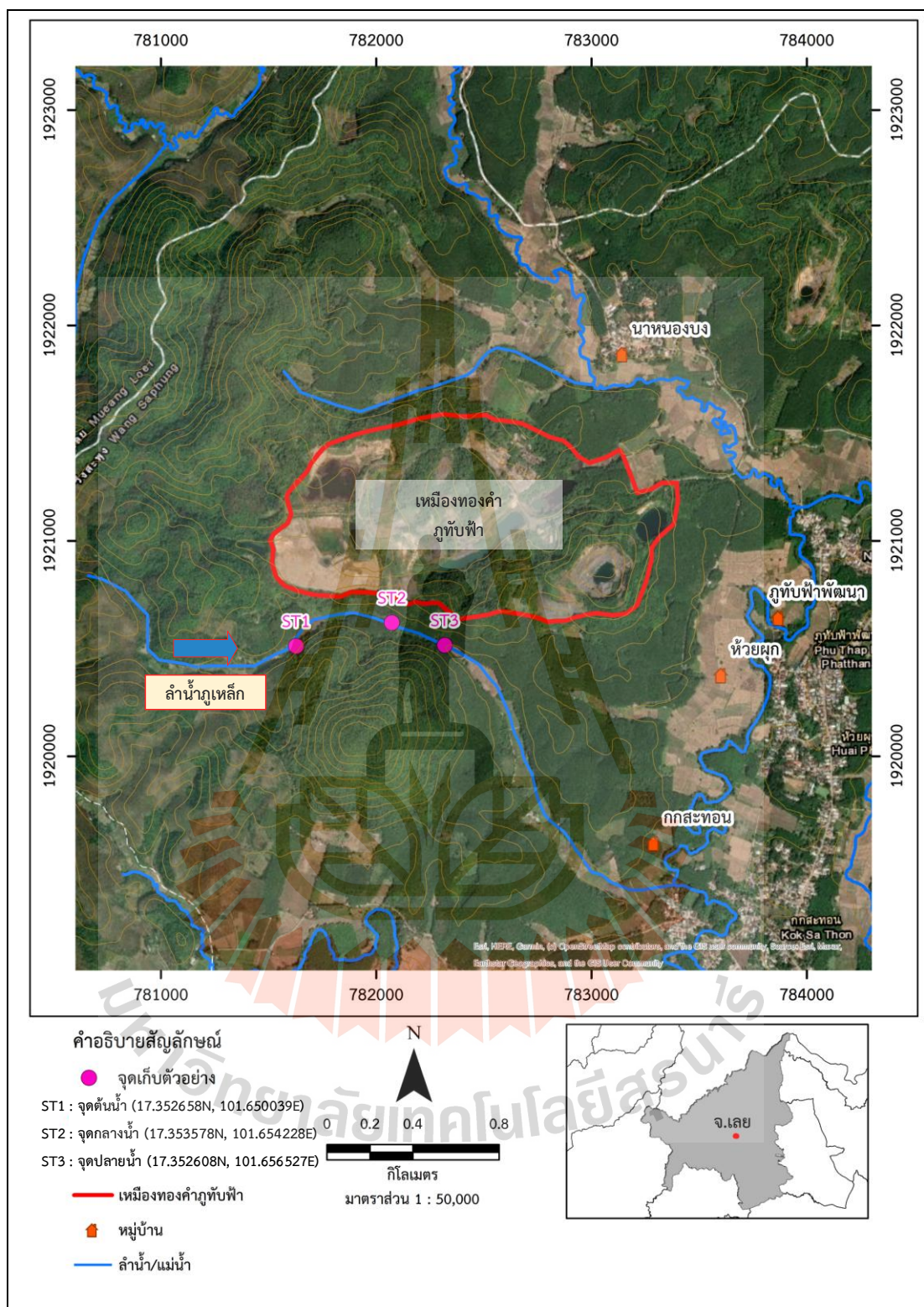
1) พื้นที่ศึกษา คือ พื้นที่ชุ่มน้ำลำห้วยภูเหล็ก ซึ่งอยู่ในบริเวณใกล้เคียงกับเหมืองทองคำเก่าที่ไม่ได้ใช้งานแล้วในจังหวัดเลย (รูปที่ 3.3) โดยเก็บตัวอย่างตะกอนดิน จากจุดเก็บตัวอย่างริมลำห้วยภูเหล็ก และพื้นที่ใกล้เคียง ซึ่งถือเป็นจุดปนเปื้อน จำนวน 3 ครั้ง

- (1) วันที่ 3-9 สิงหาคม 2562 ริมลำห้วยภูเหล็ก
- (2) วันที่ 24-28 กุมภาพันธ์ 2563 ริมลำห้วยภูเหล็ก
- (3) วันที่ 11 มีนาคม 2566 ริมลำห้วยภูเหล็ก

2) การกำหนดจุดเก็บตัวอย่าง

การกำหนดจุดเก็บตัวอย่างตะกอนดินในพื้นที่ศึกษามีรายละเอียดตำแหน่งที่ตั้งแสดงดังรูปที่ 3.3 โดยผู้วิจัยดำเนินการเก็บตัวอย่างตะกอนดินบริเวณพื้นที่ชุ่มน้ำลำห้วยภูเหล็ก ตำบลเขาหลวง อำเภอวังสะพุง จังหวัดเลย ทั้งสิ้น 3 จุดหลัก ประกอบด้วยจุดต้นน้ำ (ST1) จุดกลางน้ำ (ST2) และจุดปลายน้ำ (ST3) นอกจากนี้ยังได้กำหนดจุดเก็บตัวอย่างเพิ่มเติมอีก 1 จุด บริเวณฝายน้ำล้นบ้านกกชุมแสง เพื่อใช้เป็นจุดอ้างอิง (Reference Point: ST0) สำหรับเปรียบเทียบค่าพื้นฐานตามธรรมชาติของพื้นที่ ซึ่งจุดอ้างอิงนี้ตั้งอยู่ห่างจากลำห้วยภูเหล็กประมาณ 5 กิโลเมตร ดังรายละเอียดในตารางที่ 3.1 ทั้งนี้ การตั้งชื่อและลำดับของจุดเก็บตัวอย่าง ผู้วิจัยได้ใช้หลักการทิศทางการไหลของน้ำตามสภาพภูมิประเทศ (Hydrological Flow Direction) เพื่อติดตามพฤติกรรมการพัฒนาและการสะสมตัวของสารมลพิษตามแนวลำน้ำ ร่วมกับหลักเกณฑ์ระยะห่างจากแหล่งกำเนิดมลพิษ (Proximity to the Source) เพื่อวิเคราะห์แนวโน้มการแพร่กระจายและความรุนแรงของการสะสมตัวของสารหนูตามระดับระยะทางที่เพิ่มขึ้นจากพื้นที่โครงการเหมืองแร่ที่เป็นแหล่งกำเนิดสำคัญ โดยลักษณะทางภูมิศาสตร์และพฤกษศาสตร์เชิงลึกของแต่ละจุดเก็บตัวอย่างได้แสดงรายละเอียดไว้ในรูปที่ 3.5

สำหรับการเก็บตัวอย่างในแต่ละจุด ผู้วิจัยได้กำหนดจุดเก็บตัวอย่างย่อยตามแนวตัดขวางของลำน้ำ (Cross-section) ดังรูปที่ 3.4 เพื่อให้ตัวอย่างที่ได้เป็นตัวแทนของพื้นที่อย่างครอบคลุม โดยแบ่งออกเป็น 3 จุดย่อย ได้แก่ จุด A, B และ C ซึ่งใช้หลักการกำหนดตำแหน่งอ้างอิงคือ เมื่อหันหน้าไปทางทิศท้ายน้ำ (Downstream direction) จุด C จะตั้งอยู่ทางฝั่งซ้ายซึ่งเป็นด้านที่ติดกับเขตโครงการเหมืองทองคำ ส่วนจุด A จะตั้งอยู่ทางฝั่งขวาของลำน้ำ โดยทั้งจุด A และจุด C จะมีระยะห่างจากแนวตลิ่งฝั่งละ 2 เมตร ขณะที่จุด B จะถูกกำหนดตำแหน่งให้อยู่บริเวณกึ่งกลางลำน้ำ ทั้งนี้ ก่อนเริ่มกระบวนการเก็บตัวอย่าง ผู้วิจัยได้ทำการทำความสะอาดพื้นที่ผิวหน้าตะกอนดินเพื่อกำจัดเศษกิ่งไม้และใบไม้ที่อาจปกคลุมอยู่บนผิวหน้าดินออกทั้งหมด เพื่อป้องกันการปนเปื้อนของข้อมูลและเพื่อให้ได้ตัวอย่างตะกอนดินที่มีความถูกต้องแม่นยำสูงสุด



รูปที่ 3.3 จุดเก็บตัวอย่าง

ลักษณะทางกายภาพและสภาพแวดล้อมของจุดเก็บตัวอย่างทั้ง 4 จุด มีรายละเอียดดังนี้

(1) จุดอ้างอิง (ST0) ตั้งอยู่ทางทิศเหนือห่างจากลำห้วยภูเหล็กประมาณ 5.54 กิโลเมตร (5,541.62 เมตร) โดยถูกกำหนดให้เป็นตัวแทนของตะกอนดินในสภาพธรรมชาติก่อนการได้รับผลกระทบจากกิจกรรมเหมืองแร่ เพื่อใช้เปรียบเทียบปริมาณสารหนักกับจุดอื่นๆ ในพื้นที่ศึกษา ลักษณะทางกายภาพเป็นพื้นที่ชุ่มน้ำที่มีน้ำไหลผ่านตลอดทั้งปี สภาพพฤกษศาสตร์โดยรอบพบพืชจำพวกบอนขึ้นกระจายอยู่ทั่วไป

(2) จุดต้นน้ำ (ST1) ถูกกำหนดให้เป็นจุดเริ่มต้น (0 เมตร) ของพื้นที่ที่คาดว่าได้รับผลกระทบในลำห้วยภูเหล็ก เนื่องจากเป็นตำแหน่งที่ได้รับน้ำท่า (Runoff) จากพื้นที่เหมืองทองคำโดยตรง และเป็นจุดรวมตัวของกระแสน้ำก่อนการแพร่กระจายเชิงพื้นที่ ลักษณะทางกายภาพเป็นพื้นที่ชุ่มน้ำที่มีความอุดมสมบูรณ์สูง พบพืชพรรณประเภทบอนและธูปฤๅษีขึ้นอยู่อย่างหนาแน่น ซึ่งทำหน้าที่เป็นด่านแรกในการกักเก็บตะกอน

(3) จุดกลางน้ำ (ST2) ตั้งอยู่ห่างจากจุดต้นน้ำถัดมาเป็นระยะทาง 290 เมตร โดยจุดนี้มีความสำคัญเนื่องจากตั้งอยู่ใกล้กับบ่อกักเก็บกากแร่ (Tailing Pond) ของเหมืองทองคำ ซึ่งเป็นจุดที่มีโอกาสเกิดการสะสมตัวของมลพิษในตะกอนดินสูง ลักษณะทางภูมิศาสตร์ยังคงเป็นพื้นที่ชุ่มน้ำที่มีสภาพพฤกษศาสตร์คล้ายคลึงกับจุด ST1 คือพบพืชจำพวกบอนและธูปฤๅษีขึ้นหนาแน่น โดยมีการไหลเวียนของน้ำผ่านพื้นที่อย่างต่อเนื่อง

(4) จุดปลายน้ำ (ST3) ตั้งอยู่ห่างจากจุดกลางน้ำเป็นระยะทาง 350 เมตร (ห่างจุดต้นน้ำ 640 เมตร) โดยถือเป็นจุดสุดท้ายของระบบพื้นที่ชุ่มน้ำลำห้วยภูเหล็กก่อนที่มวลน้ำจะไหลลงสู่ลำน้ำฮวย จุดนี้จึงเป็นตัวแทนของจุดตรวจสอบขั้นสุดท้าย (Terminal point) ของพื้นที่ศึกษา ลักษณะทางกายภาพเป็นพื้นที่ชุ่มน้ำที่มีลักษณะเปิดกว้างมากขึ้น สภาพพฤกษศาสตร์เปลี่ยนจากพืชหนาแน่นเป็นพืชจำพวกบอนสลับกับหญ้าพื้นถิ่น ซึ่งสะท้อนถึงการเปลี่ยนแปลงของสภาพภูมิประเทศตามทิศทางการไหลของน้ำ

3) วิธีการเก็บตัวอย่าง

เก็บตัวอย่างโดยใช้ท่อ PVC (PVC tube sampler) ในการเก็บตะกอนดินชั้นบน-ล่าง หลังจากนั้นบรรจุตัวอย่างตะกอนดินในถุงพลาสติกแบบปิดได้ พร้อมเขียนฉลากกำกับให้เรียบร้อย รวมทั้งการจดบันทึกพิกัดตำแหน่งพื้นที่จุดเก็บตัวอย่าง สภาพทั่วไปของพื้นที่ ลักษณะตะกอนดินในแต่ละจุดเก็บตัวอย่าง ตัวอย่างลักษณะของตะกอนดินแสดงในรูปที่ 3.6

ในกรณีการเก็บตัวอย่างตะกอนดินที่เป็นตะกอนเหลว เป็นการเก็บตัวอย่างดินคงสภาพ (Undisturbed Sample) มีวิธีการ ดังนี้

(1) กำหนดจุดเก็บตามแนวตัดขวางของลำน้ำ โดยจุด A และ C เก็บห่างจากฝั่งฝั่งละ 2 เมตร และจุด B เก็บบริเวณกลางน้ำ จากนั้นทำความสะอาดพื้นที่ที่จะเก็บไม่ให้มี กิ่งไม้ ใบไม้ บนผิวตะกอนดิน

(2) ทำการเก็บตัวอย่างโดยอาศัยท่อ (core tube) ที่เป็นท่อพีวีซี ขนาดเส้นผ่าน

ศูนย์กลาง 70 มิลลิเมตร และมีความยาวประมาณ 600 มิลลิเมตร กดลงไปบนชั้นตะกอนดินตามแนวตั้ง จนถึงชั้นดินแข็งหรือชั้นหิน แล้วจึงทำการดึงหรือถอนท่อที่กดลงไปขึ้นมา

(3) เก็บตัวอย่างตะกอนดินใส่ถุงพลาสติกหรือลูมิเนียมบาง (cut plate) โดยความยาวของดินที่ทำการเก็บอย่างน้อย 15 เซนติเมตร

เก็บดินใส่ในถุงพลาสติกประเภทซิปป (Zip lock) แล้วนำไปแช่เย็นเพื่อรักษาคุณภาพของดินไว้ การเก็บรักษาตัวอย่างตะกอนดินถูกทำด้วยวิธีการฝังดิน แล้วเกลี่ยตะกอนดินให้กระจายทั่วภาคที่รองกระดาษไว้ในห้องสะอาด เลือกเศษพืชหรือกรวดออกให้หมด ฝังตะกอนดินให้แห้งเป็นเวลา 1-2 สัปดาห์ เมื่อตะกอนดินแห้งสนิท ให้มัดตะกอนดินด้วยครกบดดินหรือครกกระเบื้องเคลือบให้ละเอียด หลังจากนั้นนำไปร่อนด้วยตะแกรงร่อนดินขนาด 20 mesh แล้วเก็บไว้ในถุงพลาสติกแบบปิดได้ กล่องกระดาษ หรือขวดพลาสติก เขียนเลขที่ตัวอย่างตะกอนดินกำกับให้เรียบร้อย เพื่อเตรียมนำไปวิเคราะห์ต่อไป ตัวอย่างวิธีการเตรียมตะกอนดินแสดงในรูปที่ 3.7

4) การกำหนดรหัสจุดเก็บตัวอย่าง

ในงานวิจัยนี้ผู้วิจัยได้มีการกำหนดระบบรหัสตัวอย่าง (Sample Coding System) เพื่อระบุตำแหน่งที่มาของตัวอย่างให้มีความชัดเจนและเป็นระบบ โดยรหัสตัวอย่างแต่ละรหัสจะประกอบด้วยข้อมูลสำคัญ 3 ส่วน ได้แก่ ลำดับจุดเก็บตัวอย่าง ตำแหน่งตามแนวตัดขวางของลำน้ำ และระดับความลึกของชั้นตะกอนดินในแนวตั้ง ดังแสดงรายละเอียดในรูปแบบรหัส

ST[n][Position]-[Depth]

โดยระบบการตั้งรหัสดังกล่าวสามารถจำแนกรายละเอียดองค์ประกอบได้ดังนี้

(1) ส่วนที่ 1 จุดเก็บตัวอย่าง (Station: ST): ระบุลำดับของจุดตามระยะทางและทิศทางการไหลของน้ำจากต้นน้ำไปยังปลายน้ำ (ST1, ST2 และ ST3) เพื่อวิเคราะห์อิทธิพลของระยะทางที่มีต่อการสะสมตัวของสารหนู

(2) ส่วนที่ 2 ตำแหน่งตามแนวตัดขวาง (Position): ระบุตำแหน่งการเก็บตัวอย่างตามหน้าตัดขวางของลำห้วยหลัก ประกอบด้วยจุด A (ริมฝั่งทิศตะวันตก), จุด B (กึ่งกลางลำห้วย) และจุด C (ริมฝั่งทิศตะวันออกที่ติดกับพื้นที่กิจกรรมเหมืองแร่)

(3) ส่วนที่ 3 ระดับความลึก (Depth): ระบุระดับความลึกของชั้นตะกอนดินที่ทำการเก็บตัวอย่าง (เซนติเมตร) เพื่อศึกษาพฤติกรรมทางธรณีเคมีและการเปลี่ยนแปลงรูปสปีชีส์ของสารหนูในระดับความลึกที่แตกต่างกัน

ยกตัวอย่างเช่น รหัส ST1A-5 หมายถึง ตัวอย่างตะกอนดินที่เก็บจากจุดต้นน้ำ (ST1) ณ บริเวณริมฝั่งทิศตะวันตก (A) ที่ระดับความลึก 5 เซนติเมตรจากผิวหน้าดิน ทั้งนี้ รายละเอียดการกำหนดรหัสตัวอย่างทั้งหมดที่ใช้ในการศึกษาได้สรุปไว้ใน ตารางที่ 3.2

ตารางที่ 3.2 สรุปรูปแบบการกำหนดรหัสตัวอย่างและรายละเอียดตำแหน่งพิกัด

องค์ประกอบรหัส	สัญลักษณ์ที่ใช้	ความหมาย/รายละเอียด	ตัวอย่างรหัส
จุดเก็บตัวอย่าง	ST1 - ST3	ลำดับจุดตามแนวลำห้วยภูเหล็ก (ระยะ 0, 290, 640 ม.)	ST1
ตำแหน่งแนวขวาง	A, B, C	จุดเก็บตัวอย่างตามหน้าตัด (ริมฝั่งขวา A, กึ่งกลาง B, ริมฝั่งซ้าย ติดเหมือง C)	ST1A
ระดับความลึก	ตัวเลข (ชม.)	ระยะความลึกจากผิวหน้าตะกอนดิน (เช่น 5, 15, 25 150 ชม.)	ST1A-5





รูปที่ 3.5 แสดงลักษณะภูมิศาสตร์และพฤษศาสตร์ของจุดเก็บตัวอย่าง: (ก) จุดอ้างอิง (ST0)
(ข) จุดต้นน้ำ (ST1) (ค) จุดกลางน้ำ (ST2) และ (ง) จุดปลายน้ำ (ST3)

	
จุดอ้างอิง : ชั้นดินแข็งดินมีลักษณะเป็นดินร่วน พบเศษกรวดขนาดเล็กและรากพืชเล็กน้อย	จุดต้นน้ำ : ลักษณะเป็นตะกอนดินเหนียวดินละเอียด มีเศษพืชทับถม ลักษณะเป็นดินโคลน
	
จุดกลางน้ำ : ดินเหนียวเนื้อละเอียด อุ่มน้ำ มีเศษรากพืชเล็กน้อย	จุดปลายน้ำ : ลักษณะเป็นตะกอนดินโคลน ชุ่มน้ำ พบรากพืชและเศษพืช เช่นใบไม้ กิ่งไม้

รูปที่ 3.6 ตัวอย่างลักษณะของตะกอนดิน



รูปที่ 3.7 ตัวอย่างวิธีการเตรียมตะกอนดิน

3.3.2 การศึกษาองค์ประกอบทางเคมีในตะกอนดิน

การศึกษาองค์ประกอบทางเคมีในตะกอนดินดำเนินการโดยใช้เทคนิค Energy Dispersive X-Ray Fluorescence (ED-XRF) มีรายละเอียดดังนี้

1) วิธีการเตรียมตัวอย่าง: นำตัวอย่างตะกอนดินที่ถูกเก็บจากจุดเก็บตัวอย่างนำมาผึ่งให้แห้งสนิท และบดตะกอนดินด้วยครกบดดินหรือครกกระเบื้องเคลือบให้ละเอียด หลังจากนั้นนำไปร่อนด้วยตะแกรกร่อนดินขนาด 20 mesh แล้วเก็บไว้ในถุงพลาสติกแบบปิดได้เตรียมสำหรับการวิเคราะห์

2) การวิเคราะห์องค์ประกอบธาตุและรูปฟอร์มหลักในตะกอนดิน: นำตัวอย่างตะกอนดินวางบนแผ่นรองรับตัวอย่าง เพื่อป้องกันไม่ให้ตัวอย่างเคลื่อนที่ขณะทำการวิเคราะห์ จากนั้นนำตัวอย่างเข้าไปในเครื่อง Energy Dispersive X-Ray Fluorescence (ED-XRF) เพื่อทำการวิเคราะห์องค์ประกอบธาตุและการกระจายตัวของธาตุในตะกอนดิน ตัวอย่างการวิเคราะห์องค์ประกอบธาตุในตะกอนดินแสดงในรูปที่ 3.8



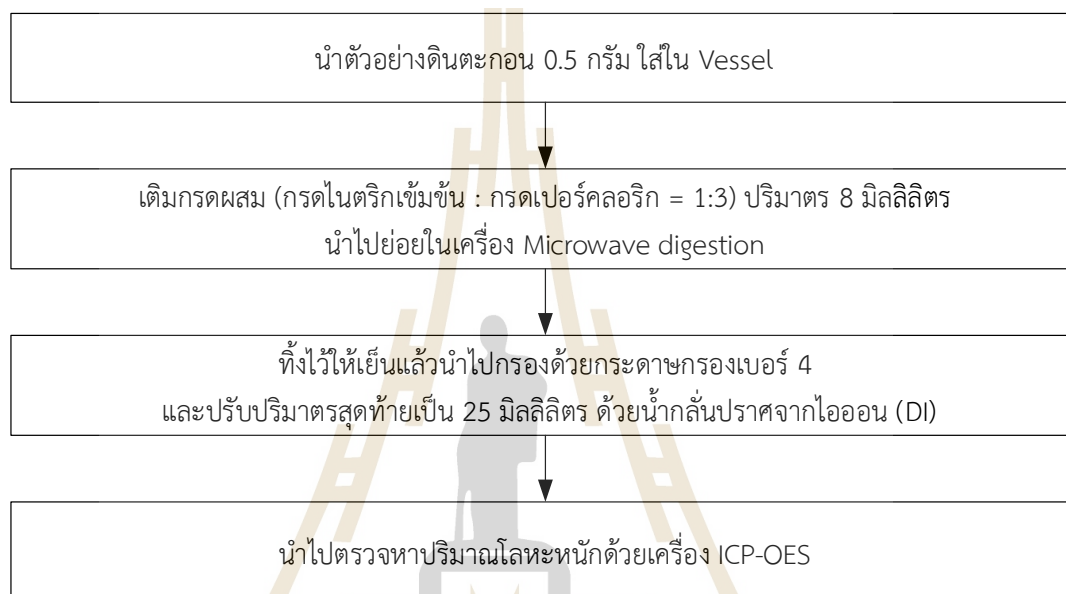
รูปที่ 3.8 ตัวอย่างการวิเคราะห์องค์ประกอบธาตุในตะกอนดิน

3.3.3 การศึกษาปริมาณสารหนูในตะกอนดิน

การศึกษาปริมาณสารหนูในตะกอนดินเป็นการศึกษาปริมาณและสารหนูทั้งหมด (Total Arsenic) สารหนูอาเซไนต์ (As^{3+}) และสารหนูอาร์เซนิต (As^{5+}) โดยใช้เทคนิค Inductively couple plasma emission spectrometer (ICP-OES) มีรายละเอียดดังนี้

1) วิธีการเตรียมตัวอย่าง: การวิเคราะห์หาปริมาณโลหะหนักในตะกอนดินเริ่มจากการเตรียมตัวอย่างตะกอนดิน เป็นไปตามวิธีมาตรฐาน US. EPA method 3051 Microwave Assisted Acid Digestion of Sediments, Sludges, Soils and Oils (U.S.EPA, 2007) โดยวิธีสกัดจากการเตรียมตัวอย่าง กล่าวคือ ชั่งดิน 0.5 กรัม ใส่ลงใน Vessel เติมนกรดผสม (กรดไนตริกเข้มข้น : กรดเปอร์คลอริก = 1:3) ปริมาตร 8 มิลลิลิตร นำไปย่อยในเครื่อง Microwave digestion จากนั้นนำ

สารละลายที่ได้จากการย่อยทิ้งไว้ให้เย็นและนำมากรองด้วยกระดาษกรองเบอร์ 4 และปรับปริมาตรสุดท้ายเป็น 25 มิลลิลิตร ด้วยน้ำกลั่นปราศจากไอออน (DI) หลังจากนั้นนำสารละลายที่ได้จากการเตรียมตัวอย่างตะกอนดินมาวิเคราะห์หาปริมาณโลหะหนักด้วย เครื่อง Inductively Couple Plasma-Optical Emission Spectrometer (ICP-OES) Perkin Elmer รุ่น Optima 8000 หากยังไม่เคราะห์ทันที่ควรเก็บรักษาตัวอย่างไว้ที่อุณหภูมิ 4 องศา ขั้นตอนการดำเนินงานแสดงในรูปที่ 3.9



รูปที่ 3.9 การวิเคราะห์หาปริมาณโลหะหนักในตะกอนดิน

2) QA/QC ของการวิเคราะห์ตัวอย่าง

(1) การหาประสิทธิภาพของการวิเคราะห์: การวิเคราะห์หาร้อยละการกลับคืน (%Recovery) ทำได้โดยการนำตัวอย่างมาเติมสารละลายมาตรฐานของแร่ธาตุที่มีความเข้มข้นที่แน่นอนลงไปความเข้มข้นเดียว จากนั้นนำตัวอย่างไปวัดซ้ำประมาณ 5 ครั้งแล้วคำนวณหาร้อยละการกลับคืนของสารละลายมาตรฐานของแร่ธาตุแต่ละชนิด จากสูตร

$$\% \text{ Recovery} = \frac{a}{b} \times 100$$

เมื่อ a = ความเข้มข้นของสารตัวอย่างที่ได้จากการวิเคราะห์

b = ความเข้มข้นของสารตัวอย่างที่ได้ตามทฤษฎี

(2) การวิเคราะห์หาค่าความแม่นยำ (Precision): ทำได้โดยการนำตัวอย่างที่วิเคราะห์ในแต่ละครั้งมาหาค่า Standard Deviation (S.D.) และค่า % Relative Standard

Deviation (%R.S.D.) ซึ่งคำนวณได้จากค่าต่างๆ ดังสมการต่อไปนี้

$$\text{Mean } \bar{X} = \frac{\sum X_i}{n}$$

$$\text{S.D.} = \sqrt{\frac{\sum (X_i - \bar{X})^2}{n-1}}$$

$$\% \text{R.S.D.} = \frac{\text{S.D.}}{\bar{X}} \times 100$$

- เมื่อ S.D. = ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน
 X_i = ค่าที่วิเคราะห์ได้ของตัวอย่างในแต่ละครั้ง
 $\bar{X}$ = ค่าเฉลี่ยในการวิเคราะห์ในแต่ละตัวอย่าง
 n = จำนวนครั้งในการวิเคราะห์
 R.S.D. = ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์

(3) การวิเคราะห์หาค่า Limit of detection (LOD): LOD เป็นค่าความเข้มข้นต่ำสุดของสารที่ต้องการวิเคราะห์ที่สามารถวัดได้ทำได้โดยการนำสารละลายมาตรฐานแต่ละขวดไปวัดซ้ำความเข้มข้นละ 5 ซ้ำ แล้วนำแต่ละความเข้มข้นมาคำนวณหาค่า S.D. ที่ได้ ไปทำกราฟ กราฟแรกกำหนดให้แกน Y เป็นค่า S.D. และแกน X เป็นค่าความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐาน กราฟที่ 2 กำหนดให้แกน Y เป็นค่าเฉลี่ยของความเข้มข้นที่วัดได้กับค่าความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐาน แล้วลากเส้นตรงผ่านจุดตัดทั้ง 5 จุดและลากผ่านแกน Y (sample blank) มาคำนวณหาค่า LOD ตามสูตร

$$\text{LOD} = + 3 \text{ S.D.}$$

- เมื่อ S.D. = ค่าที่ได้จากจุดตัดบนแกน Y ของกราฟระหว่างค่า S.D. กับค่าความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐาน
 $\bar{X}$ = ค่าที่ได้จากจุดตัดแกน Y ของกราฟระหว่างค่าเฉลี่ยความเข้มข้นที่วัดได้กับค่าความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐาน

(4) การวิเคราะห์หาค่า Limit of Quantitation (LOQ): LOQ เป็นความเข้มข้นที่ใช้เป็นขีดจำกัดล่างในการหาปริมาณ ซึ่ง LOQ เป็นปริมาณสารที่ให้สัญญาณเป็น 10 เท่าของสัญญาณรบกวน ทำได้โดยการทำเช่นเดียวกับการหาค่า LOD แต่จะนำค่าที่ได้จากจุดตัดแกน Y มาคำนวณตามสูตร

$$LOQ = \bar{X} + 10 S.D.$$

เมื่อ S.D. = ค่าที่ได้จากจุดตัดแกน Y ของกราฟระหว่างค่า S.D. กับค่าความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐาน

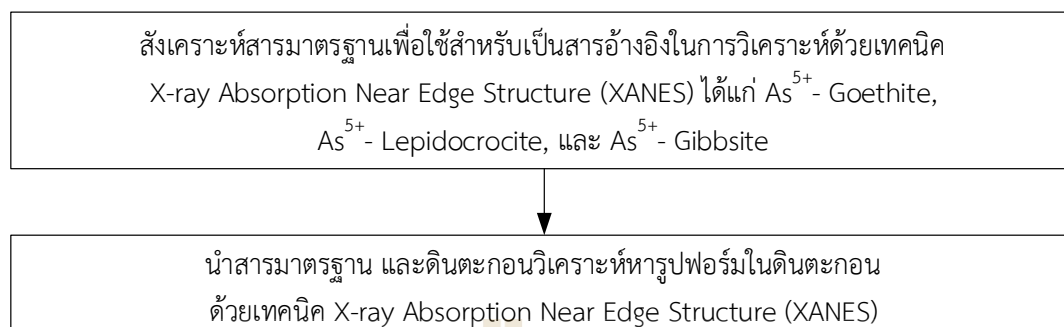
$\bar{X}$ = ค่าที่ได้จากจุดตัดแกน Y ของกราฟระหว่างค่าเฉลี่ยความเข้มข้นที่วัดได้กับค่าความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐาน

ตารางที่ 3.3 ภาวะเครื่อง Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometer (ICP-OES)

Element	Weve length (nm)	Plas (Plasma flow) L/min)	Aux (Auxiliary argon flow) (L/min)	Power (Watts)	Sample Flow Rate (mL/min)	Sample flow Time (sec)	Wash Rate (mL/ min)	Wash Time (sec)
As	188.979	1.5	0.2	1300	1.5	40	1.5	60
Zn	206.2	1.5	0.2	1300	1.5	40	1.5	60
Pb	220.353	1.5	0.2	1300	1.5	40	1.5	60
Cd	228.802	1.5	0.2	1300	1.5	40	1.5	60
Fe	238.204	1.5	0.2	1300	1.5	40	1.5	60
Cr	267.716	1.5	0.2	1300	1.5	40	1.5	60
Mn	257.61	1.5	0.2	1300	1.5	40	1.5	60
Cu	327.393	1.5	0.2	1300	1.5	40	1.5	60
Ni	327.393	1.5	0.2	1300	1.5	40	1.5	60

3.3.4 การศึกษาเพื่อจำแนกรูปฟอร์มของสารหนูในตะกอนดินด้วยเทคนิค X-ray Absorption Spectroscopy (XAS)

การศึกษาเพื่อจำแนกสปีชีส์หรือรูปแบบทางเคมีของสารหนูในตะกอนดิน ผู้วิจัยได้ประยุกต์ใช้เทคนิคสเปกโทรสโกปีการดูดกลืนรังสีเอกซ์ หรือ X-ray Absorption Spectroscopy (XAS) โดยมุ่งเน้นการวิเคราะห์ในช่วงโครงสร้างใกล้เคียงขอบการดูดกลืนรังสีเอกซ์ (X-ray Absorption Near Edge Structure: XANES) เพื่อระบุสถานะออกซิเดชันและชนิดของสารประกอบสารหนูในระดับโมเลกุล เทคนิคดังกล่าวอาศัยแหล่งกำเนิดแสงซินโครตรอนในย่านรังสีเอกซ์พลังงานสูง (Hard X-rays) ซึ่งสามารถปรับค่าพลังงานให้ครอบคลุมขอบการดูดกลืนชั้นเค (K-edge) ของธาตุสารหนูที่พลังงานประมาณ 11,867 eV โดยมีขั้นตอนการดำเนินงานสรุปได้ตามแผนภาพที่ 3.10 และรายละเอียดดังต่อไปนี้



รูปที่ 3.10 แผนภาพ (Flow chart) ขั้นตอนการดำเนินงานวิจัยเพื่อจำแนกรูปฟอร์มของสารหนูในตะกอนดินด้วยเทคนิค X-ray Absorption Spectroscopy (XAS)

1) เตรียมสารมาตรฐานสำหรับการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค X-ray Absorption Spectroscopy (XAS)

เตรียมสารมาตรฐาน (Reference Standards) เพื่อใช้เป็นฐานข้อมูลในการเปรียบเทียบสเปกตรัมจำนวน 9 ตัวอย่าง โดยแบ่งออกเป็น 3 กลุ่มหลักประกอบด้วย 1) กลุ่มสารประกอบบริสุทธิ์ จำนวน 2 ชนิด ได้แก่ โซเดียมอาร์เซไนต์ (NaAsO_2) และโซเดียมอาร์เซเนต (Na_2HAsO_4) 2) กลุ่มแร่ธาตุตามธรรมชาติ จำนวน 4 ชนิด ได้แก่ อาร์เซโนไพไรต์ (Arsenopyrite, FeAsS), นิกเกิลไลน์ (Nickeline, NiAs), สคัตเทอร์รูไดต์ (Skutterudite, CoAs_3), เรียลการ์ (Realgar, AsS) & ออร์พิเมนต์ (Orpiment, As_2S_3) และ 3) กลุ่มสารมาตรฐานสังเคราะห์ จำนวน 3 ชนิด ได้แก่ As^{5+} -Goethite, As^{5+} -Lepidocrocite และ As^{5+} -Gibbsite โดยมีรายละเอียดและสารเคมีที่ใช้ดังนี้

(1) สารเคมีที่ใช้: งานวิจัยนี้ใช้สารเคมีเกรดวิเคราะห์ ได้แก่

สารเคมี	สูตรเคมี
Sodium arsenite	NaAsO_2
sodium arsenate	$\text{Na}_3\text{AsO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$
Ferric nitrate	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$
Ferrous chloride	FeCl_2
Ferric chloride	FeCl_3
Aluminium chloride	AlCl_3
Sulfuric Acid	H_2SO_4
Nitric Acid	HNO_3
Sodium hydroxide	NaOH
Hydrochloric acid	HCl

(2) การสังเคราะห์ตะกอน As^{5+} -Goethite, As^{5+} -Lepidocrocite และ As^{5+} -Gibbsite

สำหรับการสังเคราะห์แร่เหล็กและอะลูมิเนียมออกไซด์ในกลุ่มที่ 3 ผู้วิจัยได้ดำเนินการตามวิธีการของ Manning (2005) โดยการสังเคราะห์เกอไทต์ (α -FeOOH) อาศัยปฏิบัติการปรับค่า pH ของสารละลาย $Fe(NO_3)_3$ ด้วย NaOH จนถึงระดับ 11 และบ่มตะกอนที่อุณหภูมิห้อง ก่อนนำไปอบที่ 90 องศาเซลเซียส ในขณะที่เลพิโดโครไซต์ (γ -FeOOH) สังเคราะห์จากสารละลาย $FeCl_2$ ภายใต้การควบคุมสภาวะที่เป็นต่างและผ่านกระบวนการออกซิเดชันอย่างรวดเร็ว ส่วนการสังเคราะห์กิบไซต์ (γ -Al(OH) $_3$) สังเคราะห์จากสารละลาย $AlCl_3$ ผ่านกระบวนการไดอะไลซิส (Dialysis) เป็นเวลา 36 วันเพื่อให้ได้โครงสร้างผลึกที่สมบูรณ์ หลังจากนั้นจึงนำแร่ที่สังเคราะห์ได้มาทำปฏิกิริยากับสารละลายอาร์เซเนต (As^{5+}) ความเข้มข้น 0.133 มิลลิโมล เพื่อจำลองสภาวะการดูดซับสารหนูบนพื้นผิวแร่ในธรรมชาติ

2) การวิเคราะห์สเปกตรัมของการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์ X-ray Absorption Near Edge Structure (XANES)

การตรวจวัดสเปกตรัม XANES ดำเนินการ ณ ระบบลำเลียงแสงที่ 8 (Beamline 8) สถาบันวิจัยแสงซินโครตรอน (องค์การมหาชน) โดยใช้ผลึกเดี่ยว Ge(220) ในการคัดเลือกพลังงานรังสีเอ็กซ์เพื่อให้ครอบคลุมขอบการดูดกลืนชั้นเค (K-edge) ของธาตุสารหนู สำหรับการเตรียมตัวอย่างเพื่อเข้าวัด ผู้วิจัยนำตะกอนดินที่ผ่านการบดละเอียดเกลี่ยลงบนเทปโพลีไอมิด (Kapton-tape) ให้มีความสม่ำเสมอและบางเพียงพอต่อการส่องผ่านของรังสี เนื่องจากปริมาณสารหนูในตัวอย่างมีระดับความเข้มข้นต่ำ (น้อยกว่าร้อยละ 5 โดยน้ำหนัก) ผู้วิจัยจึงเลือกใช้โหมดการตรวจวัดแบบเรืองแสง (Fluorescence mode) เพื่อให้ได้สัญญาณที่มีคุณภาพสูงสุด

3) การวิเคราะห์ข้อมูลเชิงปริมาณด้วยเทคนิค Linear Combination Fitting (LCF) สำหรับสเปกตรัม XANES

การวิเคราะห์ข้อมูลสเปกตรัม X-ray Absorption Near Edge Structure (XANES) เชิงปริมาณ นิยมใช้วิธีการทำ Linear Combination Fitting (LCF) ซึ่งเป็นกระบวนการจำลองสเปกตรัมของตัวอย่างที่ไม่ทราบชนิด (Unknown sample) โดยอาศัยการรวมกันเชิงเส้นของสเปกตรัมจากสารมาตรฐาน (Standards) ที่ทราบโครงสร้างและองค์ประกอบทางเคมี ซึ่งคาดว่าจะเป็สนปีชีส์ที่มีอยู่ในตัวอย่งนั้น โดยหลักการพื้นฐานของการทำ LCF จะอาศัยคุณสมบัติการบวกกัน (Additive nature) ของค่าการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์รวม ซึ่งเกิดจากผลรวมของการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์จากสปีชีส์ทางเคมีแต่ละชนิดที่เป็นองค์ประกอบในตัวอย่าง โปรแกรมวิเคราะห์ข้อมูล XAS ได้แก่ โปรแกรม Athena (Ravel and Newville, 2005) โดยจะทำการคำนวณหาสัดส่วนที่เหมาะสมที่สุดผ่านวิธีกำลังสองน้อยที่สุด (Least-squares fitting) ตามสมการคณิตศาสตร์ดังนี้

$$Model = \sum f_i STD_i$$

เมื่อ Model = สเปกตรัมจำลองที่ได้จากการปัดเข้ากับสเปกตรัมของตัวอย่าง ในช่วงพลังงานที่กำหนด

f_i = สัดส่วนหรือตัวคูณน้ำหนัก (Scaling factors) ของสเปกตรัม สารมาตรฐานแต่ละชนิดซึ่งสะท้อนถึงปริมาณของสปีชีส์นั้นใน ตัวอย่าง

STD_i = สเปกตรัมของสารมาตรฐาน (Standard spectra) ชนิดที่ i ที่ นำมาใช้เป็นองค์ประกอบในแบบจำลอง

การประเมินความสอดคล้องของแบบจำลอง (Goodness-of-Fit) ความแม่นยำของการทำ Linear Combination Fitting (LCF) ใช้พารามิเตอร์ทางสถิติประเมินคุณภาพของแบบจำลอง โดยพารามิเตอร์ที่สำคัญ คือ ค่าอาร์แฟกเตอร์ (R-factor) ซึ่งเป็นค่าที่บ่งบอกถึงความคลาดเคลื่อนกำลังสองเฉลี่ย (Mean square misfit) ระหว่างข้อมูลสเปกตรัมที่วัดได้กับแบบจำลอง โดยมีสมการการคำนวณดังนี้

$$R\text{-factor} = \frac{\sum (data_i - fit_i)^2}{\sum data_i^2}$$

โดยมีเกณฑ์การพิจารณาดังนี้

(1) ค่า R-factor ที่เข้าใกล้ 0 แสดงว่าแบบจำลองมีความแม่นยำสูงและสอดคล้องกับข้อมูลจริงมาก

(2) เกณฑ์ในงานด้านสิ่งแวดล้อม สำหรับตัวอย่างที่มีความซับซ้อนสูง (Environmental Samples) ค่า R-factor ที่อยู่ในช่วง 0.01 ถึง 0.05 ถือเป็นระดับที่ยอมรับได้ในทางสถิติ (Kelly et al., 2008)

3.3.5 วิเคราะห์ผลการศึกษา

การประมวลผลและวิเคราะห์ข้อมูลจากการทดลอง ผู้วิจัยได้กำหนดแนวทางการดำเนินงานออกเป็น 2 ส่วนหลักเพื่อให้ครอบคลุมวัตถุประสงค์การศึกษาทั้งในด้านการกระจายตัวเชิงพื้นที่และกลไกการเปลี่ยนรูปทางเคมีในระดับโมเลกุล ดังนี้

1) การวิเคราะห์ความสัมพันธ์ทางสถิติ

การวิเคราะห์ความสัมพันธ์ทางสถิติ ผู้วิจัยมุ่งเน้นการอธิบายปัจจัยที่มีผลต่อรูปแบบการกระจายตัวของสารหนูตามระดับความลึกและระยะทางจากแหล่งกำเนิด โดยใช้โปรแกรม Origin เป็นเครื่องมือหลักในการประมวลผลข้อมูล การวิเคราะห์จะใช้เทคนิคการวิเคราะห์สหสัมพันธ์ หรือ Correlation Analysis เพื่อประเมินระดับความสัมพันธ์เชิงเส้นระหว่างตัวแปรสำคัญ ประกอบด้วย ปริมาณสารหนูรวม รูปแบบของสปีชีส์สารหนู องค์ประกอบทางธาตุเคมีร่วม และระดับ

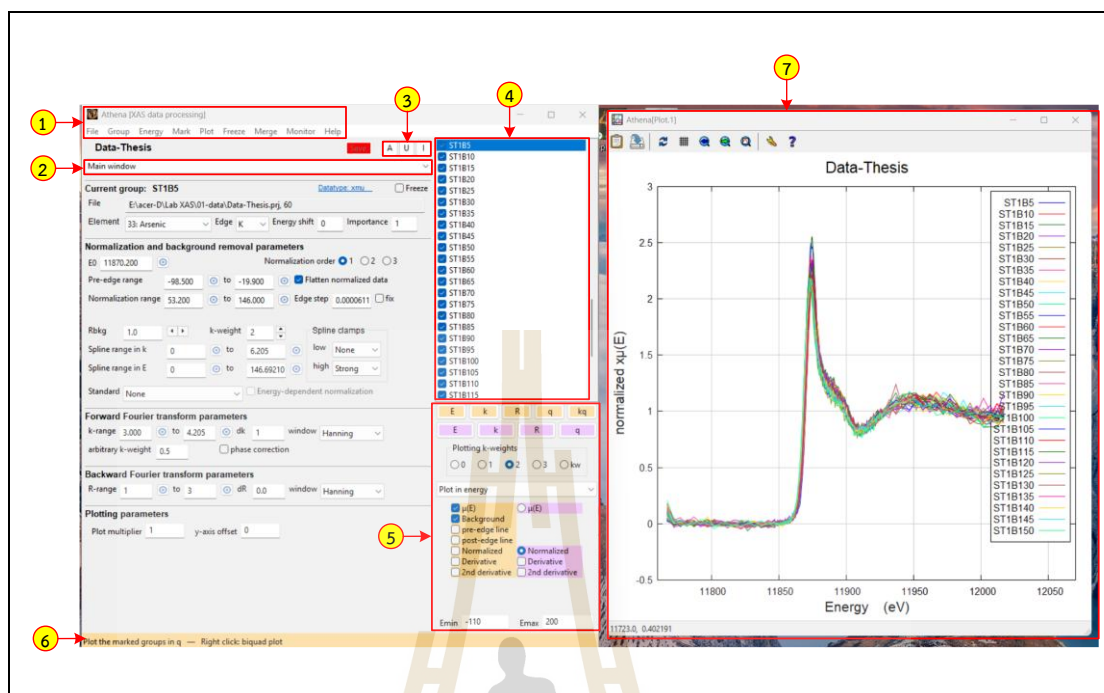
ความลึกของชั้นตะกอนดิน ข้อมูลที่ได้จะถูกนำไปใช้อธิบายผลเพื่อระบุปัจจัยทางธรณีเคมีและกระบวนการทางธรรมชาติที่ควบคุมพฤติกรรมของการสะสมตัวและการเคลื่อนที่ของสารหนูในพื้นที่ศึกษาอย่างเป็นระบบ

2) การวิเคราะห์สเปกตรัมการดูดกลืนรังสีเอกซ์ หรือ X-ray Absorption Spectroscopy Analysis

การวิเคราะห์สเปกตรัมการดูดกลืนรังสีเอกซ์มีวัตถุประสงค์หลักเพื่อจำแนกรูปแบบทางเคมีและสปีชีส์ของสารหนูในระดับโมเลกุล โดยมุ่งเน้นการประมวลผลสเปกตรัมในช่วงใกล้ขอบพลังงาน (X-ray Absorption Near Edge Structure: XANES) ผ่านโปรแกรม Athena ซึ่งเป็นส่วนหนึ่งของชุดซอฟต์แวร์ Demeter (Version 0.9.26) พัฒนาโดย Bruce Ravel (ลิขสิทธิ์ GNU General Public License) ขั้นตอนสำคัญเริ่มจากการปรับเทียบค่าพลังงาน (Energy Calibration) เพื่อให้ข้อมูลมีความถูกต้องแม่นยำสูงสุด โดยใช้สารหนูบริสุทธิ์ (Elemental Arsenic Powder) ที่มีเลขออกซิเดชันเท่ากับศูนย์เป็นสารอ้างอิงหลัก ผู้วิจัยกำหนดตำแหน่งพลังงานที่จุดกึ่งกลางของขอบการดูดกลืน หรือพิจารณาจากค่าอนุพันธ์อันดับหนึ่ง (First Derivative) ของสเปกตรัมสารอ้างอิงให้ตรงกับค่ามาตรฐานที่ 11,867 eV เพื่อขจัดความคลาดเคลื่อนของพลังงานที่อาจเกิดขึ้นจากอุปกรณ์คัดเลือกพลังงานรังสีเอกซ์ (Monochromator) ในระหว่างการตรวจวัด

หลังจากเสร็จสิ้นการปรับเทียบพลังงานจึงดำเนินการจัดทำสเปกตรัมมาตรฐาน หรือ Data Normalization ด้วยการหักลบสัญญาณพื้นหลังก่อนขอบการดูดกลืนด้วยสมการเส้นตรง และปรับระดับความเข้มของสัญญาณหลังขอบการดูดกลืนด้วยสมการพหุนาม เพื่อให้สเปกตรัมของตัวอย่างตะกอนดินและสารมาตรฐานอ้างอิงอยู่ในฐานเดียวกันสำหรับการเปรียบเทียบเชิงปริมาณ ในขั้นตอนสุดท้ายผู้วิจัยใช้เทคนิค Linear Combination Fitting หรือ LCF เพื่อจำลองสัดส่วนองค์ประกอบของสปีชีส์สารหนูรูปแบบต่างๆ ที่ปรากฏในตะกอนดิน โดยนำสเปกตรัมของสารมาตรฐานอ้างอิงที่คัดเลือกไว้มาประมวลผลร่วมกับสเปกตรัมของตัวอย่าง และพิจารณาความถูกต้องแม่นยำของแบบจำลองจากค่าความคลาดเคลื่อนรวมหรือ R-factor ที่มีค่าต่ำที่สุด ข้อมูลที่ได้จะช่วยระบุกลไกการเปลี่ยนรูปทางเคมีและการตรึงสารหนูโดยธรรมชาติในพื้นที่ชุ่มน้ำได้อย่างแม่นยำ ซึ่งเป็นข้อมูลสำคัญในการประเมินพฤติกรรมของสารหนูในทางวิศวกรรมสิ่งแวดล้อมต่อไป

รายละเอียดส่วนประกอบและขั้นตอนการประมวลผลพื้นฐานของโปรแกรม Athena ซึ่งอ้างอิงตามคู่มือ Athena User's Guide (Ravel & Newville, 2005) แสดงไว้ในรูปที่ 3.11



รูปที่ 3.11 ส่วนประกอบหลักของหน้าต่างโปรแกรม Athena สำหรับการประมวลผลข้อมูล

จากภาพหน้าต่างการทำงานของโปรแกรม Athena สามารถจำแนกฟังก์ชันการทำงานที่สำคัญออกเป็น 7 ส่วนหลัก ดังนี้

(1) หมายเลข 1: แถบเมนูคำสั่งหลัก (Main Menu Bar) อยู่บริเวณส่วนบนสุดของหน้าต่างโปรแกรม รวบรวมคำสั่งพื้นฐานในการจัดการโครงการ ประกอบด้วยเมนูสำคัญ ได้แก่ File, Group, Energy, Mark, Plot, Freeze, Merge, Monitor และ Help

(2) หมายเลข 2: เมนูเลือกโหมดการวิเคราะห์ (Analysis Mode Selector) เมนูแบบ Drop-down บริเวณมุมซ้ายบน ใช้สำหรับสลับโหมดการทำงานจากหน้าต่างหลัก (Main window) ไปสู่ฟังก์ชันการวิเคราะห์ขั้นสูง โดยเฉพาะโหมด Linear Combination Fitting (LCF) ที่ใช้ในการคำนวณสัดส่วนเชิงปริมาณของสปีชีส์สารหนู

(3) หมายเลข 3: ส่วนปุ่มเครื่องมือ Mark (Mark Buttons) แถบเครื่องมือ A, U, I อยู่ด้านบนของ Group List ใช้จัดการสถานะการเลือกชุดข้อมูลแบบกลุ่มเพื่อการพล็อตหรือประมวลผลพร้อมกัน

(4) หมายเลข 4: รายการข้อมูล (Group List) เป็นพื้นที่แสดงรายชื่อชุดข้อมูลสเปกตรัมที่นำเข้าสู่โปรแกรม โดยสามารถเลือกจัดการชุดข้อมูล (Mark) โดยการทำเครื่องหมายในช่องสี่เหลี่ยมด้านหน้า เพื่อสั่งให้โปรแกรมแสดงผลกราฟหรือประมวลผลข้อมูลหลายชุดพร้อมกัน (Multiple Data Processing)

(5) หมายเลข 5: ส่วนควบคุมการแสดงผลกราฟ (Plotting Controls) ชุดปุ่มคำสั่งด้านล่างสำหรับเลือกมิติการแสดงผลกราฟ (E, k, R, q) และเลือกรูปแบบเส้นกราฟที่ต้องการ

ตรวจสอบ เช่น กราฟข้อมูลดิบ, กราฟที่ผ่านการปรับบรรทัดฐานแล้ว หรือกราฟอนุพันธ์ (Derivative) เพื่อตรวจสอบความถูกต้องของตำแหน่งพลังงาน

(6) หมายเลข 6: ส่วนเงาสะท้อนและสถานะ (Echo Area) เป็นแถบด้านล่างสุดที่ใช้แสดงข้อความสถานะและข้อผิดพลาด (Error messages) ในการทำงาน

(7) หมายเลข 7: หน้าต่างแสดงผลกราฟ (Plot Window) พื้นที่แสดงผลกราฟแบบเรียลไทม์ (Real-time Visualization) จากภาพแสดงสเปกตรัม XANES ที่ผ่านการปรับบรรทัดฐานแล้ว (Normalized $\mu(E)$) ของแต่ละตัวอย่าง เพื่อเปรียบเทียบความแตกต่างของลักษณะขอบการดูดกลืนเบื้องต้น



บทที่ 4

ผลการศึกษา

ผลการศึกษาปริมาณสารสารหนูและองค์ประกอบทางเคมีของตะกอนดินและจำแนกรูป
ฟอร์มของสารหนูในธรรมชาติ โดยใช้รูปฟอร์มหลักในการอ้างอิงจำนวน 9 ตัวอย่าง โดยแบ่งออกเป็น
3 กลุ่มหลักประกอบด้วย 1) กลุ่มสารประกอบบริสุทธิ์ จำนวน 2 ชนิด ได้แก่ โซเดียมอาร์เซไนต์
(NaAsO_2) และโซเดียมอาร์เซเนต (Na_2HAsO_4) 2) กลุ่มแร่ธาตุตามธรรมชาติ จำนวน 4 ชนิด ได้แก่
อาร์เซโนไพไรต์ (Arsenopyrite, FeAsS), นิกเกไลน์ (Nickeline, NiAs), สคัตเทอร์รูไดต์
(Skutterudite, CoAs_3), เรียลการ์ (Realgar, AsS) & ออร์พิเมนต์ (Orpiment, As_2S_3) และ 3) กลุ่ม
สารมาตรฐานสังเคราะห์ จำนวน 3 ชนิด ได้แก่ As^{5+} -Goethite, As^{5+} -Lepidocrocite และ As^{5+} -
Gibbsite โดยใช้แสงซินโครตรอนเป็นเครื่องมือหลักในการทดลองเพื่อวิเคราะห์รูปฟอร์มของสารหนู
ผู้วิจัยเรียบเรียงเนื้อหาในบทนี้ตามลำดับขั้นตอนการทดลอง และแบ่งตามเทคนิควิธีการที่ใช้ในการ
วิเคราะห์ ได้แก่ องค์ประกอบทางเคมีในตะกอนดิน ปริมาณและการกระจายตัวของสารหนูในตะกอน
ดินตามระยะทางและความลึก และรูปฟอร์มของสารหนูในพื้นที่ชุ่มน้ำธรรมชาติลำห้วยภูเหล็ก โดยใช้
เทคนิคการวิเคราะห์ธาตุด้วยการเรืองแสงรังสีเอ็กซ์แบบ EDS (Energy Dispersive X-Ray
Fluorescence Spectrometer, ED-XRF) และเทคนิคการวิเคราะห์โครงสร้างการดูดกลืนพลังงาน
รังสีเอกซ์ใกล้ขอบพลังงานการดูดกลืน (x-ray absorption near edge structure : XANES) มี
รายละเอียดผลการศึกษาดังต่อไปนี้

4.1 ลักษณะทางกายภาพและองค์ประกอบทางเคมีในตะกอนดิน

สภาพธรณีวิทยาและลักษณะภูมิประเทศของพื้นที่ศึกษา พื้นที่ศึกษามีบริเวณลำห้วยภูเหล็ก
และบริเวณโดยรอบ มีลักษณะภูมิประเทศเป็นที่ราบสลับกับเนินเขา โดยมีความสูงของพื้นที่อยู่
ระหว่าง 260–420 เมตรจากระดับน้ำทะเลปานกลาง (รทก.) (กรมอุตสาหกรรมพื้นฐานและการ
เหมืองแร่, 2549) ลักษณะทางธรณีวิทยาที่พบส่วนใหญ่อยู่ในหมวดหินผาเตือ (Phadua Formation)
กลุ่มหินสระบุรี (Saraburi Group) ซึ่งเป็นหินตะกอนที่ประกอบด้วย หินทรายแป้ง (Siltstone)
หินดินดาน (Shale) หินทราย (Sandstone) และหินปูน (Limestone) (กรมทรัพยากรธรณี, 2555)
การผุพังของหินต้นกำเนิดเหล่านี้ส่งผลโดยตรงต่อลักษณะเนื้อตะกอนดินในพื้นที่ซึ่งส่วนใหญ่เป็นดิน
เนื้อละเอียด

ในส่วนของคุณลักษณะทางอุทกวิทยา พื้นที่ศึกษามีทางน้ำสายสั้นๆ ไหลจากหุบเขาในทิศ
ตะวันตกเฉียงใต้ไปทางทิศตะวันออกเฉียงเหนือลงสู่ทางน้ำหลัก โดยมีทิศทางการไหลลงสู่คลองน้ำห้วย
ทั้งนี้ ทางน้ำที่พาดผ่านบริเวณพื้นที่ส่วนใหญ่จะมีลักษณะเป็นลำน้ำตามฤดูกาล (Intermittent

stream) กล่าวคือจะมีน้ำไหลเฉพาะในฤดูฝน โดยแบ่งเป็น 2 ช่วง ได้แก่ ช่วงแรกจากอิทธิพลของลมมรสุมตะวันตกเฉียงใต้ (ปลายเดือนเมษายนถึงเดือนกรกฎาคม) และช่วงที่สองจากอิทธิพลของพายุดีเปรสชันในทะเลจีนใต้ (เดือนสิงหาคมถึงปลายตุลาคม) (สำนักงานนโยบายและแผนทรัพยากรธรรมชาติและสิ่งแวดล้อม, 2556) ลักษณะการไหลเวียนของน้ำที่มีการเปลี่ยนแปลงตามฤดูกาลนี้ ส่งผลต่อระดับน้ำใต้ดินและกระบวนการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน-รีดักชันในชั้นตะกอนดินอย่างมีนัยสำคัญ

4.1.1 ลักษณะชั้นตะกอนดินและสัณฐานวิทยา (Sediment Stratigraphy and Morphology)

จากการสำรวจและเก็บตัวอย่างตะกอนดินแบบแท่ง (Core sampling) ที่ระดับความลึก 0-150 เซนติเมตร ในจุดเก็บตัวอย่างทั้ง 4 แห่ง ได้แก่ จุดอ้างอิง (ST0) จุดต้นน้ำ (ST1) จุดกลางน้ำ (ST2) และจุดปลายน้ำ (ST3) โดยได้ทำการจำแนกลักษณะชั้นดิน (Soil Boring Log) พิจารณาจากสี และเนื้อดิน (Texture) ผลการศึกษาแสดงดังภาคผนวก ก มีรายละเอียดดังนี้

ลักษณะของชั้นดินจุดอ้างอิง (ST0) พบว่า มีความแตกต่างจากจุดอื่นในพื้นที่ศึกษาอย่างชัดเจน โดยที่ระดับความลึก 0-30 เซนติเมตร ชั้นดินมีความแข็ง ลักษณะเป็นดินร่วนเม็ดละเอียดสีน้ำตาลอ่อน พบเศษกรวดขนาดเล็กและรากพืชปะปนเล็กน้อย เมื่อความลึกเพิ่มขึ้นในช่วง 40-90 เซนติเมตร ดินยังคงสภาพความแข็งและเป็นดินร่วนเม็ดละเอียดสีน้ำตาล อย่างไรก็ตาม ที่ระดับความลึก 100-150 เซนติเมตร สภาพดินเริ่มมีความร่วนซุยมากขึ้นพร้อมกับความชื้นที่สูงขึ้น โดยเปลี่ยนสภาพเป็นดินร่วนปนดินเหนียวและมีสีเข้มขึ้นเป็นสีน้ำตาลเข้ม

สำหรับจุดต้นน้ำ (ST1) ลักษณะตะกอนดินเริ่มแสดงถึงอิทธิพลของความชื้นและการทับถมของอินทรีย์วัตถุ โดยที่ระดับความลึก 0-40 เซนติเมตร ดินมีลักษณะเป็นดินโคลนเนื้อละเอียดสีน้ำตาลอ่อน พบเศษพืชทับถมอยู่เป็นจำนวนมาก ในช่วงความลึก 50-80 เซนติเมตร เนื้อดินเริ่มเปลี่ยนเป็นดินเหนียวเนื้อละเอียดที่มีความอมน้ำ ดินเริ่มเปลี่ยนโทนสีเป็นสีน้ำตาลปนน้ำตาลเข้ม และเมื่อลึกลงไปที่ระดับ 90-150 เซนติเมตร ชั้นดินมีความแน่นทึบและอมน้ำมาก เนื้อดินมีความละเอียดเหนียว โดยสีของดินเปลี่ยนเป็นสีน้ำตาลเข้มจนถึงปนดำ ซึ่งบ่งชี้ถึงสภาวะที่มีความชื้นสูงและการสะสมตัวของอินทรีย์วัตถุในชั้นดินลึก

ในบริเวณจุดกลางน้ำ (ST2) พบลักษณะการเปลี่ยนแปลงที่ชัดเจนตามระดับความลึก โดยที่ผิวหน้าดิน (0-30 เซนติเมตร) เป็นดินโคลนเนื้อละเอียดสีน้ำตาลอ่อนปนน้ำตาลคล้ำ มีรากพืชและเศษพืชทับถมอยู่ แต่เมื่อเข้าสู่ระดับความลึก 40-80 เซนติเมตร ชั้นดินเปลี่ยนสภาพเป็นดินเหนียวเนื้อละเอียดแน่นที่มีความชื้นเล็กน้อย สีดินเปลี่ยนเป็นสีน้ำตาลเข้ม และที่ระดับความลึก 90-150 เซนติเมตร เนื้อดินยังคงมีความเหนียวละเอียด แต่สีของดินเปลี่ยนเป็นสีน้ำตาลเข้มจัดและค่อนข้างดำคล้ำ ซึ่งแสดงถึงสภาพแวดล้อมที่ขาดออกซิเจนหรือมีการสะสมของอินทรีย์วัตถุสูง

สุดท้ายที่จุดปลายน้ำ (ST3) พบลักษณะคล้ายคลึงกับจุดกลางน้ำ โดยที่ระดับความลึก 0-50 เซนติเมตร เป็นดินโคลนเนื้อละเอียดสีน้ำตาลอ่อน อมน้ำเล็กน้อย พบรากพืชและเศษพืชทับถมต่อมาในช่วงความลึก 60-110 เซนติเมตร เนื้อดินมีความละเอียดแน่นปนความเหนียว สีดินเข้มขึ้น

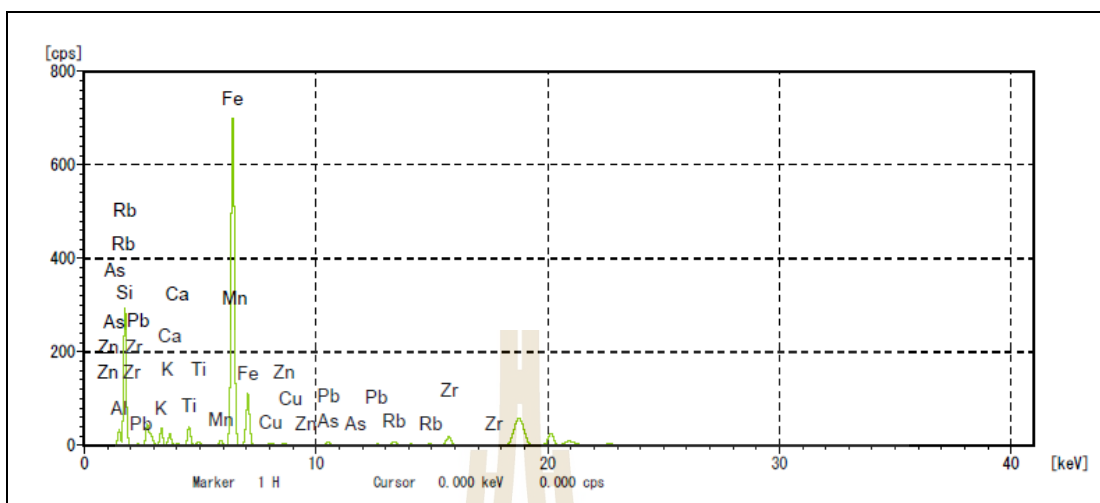
เป็นสีน้ำตาลเข้มและค่อนข้างคล้ำ และที่ระดับความลึก 120-150 เซนติเมตร พบว่าชั้นดินมีความอ้วน น้ำสูงมาก เนื้อดินละเอียดเหนียว และมีสีน้ำตาลเข้มค่อนข้างดำคล้ำเช่นเดียวกับจุดอื่นๆ ในพื้นที่ศึกษา

จากลักษณะสัณฐานวิทยาของตะกอนดินดังกล่าว สามารถวิเคราะห์กับกระบวนการทางธรณีเคมีได้ว่า ลักษณะเนื้อดินที่มีความละเอียดสูง (Fine-grained texture) และมีความเหนียว (Clayey consistency) โดยเฉพาะในจุด ST2 และ ST3 มีความสำคัญต่อศักยภาพในการกักเก็บโลหะหนัก เนื่องจากอนุภาคดินเหนียวและตะกอนขนาดเล็กมีพื้นที่ผิวจำเพาะสูงและมีประจุลบที่ผิวหน้า ซึ่งเอื้อต่อการดูดซับสารหนูและไอออนโลหะต่างๆ ได้ดีกว่าดินเนื้อหยาบ (Zhang et al., 2022; Medyńska-Juraszek et al., 2022) นอกจากนี้ การเปลี่ยนแปลงของสีดินจากสีน้ำตาลอ่อนในชั้นบนไปสู่สีน้ำตาลเข้มหรือสีดำคล้ำในชั้นดินลึก ยังเป็นดัชนีชี้วัดการเปลี่ยนแปลงของสภาวะออกซิเดชัน-รีดักชัน (Redox potential) ในแนวตั้ง โดยสีน้ำตาลในชั้นบนบ่งชี้ถึงสภาวะที่มีออกซิเจน (Oxidizing condition) ซึ่งมักพบการสะสมตัวของแร่เหล็กออกไซด์ที่ทำหน้าที่เป็นตัวดูดซับสารหนูให้อยู่ในรูปที่เสถียร (Yang et al., 2022; Polizzotto et al., 2024) ในขณะที่สีดำคล้ำในชั้นลึกสะท้อนถึงสภาวะรีดิวซ์ (Reducing condition) อันเนื่องมาจากการทับถมของอินทรีย์วัตถุและการขังตัวของน้ำ ซึ่งสภาวะดังกล่าวส่งผลให้เกิดการละลายของเหล็กออกไซด์และปลดปล่อยสารหนูอาร์เซนไนต์ (As^{3+}) ออกมาสู่สารละลายในดินได้มากขึ้น (Chung & Lee, 2023; Wang et al., 2022)

4.1.2 องค์ประกอบทางเคมีในตะกอนดิน

ผลการศึกษาและองค์ประกอบธาตุของตะกอนดินในพื้นที่ชุ่มน้ำธรรมชาติ โดยใช้เทคนิคการวิเคราะห์ธาตุด้วยการเรืองแสงรังสีเอกซ์แบบ EDS (Energy Dispersive X-Ray Fluorescence Spectrometer, ED-XRF) พบว่า ตะกอนดินในพื้นที่ลำห้วยภูเหล็ก ประกอบด้วย อะลูมิเนียม (Al), ซิลิคอน (Si), และเหล็ก (Fe) โดยมีธาตุรองและธาตุร่องรอย ได้แก่ กำมะถัน (S), โพแทสเซียม (K), แคลเซียม (Ca), ไทเทเนียม (Ti), แมงกานีส (Mn), นิกเกิล (Ni), รูบิเดียม (Rb), เซอร์โคเนียม (Zr) และสารหนู (As) ดังภาคผนวก ข ในเชิงแร่วิทยา ข้อมูลองค์ประกอบธาตุบ่งชี้ว่า ตะกอนดินประกอบไปด้วยแร่ควอตซ์ (SiO_2) สารประกอบอะลูมิเนียมออกไซด์ (Al_2O_3) และแร่เหล็กออกไซด์ เช่น ฮีมาไทต์ (Fe_2O_3) ดังแสดงในรูปที่ 4.1

จากผลการศึกษา พบว่า สอดคล้องกับงานวิจัยของ Tathong et al. (2019) ที่พบว่า ตะกอนดินที่พบในพื้นที่ชุ่มน้ำลำห้วยภูเหล็กมีลักษณะเป็นดินลูกรัง (Laterite soil) หรือดินเหนียวสีแดง (red clay) ซึ่งมีคุณสมบัติทางเคมีที่โดดเด่นเนื่องจากมีปริมาณเหล็กและอะลูมิเนียมสูง โดยองค์ประกอบทางเคมีในตะกอนดินที่ลำห้วยภูเหล็ก ประกอบด้วย Al, Si, K, Ca, Ti, Mn, Fe, Mg, S, และ As ซึ่งองค์ประกอบเหล่านี้โดยเฉพาะ Fe และ Al มีบทบาทสำคัญต่อความสามารถในการดูดซับสารหนูในตะกอนดิน



รูปที่ 4.1 องค์ประกอบทางเคมีของตะกอนดินในพื้นที่ชุ่มน้ำธรรมชาติ: ตัวอย่างตะกอนดิน ST2B-5

4.2 ปริมาณและการกระจายตัวของสารหนูทั้งหมด อาร์เซไนต์ และอาร์เซเนต

4.2.1 ผลการตรวจวัดสารหนูในพื้นที่ศึกษา

ผลการศึกษาปริมาณสารหนูทั้งหมด (Total Arsenic) รวมถึงปริมาณอาร์เซไนต์ (Arsenite, As^{3+}) และอาร์เซเนต (Arsenate, As^{5+}) โดยการย่อยและตามด้วยการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง ICP-OES (Perkin Elmer, Optima 8000, U.S.A.) (APHA, 1998) ในตัวอย่างตะกอนดินจากจุดเก็บตัวอย่างทั้ง 4 แห่ง (ST0, ST1, ST2, ST3) โดยจำแนกตามแนวเก็บตัวอย่างขวางลำน้ำ (Transect A, B และ C) จำนวนรวมทั้งสิ้น 360 ตัวอย่าง ผลการศึกษาแสดงในตารางที่ 4.1 มีรายละเอียดดังนี้

จุดอ้างอิง (ST0: Reference) เป็นจุดที่ตั้งอยู่ห่างจากกิจกรรมการทำเหมืองมากที่สุด เพื่อใช้เป็นตัวแทนของค่าพื้นหลังตามธรรมชาติ (Background level) จากการสำรวจในแนวขวางลำน้ำ พบว่า ปริมาณการสะสมตัวของสารหนูอยู่ในระดับที่ต่ำมากอย่างชัดเจนเมื่อเทียบกับจุดอื่นๆ โดยมีค่าเฉลี่ยของปริมาณสารหนูทั้งหมดในช่วง 1.48–33.87 มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม โดยพบค่าสูงสุดที่แนว Transect B (สูงสุด 114.70 มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม และค่าเฉลี่ย 33.87 มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม) ในขณะที่แนว Transect C พบปริมาณการสะสมตัวต่ำที่สุดในพื้นที่ศึกษา (สูงสุด 26.97 มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม และค่าเฉลี่ย 1.48 มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม) สำหรับรูปแบบทางเคมี พบว่า ที่แนว Transect B สารหนูส่วนใหญ่อยู่ในรูปของอาร์เซเนต (As^{5+}) โดยมีค่าเฉลี่ย 23.20 มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม ซึ่งสูงกว่าอาร์เซไนต์ (As^{3+}) ที่มีค่าเฉลี่ย 10.67 มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม ประมาณ 2 เท่า เช่นเดียวกับแนว Transect C ที่พบสัดส่วนอาร์เซเนต (As^{5+}) สูงกว่าอาร์เซไนต์ (As^{3+}) ผลการศึกษานี้แสดงให้เห็นว่าในสภาวะธรรมชาติที่ไม่มีอิทธิพลจากการทำเหมืองแร่เข้ามาเกี่ยวข้อง สารหนูในตะกอนดินจะสะสมตัวอยู่ในปริมาณต่ำและมักอยู่ในรูปฟอร์มที่คงตัวกว่า

จุดต้นน้ำ (ST1: 0 เมตร) จากการสำรวจในแนวขวางลำน้ำ พบว่า มีการสะสมตัวของสารหนูในระดับสูงและมีการกระจายตัวที่ค่อนข้างสม่ำเสมอในทุกแนวเก็บตัวอย่าง (A, B, C) โดยพบปริมาณสารหนูทั้งหมดเฉลี่ยอยู่ในช่วง 306.11-367.59 มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม (สูงสุดที่แนว Transect C) สำหรับรูปแบบทางเคมี พบว่า สารหนูส่วนใหญ่รูปของอาร์เซเนต (As^{5+}) ในทุกแนวเก็บตัวอย่าง โดยมีค่าเฉลี่ยอยู่ที่ 211.74-240.71 มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม ซึ่งสูงกว่าปริมาณอาร์เซไนต์ (As^{3+}) ประมาณ 2-3 เท่า (ค่าเฉลี่ย As^{3+} อยู่ที่ 78.19-115.13 มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม) ผลการศึกษานี้บ่งชี้ว่าสภาพแวดล้อมในตะกอนดินบริเวณต้นน้ำมีสถานะเป็นออกซิไดซ์ (Oxidizing condition) อย่างชัดเจน

จุดกลางน้ำ (ST2: 290 เมตร) จากการสำรวจในแนวขวางลำน้ำ พบความแปรปรวนของการสะสมตัวสูงที่สุดเมื่อเทียบกับจุดอื่นๆ โดยมีความแตกต่างกันอย่างชัดเจนระหว่างฝั่งของลำน้ำ โดยปริมาณสารหนูทั้งหมดในแนว Transect A มีปริมาณสารหนูสะสมน้อยที่สุดในพื้นที่ศึกษา (เฉลี่ย 129.58 มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม) ในขณะที่แนว Transect C มีการสะสมตัวสูงถึง 357.09 มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม ซึ่งสอดคล้องกับลักษณะทางภูมิศาสตร์ดังปรากฏในรูปที่ 3.1 ที่ระบุว่าจุดเก็บตัวอย่าง C ตั้งอยู่บริเวณฝั่งซ้ายของพื้นที่ชุ่มน้ำ ซึ่งอยู่ติดกับพื้นที่ "เหมืองทองคำภูทับฟ้า" มากที่สุด ส่งผลให้ได้รับอิทธิพลจากการชะล้างตะกอนหน้าดินหรือน้ำระบายจากเหมืองโดยตรง ในขณะที่ แนว Transect A ซึ่งอยู่ฝั่งขวา (ติดกับเนินเขาและห่างไกลจากเหมือง) มีปริมาณการสะสมตัวต่ำที่สุด สำหรับรูปแบบทางเคมี จะเห็นว่าเริ่มพบการเปลี่ยนแปลงของสถานะแวดล้อม โดยเฉพาะที่ แนว Transect B ซึ่งตรวจพบปริมาณอาร์เซไนต์ (As^{3+}) เฉลี่ยสูงถึง 185.24 มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม (สูงกว่า As^{5+} ที่มีค่า 131.47 มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม) ซึ่งอาจเกิดจากการทับถมของตะกอนในร่องน้ำลึกทำให้เกิดสภาวะรีดิวซ์ หรือการได้รับสารหนูรูปทรานสิชันที่เคลื่อนที่มาจากฝั่ง Transect C

จุดปลายน้ำ (ST3: 640 เมตร) จากการสำรวจในแนวขวางลำน้ำ พบว่า เป็นบริเวณที่มีการสะสมตัวของสารหนูหนาแน่นและมีความเสี่ยงสูง โดยเฉพาะในแนวกลางลำน้ำและฝั่งซ้าย ปริมาณสารหนูทั้งหมดพบค่าเฉลี่ยสูงสุดในพื้นที่ศึกษาที่แนว Transect B เท่ากับ 420.35 มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม รองลงมา คือแนว Transect C (364.90 มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม) และต่ำสุดที่แนว Transect A (357.09 มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม) สำหรับรูปแบบทางเคมี พบว่า ที่แนว Transect B พบปริมาณอาร์เซไนต์ (As^{3+}) สูงถึง 299.85 มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม ซึ่งสูงกว่าอาร์เซเนต (As^{5+}) เกือบ 2.5 เท่า อย่างไรก็ตาม การศึกษานี้ทำการที่ระยะทางทั้งหมด 640 เมตร ข้อมูลดังกล่าวจึงอาจยังไม่สะท้อนถึงภาพรวมการแพร่กระจายของสารหนูตลอดทั้งระบบนิเวศลุ่มน้ำได้อย่างสมบูรณ์ ทั้งนี้ หากพิจารณาตามหลักชีวธรณีเคมี เมื่อระยะทางห่างจากแหล่งกำเนิดเพิ่มมากขึ้น ความเข้มข้นของสารหนูมักมีแนวโน้มลดลงอันเป็นผลมาจากการกระบวนการเจือจางตามธรรมชาติ (Natural dilution) และกระบวนการดูดซับร่วมกับแร่ธาตุในตะกอนดินตามลำน้ำ ดังนั้น บริเวณจุดปลายน้ำในการศึกษานี้จึงมีลักษณะทางนิเวศวิทยาเป็นเสมือนแหล่งพักตะกอนชั่วคราว ภายในขอบเขตพื้นที่สำรวจ มากกว่าที่จะเป็นแหล่งกักเก็บสุดท้าย ที่มีศักยภาพสูงที่สุดในการปลดปล่อยมลพิษเข้าสู่ระบบนิเวศลำน้ำ

ตารางที่ 4.1 ปริมาณสารหนูทั้งหมด อาร์เซนไนต์ (As^{3+}) และอาร์เซเนต (As^{5+}) ในตะกอนดิน (n=360)

ST0 (Ref.)	ST0A			ST0B			ST0C		
	Total	As^{3+}	As^{5+}	Total	As^{3+}	As^{5+}	Total	As^{3+}	As^{5+}
count		30			30			30	
Max (mg/kg)	31.98	17.40	14.58	114.70	45.97	68.73	26.97	11.02	15.95
Min (mg/kg)	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Avg.	11.76	6.43	5.60	33.87	10.67	23.20	1.48	0.48	1.01
SD (mg/kg)	10.40	5.74	4.96	32.25	10.99	22.43	5.07	2.08	3.02
ST1 (0 m)	ST1A			ST1B			ST1C		
	Total	As^{3+}	As^{5+}	Total	As^{3+}	As^{5+}	Total	As^{3+}	As^{5+}
count		30			30			30	
Max (mg/kg)	1,112	320.4	853.7	1,287	208.1	1,287	896.6	348.2	787.3
Min (mg/kg)	160.1	28.63	115.49	39.41	0	0	5.57	0	0
Avg.	326.87	115.13	211.74	306.11	78.19	240.71	367.59	93.65	223.25
SD (mg/kg)	180.12	79.31	130.68	293.41	56.45	313.48	211.15	82.24	195.44
ST2 (290 m)	ST2A			ST2B			ST2C		
	Total	As^{3+}	As^{5+}	Total	As^{3+}	As^{5+}	Total	As^{3+}	As^{5+}
count		30			30			30	
Max (mg/kg)	1,072	602	470	1,287	796.8	490.2	1,911	1,032	879
Min (mg/kg)	1.395	0	1.395	39.41	1.743	37.448	49.79	0	8.5
Avg.	129.58	61.05	68.53	316.71	185.24	131.47	357.09	175.59	181.50
SD (mg/kg)	214.00	123.58	90.86	304.70	199.30	115.30	367.93	216.32	162.36
ST3 (640 m)	ST3A			ST3B			ST3C		
	Total	As^{3+}	As^{5+}	Total	As^{3+}	As^{5+}	Total	As^{3+}	As^{5+}
count		30			30			30	
Max (mg/kg)	1,911	1032	879	1,088	841	456.5	1,080	544.6	586.5
Min (mg/kg)	49.79	0	8.5	117.7	6.471	2.2	0.398	0	0
Avg.	357.09	175.59	181.50	420.35	299.71	120.64	364.90	147.43	222.28
SD (mg/kg)	367.93	216.32	162.36	273.04	205.31	115.70	274.42	134.27	189.88

4.2.2 การเปรียบเทียบปริมาณสารหนูกับเกณฑ์มาตรฐานคุณภาพสิ่งแวดล้อม

ในการประเมินระดับความรุนแรงของการปนเปื้อนสารหนูในพื้นที่ศึกษา ได้ทำการเปรียบเทียบผลการวิเคราะห์ปริมาณสารหนูทั้งหมด (Total Arsenic) กับ มาตรฐานคุณภาพดินเพื่อการใช้ประโยชน์ที่อยู่อาศัยและเกษตรกรรม ตามประกาศคณะกรรมการสิ่งแวดล้อมแห่งชาติ ฉบับที่ 25 (พ.ศ. 2547) ซึ่งกำหนดค่ามาตรฐานไว้ไม่เกิน 3.9 มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม (กรมวิชาการเกษตร) จากการตรวจสอบข้อมูลใน ตารางที่ 4.1 พบว่า ปริมาณสารหนูทั้งหมดในตะกอนดินเฉลี่ยจากทุกจุดและทุกระดับความลึก มีค่าสูงกว่าเกณฑ์มาตรฐานคุณภาพดินอย่างมีนัยสำคัญ

จุดอ้างอิง (ST0) จากการเปรียบเทียบพบว่า บริเวณแนว Transect C เป็นเพียงจุดเดียวในพื้นที่ศึกษาที่มีปริมาณสารหนูเฉลี่ย (1.48 มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม) อยู่ในเกณฑ์มาตรฐานคุณภาพดิน อย่างไรก็ตาม ในแนว Transect A และ B กลับพบปริมาณสารหนูเฉลี่ยอยู่ที่ 11.76 และ 33.87 มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม ตามลำดับ ซึ่งสูงกว่าเกณฑ์มาตรฐานประมาณ 3–8 เท่า แม้จุดนี้จะอยู่ห่างจากกิจกรรมเหมืองแร่ แต่การที่ค่าเฉลี่ยในบางแนวสูงกว่ามาตรฐาน อาจสะท้อนถึงลักษณะทางธรณีวิทยาเฉพาะถิ่น (Geogenic source) หรือค่าพื้นหลังตามธรรมชาติที่สูงกว่าเกณฑ์ทั่วไปในพื้นที่

จุดต้นน้ำ (ST1) ผลการศึกษาในบริเวณต้นน้ำแสดงให้เห็นถึงสถานะการปนเปื้อนที่ครอบคลุมทั่วทั้งพื้นที่หน้าตัดลำน้ำ โดยค่าเฉลี่ยของปริมาณสารหนูทั้งหมดในแนวเก็บตัวอย่าง A, B และ C อยู่ในช่วง 306.11–367.59 มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม ซึ่งเมื่อพิจารณาเทียบกับเกณฑ์มาตรฐานคุณภาพดิน พบว่าระดับความเข้มข้นดังกล่าวจัดอยู่ในเกณฑ์ที่มีการปนเปื้อนสูงและเกินขีดจำกัดความปลอดภัยทางสิ่งแวดล้อม

จุดกลางน้ำ (ST2) ลักษณะการปนเปื้อนในบริเวณกลางน้ำมีความแตกต่างกันตามตำแหน่งในแนวขวางลำน้ำ แต่ทุกจุดยังคงมีค่าเกินมาตรฐาน โดยค่าเฉลี่ยต่ำสุดที่ตรวจพบในแนวฝั่งขวา (Transect A) อยู่ที่ 129.58 มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม ซึ่งยังคงเป็นค่าที่สูงกว่าเกณฑ์กำหนด ในขณะที่บริเวณฝั่งขวา (Transect C) และกลางลำน้ำ (Transect B) พบการสะสมตัวของสารหนูเพิ่มสูงขึ้นอย่างมาก โดยมีค่าเฉลี่ยสูงถึง 316.71–357.09 มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม สะท้อนให้เห็นถึงความรุนแรงของการปนเปื้อนที่เพิ่มขึ้นในบริเวณที่ได้รับอิทธิพลจากแหล่งกำเนิดมลพิษ

จุดปลายน้ำ (ST3) ผลการวิเคราะห์ในบริเวณปลายน้ำแสดงให้เห็นถึงการสะสมตัวของมลพิษในระดับวิกฤต โดยเฉพาะบริเวณกลางลำน้ำ (Transect B) ซึ่งตรวจพบค่าเฉลี่ยสูงสุดในพื้นที่ศึกษาที่ระดับ 420.35 มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม รองลงมาคือบริเวณฝั่งซ้าย (Transect C) ที่ระดับ 375.57 มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม และแม้แต่ในจุดที่มีการสะสมตัวน้อยที่สุดของจุดนี้ (Transect A) ก็ยังตรวจพบค่าเฉลี่ยที่ 158.82 มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม ซึ่งล้วนเป็นค่าความเข้มข้นที่เกินกว่ามาตรฐานคุณภาพดินที่กำหนดไว้สำหรับการใช้ประโยชน์ที่ดินทุกประเภท

ผลการเปรียบเทียบแสดงให้เห็นว่าตะกอนดินในลำห้วยภูเหล็กตลอดแนวพื้นที่ศึกษา ตั้งแต่ต้นน้ำจนถึงปลายน้ำ อยู่ในสถานะที่มีการปนเปื้อนสารหนูเกินค่ามาตรฐานคุณภาพสิ่งแวดล้อมอย่างมีนัยสำคัญ ซึ่งบ่งชี้ถึงความเสี่ยงต่อระบบนิเวศและสุขภาพอนามัย หากมีการนำตะกอนดินหรือ

น้ำจากแหล่งนี้ไปใช้ประโยชน์โดยไม่มีการบำบัดฟื้นฟู

4.2.3 การเปรียบเทียบปริมาณสารหนูกับค่าภูมิหลังตามธรรมชาติ (Natural Background Levels)

เพื่อให้ทราบถึงระดับความรุนแรงของการปนเปื้อนที่เกิดจากกิจกรรมของมนุษย์หรือแหล่งแร่เทียบกับสภาวะปกติ จึงได้นำผลการวิเคราะห์ปริมาณสารหนูทั้งหมด (Total Arsenic) ในตะกอนดินมาเปรียบเทียบกับ ค่าความเข้มข้นพื้นฐานตามธรรมชาติของสารหนูในดิน (Natural Background Levels) ซึ่งอ้างอิงค่าที่ 30.0 มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม (ที่ระดับเปอร์เซ็นต์ไทล์ที่ 95) ตามเกณฑ์ของกรมวิชาการเกษตรและงานวิจัยที่เกี่ยวข้องในพื้นที่ (กรมพัฒนาที่ดิน, 2558) พบประเด็นสำคัญคือ ปริมาณสารหนูเฉลี่ยที่จุดอ้างอิง (ST0) ของพื้นที่ศึกษา (1.48–33.87 มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม) มีค่าใกล้เคียงกับค่าพื้นฐานตามธรรมชาติของประเทศ ซึ่งสะท้อนให้เห็นว่าในสภาวะที่ปราศจากการรบกวนจากกิจกรรมเหมืองแร่ ระดับของสารหนูจะมีความเข้มข้นอยู่ในเกณฑ์ปกติทางธรณีวิทยา

อย่างไรก็ตาม เมื่อเปรียบเทียบกับจุด ST1 ถึง ST3 ที่อยู่ใกล้กับเหมืองทองคำภูทับฟ้า พบว่า ปริมาณสารหนูเฉลี่ย (129.58–420.35 มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม) สูงกว่าจุดอ้างอิง (ST0) และสูงกว่าค่าพื้นฐานตามธรรมชาติของประเทศถึง 4–14 เท่า และสูงกว่าเกณฑ์มาตรฐานความปลอดภัยตามกฎหมาย (3.9 มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม) ลักษณะการเพิ่มขึ้นของปริมาณสารหนูที่สัมพันธ์กับระยะห่างจากแหล่งกำเนิดมลพิษนี้ ยืนยันได้อย่างชัดเจนว่าตะกอนดินในลำห้วยภูเหล็กอยู่ในสภาวะที่มีการปนเปื้อนรุนแรง ไม่ใช่ปัจจัยทางธรณีวิทยาตามธรรมชาติเพียงอย่างเดียว ซึ่งส่งผลให้พื้นที่ที่มีความเสี่ยงระดับวิกฤตต่อระบบนิเวศและสุขภาพอนามัยของชุมชน หากมีการนำทรัพยากรไปใช้ประโยชน์โดยไม่มีการบริหารจัดการหรือบำบัดฟื้นฟู ข้อมูลดังกล่าวนำไปสู่ความจำเป็นในการวิเคราะห์เชิงลึกถึงรูปฟอร์มทางเคมี (Chemical Speciation) เพื่อประเมินความเป็นพิษและความสามารถในการเคลื่อนที่ของสารหนูในลำดับถัดไป

4.2.4 การเปรียบเทียบผลการศึกษากับงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

สถาบันวิจัยสภาวะแวดล้อม จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย (2555) ได้ศึกษาการกระจายตัวของมลพิษในสิ่งแวดล้อม ได้แก่ น้ำผิวดิน น้ำใต้ดิน ตะกอนท้องน้ำ และตะกอนดิน โดยได้วิเคราะห์ปริมาณธาตุโลหะหนักและธาตุกึ่งโลหะ ได้แก่ ทองแดง (Cu) ตะกั่ว (Pb) แมงกานีส (Mn) ปรอท (Hg) แคดเมียม (Cd) และสารหนู (As) ในบริเวณพื้นที่แหล่งแร่ภูทับฟ้า ตำบลเขาหลวง อำเภอวังสะพุง จังหวัดเลย ผลการศึกษาพบว่ามลพิษบางชนิดที่ต้องระวัง โดยส่วนใหญ่พิจารณาว่าเป็นภูมิหลังของพื้นที่ แต่อาจได้รับผลกระทบเพิ่มเติมจากการดำเนินกิจกรรมของมนุษย์ โดยเฉพาะสารหนูในดินที่มีค่าความเข้มข้นเกินค่ามาตรฐานจากทุกจุดเก็บตัวอย่าง ซึ่งมีค่าตั้งแต่ 13.5–94.4 มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม โดยสารหนูที่เกินค่ามาตรฐานนั้นมีสาเหตุจากกองแร่ที่ปนเปื้อนสารหนูในปริมาณที่สูง และเกิดการชะละลายและแพร่กระจายออกสู่สิ่งแวดล้อม สอดคล้องกับการศึกษาการปนเปื้อนโลหะหนักในตะกอนดินและดินริมฝั่งลำน้ำฮวยในอำเภอวังสะพุง และอำเภอเมือง จังหวัดเลยที่พบสารหนูเกินค่ามาตรฐาน

เช่นเดียวกัน โดยพบสารหนูในตะกอนดินอยู่ในช่วง 6.59–32.10 มิลลิกรัมตอกิโลกรัม และดินริมฝั่งลำน้ำฮวย พบสารหนูอยู่ในช่วง 4.19–222.03 มิลลิกรัมตอกิโลกรัม (แก้วใจ ครั่งระหัด และวัลลภ ทาทอง, 2561) โดยค่าความเข้มข้นของสารหนูที่เกินค่ามาตรฐานนั้นเป็นลักษณะทางธรรมชาติของพื้นที่ศักยภาพแหล่งแร่ที่อยู่ในบริเวณใกล้เคียงที่ประกอบด้วยแหล่งแร่ชนิดต่างๆ เช่น สินแร่โลหะ (ทองคำ เหล็ก และทองแดง) สินแร่โลหะ (แบไรต์และยิปซัม) เป็นต้น และพบแร่ที่กระจายอยู่ทั่วไปในพื้นที่ ได้แก่ แร่ทองคำ (Au) ทองแดง (Cu) เหล็ก (Fe) ตะกั่ว (Pb) สังกะสี (Zn) แมงกานีส (Mn) แบไรต์ และยิปซัม ซึ่งในสายแร่ทองคำส่วนใหญ่จะมีสารหนูในรูปของแร่ไพไรต์ และอาร์เซโนไพไรต์ (กรมทรัพยากรธรณี, 2549) นอกจากนี้ยังพบว่าความเข้มข้นของสารหนูในน้ำผิวดินมีค่า 0.00-0.036 มิลลิกรัมต่อลิตร ในน้ำใต้ดินมีค่า 0.00-0.0232 มิลลิกรัมต่อลิตร ซึ่งเกินค่ามาตรฐานเช่นเดียวกัน (ค่ามาตรฐานสารหนูในน้ำผิวดินมีค่าไม่เกิน 0.01 มิลลิกรัมต่อลิตรและค่ามาตรฐานสารหนูในน้ำบาดาลมีค่าไม่เกิน 0.05 มิลลิกรัมต่อลิตร)

จากผลการศึกษาของ Thatong et al (2018) ได้ศึกษาผลกระทบและประสิทธิภาพของดินลูกรังที่เก็บจากพื้นที่ปนเปื้อนจริงในการกำจัดสารหนูออกจากน้ำผิวดิน และศึกษาการสะสมของสารหนูในชั้นดินของพื้นที่ชุ่มน้ำ โดยพื้นที่ศึกษาคือบริเวณลำห้วยภูเหล็ก (Phu Lek creek) ซึ่งตั้งอยู่ติดกับเหมืองทองคำ ในจังหวัดเลย ผลการศึกษา พบว่า ตัวอย่างน้ำที่เก็บจากห้วยภูเหล็กเพื่อนำมาทดลอง มีปริมาณสารหนูรวมอยู่ที่ 0.045 มิลลิกรัมต่อลิตร (หรือ 45.55 ส่วนในพันล้านส่วน) และตัวอย่างตะกอนดินมีปริมาณสารหนูสะสมระหว่าง 39.14-667.36 มิลลิกรัมตอกิโลกรัม ซึ่งสูงกว่าค่ามาตรฐานพื้นฐาน (Background level) ที่กำหนดไว้โดยกรมวิชาการเกษตรที่ 30 มิลลิกรัมตอกิโลกรัม

จากข้อมูลข้างต้น จะเห็นว่า ผลการวิเคราะห์ปริมาณสารหนูในตะกอนดินจากการศึกษาครั้งนี้ ซึ่งตรวจพบในระดับสูง (0-1,911 มิลลิกรัมตอกิโลกรัม) มีความสอดคล้องเป็นอย่างดีกับรายงานการวิจัยในอดีตที่ทำการศึกษาในพื้นที่บริเวณเหมืองทองคำและพื้นที่ใกล้เคียงจังหวัดเลย (สถาบันวิจัยสภาวะแวดล้อมจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2555; แก้วใจ ครั่งระหัด และวัลลภ ทาทอง, 2561; Thatong et al., 2018) ที่ระบุตรงกันว่าการปนเปื้อนสารหนูในระดับสูงเป็นลักษณะเฉพาะของพื้นที่ศักยภาพแหล่งแร่ที่มีองค์ประกอบของแร่ไพไรต์และอาร์เซโนไพไรต์ การที่ผลการศึกษาปัจจุบันยังคงพบค่าความเข้มข้นที่สูงเกินกว่าเกณฑ์มาตรฐานคุณภาพดิน (3.9 มิลลิกรัมตอกิโลกรัม) และค่าความเข้มข้นพื้นฐาน (30 มิลลิกรัมตอกิโลกรัม) อย่างมีนัยสำคัญ ชี้ให้เห็นว่าตะกอนดินในลำห้วยภูเหล็กยังคงทำหน้าที่เป็นแหล่งรองรับและสะสมมลพิษสารหนูที่สำคัญของพื้นที่ ซึ่งอาจส่งผลกระทบต่อเนื่องไปยังระบบนิเวศและห่วงโซ่อาหารในระยะยาว

4.3 การกระจายตัวของสารหนูในพื้นที่ศึกษา

4.3.1 การกระจายตัวของสารหนูตามความลึก

จากการวิเคราะห์ปริมาณสารหนูทั้งหมด อาร์เซไนต์ (As^{3+}) และอาร์เซเนต (As^{5+}) พบว่า ระดับความลึกของชั้นตะกอนดินเป็นปัจจัยสำคัญที่มีผลต่อความเข้มข้นและการสะสมตัวของสารหนู (Thatong et al., 2018) เนื่องจากความลึกที่แตกต่างกันสะท้อนถึงช่วงเวลาและสภาวะแวดล้อมในการรับสัมผัสมลพิษที่ต่างกัน กล่าวคือ ตะกอนผิวหน้ามักบ่งชี้ถึงการปนเปื้อนที่เกิดขึ้นในปัจจุบันหรือเมื่อไม่นานมานี้ (Recent contamination) ในขณะที่ตะกอนชั้นลึกสะท้อนถึงประวัติการสะสมตัวในอดีต (Historical accumulation) (Cundy et al., 2003; Förstner & Wittmann, 1981)

ในการศึกษานี้ ผู้วิจัยได้จำแนกช่วงความลึกของตะกอนดินออกเป็น 2 ช่วงหลัก คือ ส่วนบน (0–40 เซนติเมตร) และช่วงความลึกระดับล่าง (45–150 เซนติเมตร) โดยพิจารณาจากนัยสำคัญทางสถิติที่แตกต่างกันด้วยวิธี One-way ANOVA ดังภาคผนวก ง จากผลการทดสอบทางสถิติของปริมาณสารหนูทั้งหมด พบว่า ในชั้นดินส่วนบน (0–40 เซนติเมตร) ไม่มีความแตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญระหว่างจุดเก็บตัวอย่าง ($P = 0.12$; $P > 0.05$) ซึ่งบ่งชี้ว่าในชั้นดินส่วนบนมีการสะสมตัวของมลพิษที่หนาแน่นและสม่ำเสมอทั่วทั้งบริเวณพื้นที่ศึกษา อันเนื่องมาจากการได้รับมลพิษเข้าสู่ระบบอย่างต่อเนื่องในระยะปัจจุบัน ในขณะที่ช่วงความลึกระดับล่าง (45–150 เซนติเมตร) พบความแตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญทางสถิติอย่างยิ่ง ($P = 0.000001$; $P < 0.05$) ซึ่งสะท้อนถึงอิทธิพลของการเปลี่ยนแปลงปัจจัยแวดล้อมทางกายภาพและธรณีเคมีที่ส่งผลต่อกลไกการกักเก็บสารหนูในชั้นดินลึกของแต่ละตำแหน่งที่มีความเฉพาะตัว

ผลการศึกษการกระจายตัวของสารหนูในพื้นที่ศึกษา ณ บริเวณกึ่งกลางลำห้วย (ST1B, ST2B และ ST3B) ดังแสดงในตารางที่ 4.2 โดยมีรายละเอียดดังนี้

1) ปริมาณและการสะสมตัวของสารหนูทั้งหมด (Total Arsenic Distribution)

จากการเปรียบเทียบความเข้มข้นของสารหนูตามแนวดิ่ง พบว่าในทุกจุดเก็บตัวอย่าง ตะกอนดินชั้นผิวหน้า (0–40 เซนติเมตร) มีปริมาณสารหนูสะสมตัวสูงกว่าดินชั้นลึก (45–150 เซนติเมตร) อย่างชัดเจน ซึ่งบ่งชี้ถึงการได้รับมลพิษในปัจจุบันหรือมีการสะสมตัวใหม่อย่างต่อเนื่อง โดยมีรายละเอียดดังนี้

(1) จุดต้นน้ำ (ST1B): พบปริมาณสารหนูทั้งหมดเฉลี่ยที่ผิวหน้า (0–40 เซนติเมตร) เท่ากับ 565.0 ± 300.7 มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม และลดลงในชั้นดินลึก (45–150 เซนติเมตร) เหลือเฉลี่ย 229.4 ± 208.5 มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม

(2) จุดกลางน้ำ (ST2B): ตรวจพบความเข้มข้นเฉลี่ยที่ผิวหน้าสูงถึง 602.5 ± 308.1 มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม และลดลงในชั้นดินลึกเหลือ 212.8 ± 217.7 มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม ซึ่งแสดงถึงกลไกการกักเก็บสารหนูที่มีประสิทธิภาพบริเวณผิวหน้าตะกอน (Surface Trap) ในจุดที่อยู่ใกล้แหล่งกำเนิดมลพิษ

(3) จุดปลายน้ำ (ST3B): เป็นบริเวณที่มีความรุนแรงของการสะสมตัวสูงสุด โดยที่ระดับผิวหน้ามีค่าเฉลี่ยเท่ากับ 673.1 ± 329.9 มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม และยังคงพบการสะสมตัวในชั้น

ดินลึกที่สูงถึง 328.4 ± 164.3 มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม เมื่อเทียบกับจุดอื่นๆ แสดงถึงลักษณะของการเป็นแหล่งรองรับตะกอนสะสม (Sink) ในระยะยาว

2) สัดส่วนรูปแบบทางเคมีของสารหนู (Arsenic Speciation)

การจำแนกรูปแบบทางเคมีช่วยอธิบายความเป็นพิษและสภาวะแวดล้อมในแต่ละพื้นที่ได้ชัดเจนยิ่งขึ้น โดยพบความแตกต่างดังนี้

(1) จุดต้นน้ำ (ST1B): สารหนูส่วนใหญ่อยู่ในรูปของ อาร์เซนเนต (As^{5+}) ทั้งในชั้นผิวหน้า (เฉลี่ย 543.4 มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม) และชั้นดินลึก (เฉลี่ย 130.6 มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม) บ่งชี้ว่าตะกอนบริเวณต้นน้ำมีสภาวะเป็นออกซิไดซ์ (Oxidizing condition) ซึ่งเอื้อให้สารหนูอยู่ในรูปที่เสถียร

(2) จุดกลางน้ำ (ST2B) และปลายน้ำ (ST3B): พบรูปแบบที่แตกต่างจากต้นน้ำอย่างมีนัยสำคัญ โดยเฉพาะที่ ST3B ซึ่งตรวจพบ อาร์เซไนต์ (As^{3+}) ในสัดส่วนที่สูงกว่าอาร์เซนเนต (As^{5+}) ทั้งในชั้นผิวหน้า (เฉลี่ย 511.6 มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม) และชั้นดินลึก (เฉลี่ย 222.6 มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม) การพบสารหนูรูปที่มีความเป็นพิษสูงและเคลื่อนที่ได้ง่าย (As^{3+}) ในปริมาณมากตลอดแนวความลึก บ่งชี้ว่าพื้นที่ปลายน้ำมีสภาวะเป็นรีดิวซ์ (Reducing condition) ซึ่งเป็นผลมาจากสภาพน้ำนิ่งและการไหลเวียน

3) ความแปรปรวนของการกระจายตัว

จากค่าส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐาน (SD) ที่ปรากฏในตารางที่ 4.2 พบว่ามีความแปรปรวนสูงในทุกจุดเก็บตัวอย่าง โดยเฉพาะในชั้นตะกอนผิวหน้า ข้อมูลนี้สะท้อนให้เห็นว่าการสะสมตัวของสารหนูในลำห้วยภูเหล็กไม่ได้มีการกระจายตัวอย่างสม่ำเสมอ (Non-uniform distribution) แต่ขึ้นอยู่กับปัจจัยทางกายภาพและกระบวนการตกตะกอนสะสมที่มีลักษณะเฉพาะในแต่ละตำแหน่ง

ตารางที่ 4.2 ปริมาณและการกระจายตัวของสารหนูทั้งหมดและรูปแบบสารหนู (Species) ที่ระดับความลึก ในพื้นที่ชุ่มน้ำธรรมชาติ (N = 90)

N = 90	ST1B (0 m)			ST2B (290 m)			ST3B (640 m)			Depth
	Total As	As^{3+}	As^{5+}	Total As	As^{3+}	As^{5+}	Total As	As^{3+}	As^{5+}	
Avg	565.0	21.5	543.4	602.5	357.4	245.1	673.1	511.6	161.5	0-40
SD (มก./กก.)	300.7	41.4	316.3	308.1	186.0	143.2	329.9	220.5	158.6	
Max (มก./กก.)	1287.0	129.4	1287.0	1287.0	796.8	490.2	1088.0	841.0	456.5	
Min (มก./กก.)	280.0	0.0	229.6	280.0	164.7	115.3	231.7	208.8	2.2	
Avg	229.4	98.8	130.6	212.8	122.7	90.1	328.4	222.6	105.8	45-150
SD (มก./กก.)	208.5	44.5	218.4	217.7	158.4	60.5	164.3	125.0	87.6	
Max (มก./กก.)	1048.0	208.1	1011.0	1048.0	751.4	296.6	692.7	512.0	381.3	
Min (มก./กก.)	72.0	16.2	0.0	39.4	1.7	37.4	117.7	6.5	13.6	

จากผลการศึกษาของ Thatong et al (2018) ที่ได้ศึกษากลไกและประสิทธิภาพของดินลูกรังที่เก็บจากพื้นที่ปนเปื้อนจริงในการกำจัดสารหนูออกจากน้ำผิวดิน และศึกษาการสะสมของสารหนูในชั้นดินของพื้นที่ชุ่มน้ำ โดยพื้นที่ศึกษาคือบริเวณลำห้วยภูเหล็ก (Phu Lek creek) พบว่าปริมาณสารหนูในดินลดลงตามระยะทางที่ห่างจากเหมือง และพบการสะสมสารหนูมากที่สุดที่ระดับความลึก 20-40 เซนติเมตร ซึ่งจากการวิเคราะห์โครงสร้างของดินและความสามารถในการซึมผ่าน (Soil Texture & Permeability) พบว่าดินในพื้นที่มีปริมาณดินเหนียว (Clay) สูงถึง 43% ซึ่งส่งผลให้เนื้อดินมีความละเอียดและมีความสามารถในการซึมผ่านของน้ำต่ำ (Low permeability) ลักษณะทางกายภาพนี้ทำให้สารหนูที่มากับน้ำไม่สามารถไหลซึมผ่านลงไปสู่ชั้นดินที่ลึกมากขึ้นได้อย่างรวดเร็ว แต่จะถูกกักเก็บและสะสมตัวอยู่อย่างหนาแน่นในชั้นความลึกปานกลาง (20-40 ซม.) แทนที่จะถูกชะล้างลงไปสู่ชั้นที่ลึกกว่า (40-60 ซม.) อีกทั้งลักษณะดินในพื้นที่เป็นดินลูกรัง (Laterite soil) ที่มีความเป็นกรดอ่อน (pH ประมาณ 4.7-5.1) และมีองค์ประกอบหลักเป็นแร่ควอตซ์ (Quartz) แร่ฮีมาไทต์ (Hematite หรือ Fe_2O_3) และแร่บอกไซต์ (Bauxite) ซึ่งสารประกอบเหล็กและอะลูมิเนียมออกไซด์เหล่านี้มีบทบาทสำคัญในการกำจัดสารหนู (Sharmin et al., 2001; Ramaswami et al., 2001)

4.3.2 การกระจายตัวของสารหนูตามระยะทาง

จากตารางที่ 4.2 เมื่อวิเคราะห์การกระจายตัวของสารหนูตามระยะทาง พบว่า ที่จุดต้นน้ำ (ST1B) มีความเข้มข้นเฉลี่ยของสารหนูทั้งหมดอยู่ที่ 565.0 มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม โดยมีค่าสูงสุดตรวจพบที่ 1,287.0 มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม จากนั้นความเข้มข้นเฉลี่ยมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเมื่อเข้าสู่จุดกลางน้ำ (ST2B) ซึ่งห่างจากต้นน้ำ 290 เมตร โดยมีค่าเฉลี่ยอยู่ที่ 602.5 มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม อย่างไรก็ตาม เมื่อพิจารณาที่จุดปลายน้ำ (ST3B) ซึ่งห่างจากต้นน้ำ 640 เมตร พบว่าความเข้มข้นเฉลี่ยของสารหนูเพิ่มสูงขึ้นที่สุดในพื้นที่ศึกษามาอยู่ที่ 673.1 มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม แนวโน้มนี้แสดงให้เห็นว่าบริเวณจุดปลายน้ำ (ST3B) เป็นแหล่งรองรับและสะสมมลพิษหลักของลำห้วย

เนื่องจากบริเวณจุดกลางน้ำ (ST2B) เป็นจุดที่อยู่ใกล้กับตำแหน่งระบายน้ำทิ้งจากกิจกรรมการแต่งแร่ของเหมืองทองคำมากที่สุด (ห่างออกไปประมาณ 200 เมตร) ทำให้พื้นที่ในช่วงนี้ได้รับอิทธิพลจากแหล่งกำเนิดมลพิษโดยตรง (Wang et al., 2019; Li et al., 2021) และส่งผลให้เกิดการสะสมตัวของมลพิษต่อเนื่องไปยังพื้นที่ตอนล่างตามกระแสลำน้ำ (Guo et al., 2020; Sun et al., 2017) ในขณะที่การสะสมตัวที่เพิ่มสูงขึ้นอย่างชัดเจนที่จุด ST3B บ่งชี้ว่าพื้นที่ดังกล่าวทำหน้าที่เป็นแหล่งรองรับตะกอนสะสม (Sink area) ในระยะยาว ซึ่งอาจเกิดจากปัจจัยทางกายภาพ เช่น การลดความเร็วของกระแส น้ำ หรือการดูดซับโดยสารอินทรีย์และแร่ธาตุในตะกอนที่เกิดขึ้นตามระยะทาง (Chen et al., 2017; Liu et al., 2020; Zhou et al., 2018; Das et al., 2022)

ผลการวิเคราะห์ปริมาณอาร์เซนไนต์ (As^{3+}) ในตะกอนดินของลำห้วยภูเหล็ก ที่ความลึก 0-40 เซนติเมตร พบว่า มีค่าความเข้มข้นเฉลี่ยอยู่ในช่วง 21.5-511.6 มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม โดยจุดที่มีค่ามากที่สุดคือจุดปลายน้ำ (ST3B) มีปริมาณเฉลี่ยสูงถึง 511.6 มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม และจุดกลางน้ำ (ST2B) มีปริมาณ 357.4 มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม ขณะที่จุดต้นน้ำ (ST1B) มีค่าต่ำสุดเพียง 21.5 มิลลิกรัม

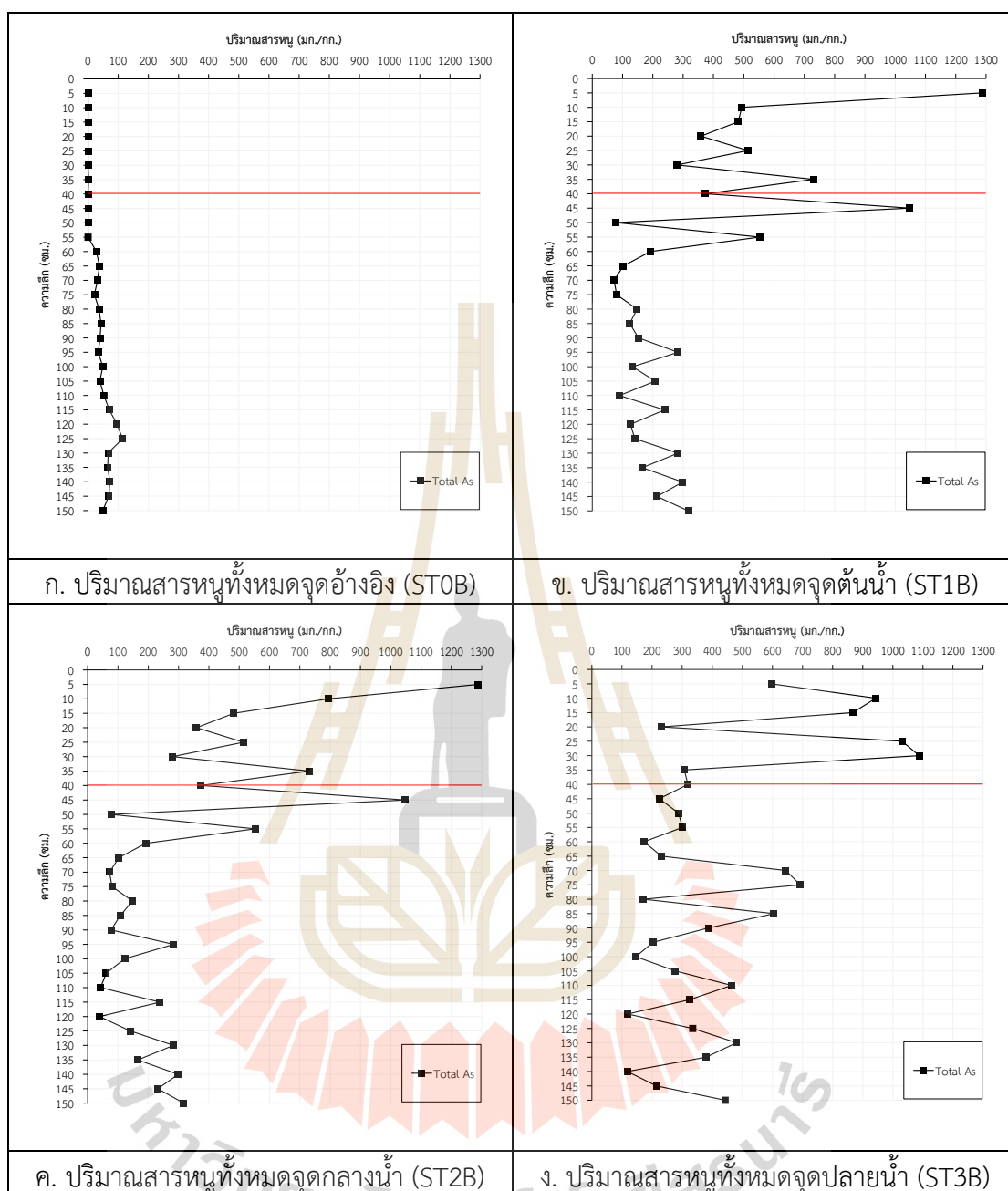
ต่อกิโลกรัม โดยค่าสูงสุด (Max) ตรวจพบที่จุดปลายน้ำ (ST3B) มีปริมาณ 841.0 มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม บ่งชี้ถึงการสะสมของสารหนูรูปที่มีความเป็นพิษสูงในสัดส่วนที่เพิ่มขึ้นอย่างก้าวกระโดดตามระยะทางจากแหล่งกำเนิดมลพิษ

เมื่อเปรียบเทียบกับชั้นตะกอนลึก (45–150 เซนติเมตร) พบว่า ปริมาณอาร์เซนิต (As^{3+}) มีค่าเฉลี่ยลดลงโดยอยู่ในช่วง 98.8–222.6 มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม อย่างไรก็ตาม จุดปลายน้ำ (ST3B) ยังคงรักษาแนวโน้มการสะสมตัวสูงสุดด้วยค่าเฉลี่ย 222.6 มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม ขณะที่จุดต้นน้ำ (ST1B) และจุดกลางน้ำ (ST2B) มีค่าเฉลี่ยอยู่ที่ 98.8 และ 122.7 มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม ตามลำดับ ข้อมูลนี้แสดงให้เห็นว่ามลพิษมีการสะสมตัวและแทรกซึมลงสู่ชั้นดินลึกในบริเวณปลายน้ำอย่างต่อเนื่องมากกว่าจุดอื่น

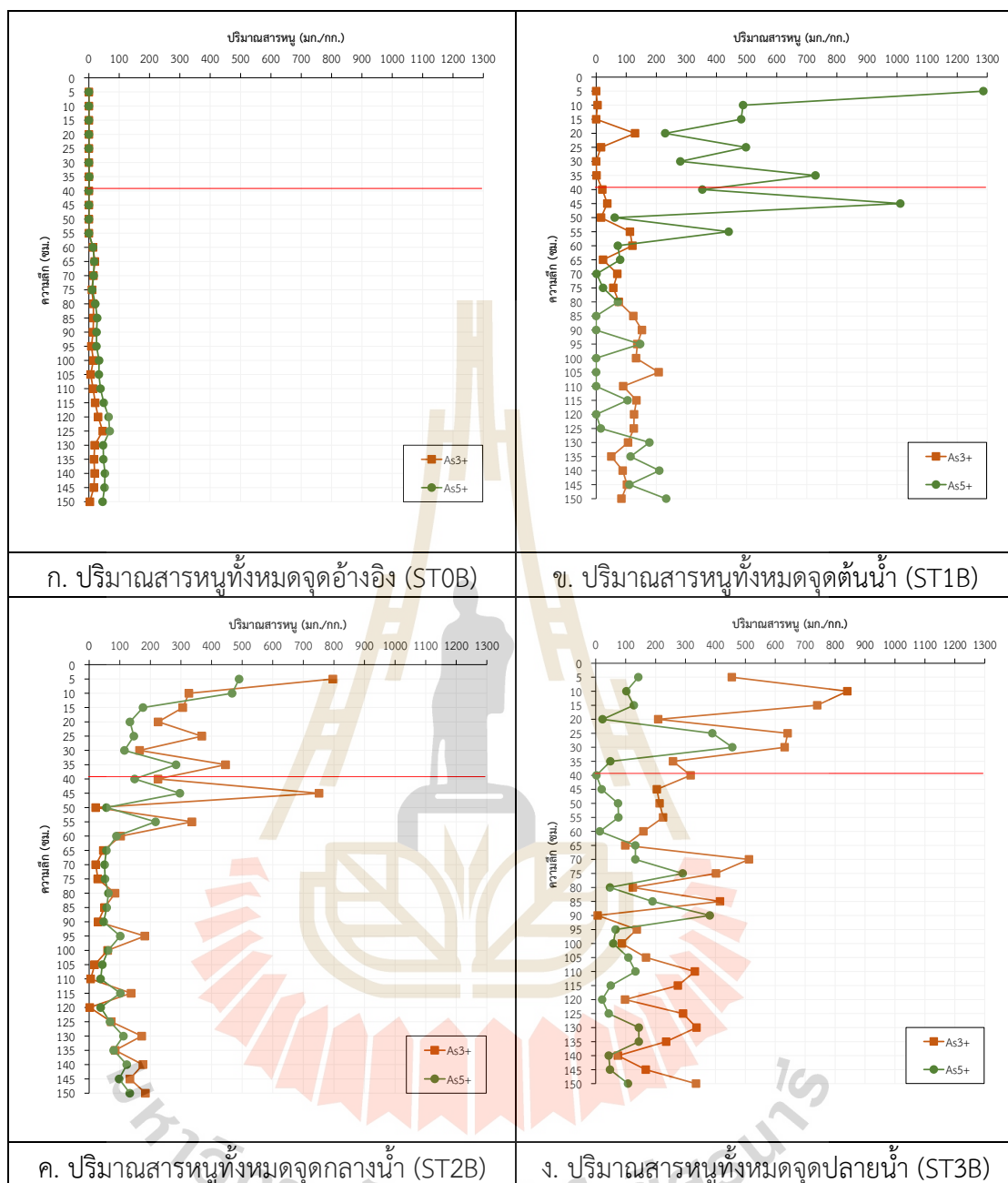
ผลการวิเคราะห์ปริมาณอาร์เซนิต (As^{5+}) ในตะกอนดิน พบว่าในช่วงความลึก 0–40 เซนติเมตร มีค่าความเข้มข้นเฉลี่ยลดลงตามระยะทาง โดยมีค่าสูงสุดที่จุดต้นน้ำ (ST1B) เท่ากับ 543.4 มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม และลดลงจนต่ำที่สุดที่จุดปลายน้ำ (ST3B) เหลือเพียง 161.5 มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม เมื่อพิจารณาในชั้นตะกอนลึก (45–150 เซนติเมตร) พบว่า ค่าความเข้มข้นเฉลี่ยลดลงอย่างชัดเจนในทุกจุด โดยอยู่ในช่วง 90.1–130.6 มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม ซึ่งต่ำกว่าชั้นผิวหน้าดินอย่างมีนัยสำคัญ สอดคล้องกับกลไกการตกตะกอนร่วมและการตรึงของแร่ลูมิเนียม แร่เหล็กออกไซด์ (Fe-oxides) และอินทรีย์วัตถุที่มีประสิทธิภาพสูงในบริเวณผิวหน้าดิน

ผลการศึกษานี้สรุปได้ว่า ปริมาณสารหนูมีการสะสมในชั้นตะกอนผิวหน้า (0–40 เซนติเมตร) สูงกว่าชั้นลึก (45–150 เซนติเมตร) อย่างชัดเจนในทุกระยะทาง ซึ่งยืนยันว่าบริเวณผิวหน้าตะกอนเป็นแหล่งกักเก็บหลักผ่านการดูดซับของแร่ประกอบดิน ขณะที่ความแตกต่างของสัดส่วนอาร์เซนิตที่เพิ่มสูงขึ้นตามระยะทางสู่ปลายน้ำ บ่งชี้ถึงการเปลี่ยนแปลงสภาพแวดล้อมทางเคมีสู่สภาวะรีดิวซ์ (Reducing condition) ซึ่งเอื้อต่อการเปลี่ยนรูปและการปลดปล่อยสารหนูในรูปที่มีความเป็นพิษสูงสู่ระบบนิเวศ

รูปที่ 4.2 แสดงแนวโน้มของปริมาณสารหนูในแต่ละความลึกที่ลดลงตามความลึกในแต่ละจุดเก็บตัวอย่าง พบว่า มีการเปลี่ยนแปลงตามความลึกอย่างมีนัยสำคัญ ($P < 0.05$)



รูปที่ 4.2 ปริมาณสารหนูทั้งหมด (Total Arsenic) วิเคราะห์โดยเทคนิค Inductively couple plasma emission spectrometer (ICP-OES)



รูปที่ 4.3 ปริมาณอาร์เซนไนต์ และอาร์เซเนต วิเคราะห์โดยเทคนิค Inductively couple plasma emission spectrometer (ICP-OES)

4.4 การจำแนกรูปแบบทางเคมี (Speciation) ของสารหนูในตะกอนดิน

การศึกษานี้มีวัตถุประสงค์เพื่อจำแนกรูปแบบทางเคมี (Speciation) และวิเคราะห์ปัจจัยที่มีผลต่อการเปลี่ยนรูปของสารหนูในตะกอนดินบริเวณพื้นที่ชุ่มน้ำธรรมชาติ โดยประยุกต์ใช้เทคนิค X-ray Absorption Spectroscopy (XAS) ในส่วนของสเปกตรัม X-ray Absorption Near Edge Structure (XANES) ทั้งนี้ได้ทำการวิเคราะห์ตัวอย่างตะกอนดินที่เก็บรวบรวมในช่วงเดือนสิงหาคม พ.ศ. 2562 และเดือนกุมภาพันธ์ พ.ศ. 2563 ซึ่งผลการศึกษา มีรายละเอียดดังนี้

4.4.1 ลักษณะสเปกตรัมและการระบุสถานะออกซิเดชัน (Spectral Features and Oxidation State Identification)

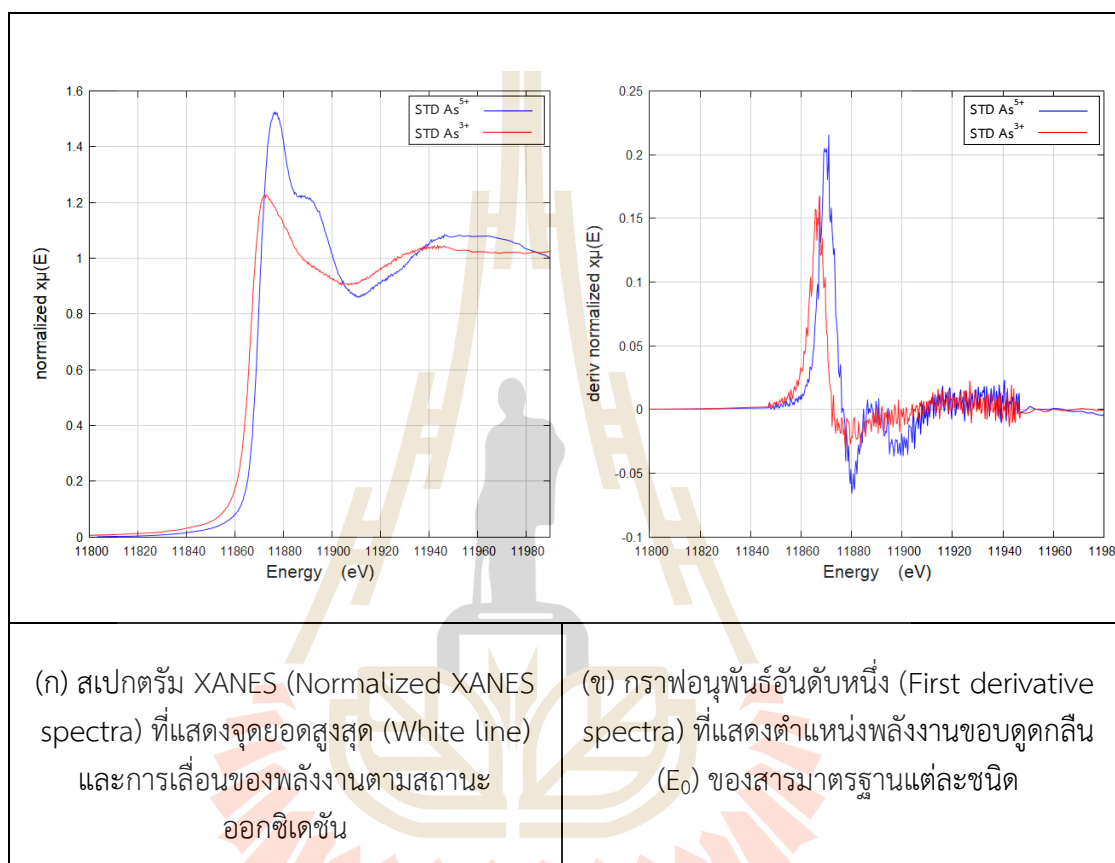
ในการจำแนกรูปแบบทางเคมี (Speciation) ของสารหนูในตะกอนดินผู้วิจัยใช้สารมาตรฐานอ้างอิง (Reference standards) ทั้งหมด 9 ตัวอย่าง เพื่อใช้เป็นฐานข้อมูลในการเปรียบเทียบสเปกตรัม แบ่งออกเป็น 3 กลุ่ม มีรายละเอียดดังนี้

1) กลุ่มสารประกอบบริสุทธิ์

ดำเนินการวิเคราะห์สเปกตรัมการดูดกลืนรังสีเอกซ์ (XANES spectra) ของสารมาตรฐานจำนวน 2 ชนิด ได้แก่ โซเดียมอาร์เซไนต์ (NaAsO_2) ซึ่งเป็นตัวแทนของสารหนูไตรวาเลนต์ (As^{3+}) และโซเดียมอาร์เซเนต ($\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) ซึ่งเป็นตัวแทนของสารหนูเพนตาวาเลนต์ (As^{5+}) ที่ขอบดูดกลืนพลังงาน K-edge ของสารหนู ผลการศึกษาแสดงดังรูปที่ 4.4 และตารางที่ 4.3 พบว่าลักษณะสเปกตรัมของสารมาตรฐานทั้งสองชนิดมีความแตกต่างกันอย่างชัดเจน จากการวิเคราะห์ค่าพลังงานขอบดูดกลืน (Absorption Edge Energy, E_0) ซึ่งกำหนดที่จุดกึ่งกลางของความสูงขอบดูดกลืน (Half-step height) พบว่า สารมาตรฐาน As^{3+} มีค่าพลังงาน E_0 เท่ากับ 11,866.10 eV ในขณะที่สารมาตรฐาน As^{5+} มีค่าพลังงาน E_0 เท่ากับ 11,870.00 eV ความแตกต่างของระดับพลังงาน (ΔE) ที่พบมีค่าเท่ากับ 3.9 eV ซึ่งสอดคล้องกับปรากฏการณ์ การเลื่อนทางเคมี (Chemical Shift) ที่อธิบายได้ว่า เมื่ออะตอมมีเลขออกซิเดชันสูงขึ้น (As^{5+}) จะส่งผลให้แรงยึดเหนี่ยวระหว่างนิวเคลียสและอิเล็กตรอนในระดับพลังงานชั้นใน (1s core electron) เพิ่มขึ้น จึงจำเป็นต้องใช้พลังงานในการกระตุ้นที่มากกว่าสถานะออกซิเดชันต่ำ (As^{3+})

เมื่อเปรียบเทียบกับงานวิจัยที่ผ่านมา พบว่า ค่าการเลื่อนทางเคมีและตำแหน่งพีค (White line peak) ของสารมาตรฐานที่ตรวจวัดได้ มีความสอดคล้องกับรายงานการศึกษาการปนเปื้อนสารหนูในพื้นที่เหมืองแร่และดินเกษตรกรรมหลายแห่ง Lee et al. (2024) ศึกษาการสะสมตัวของสารหนูในดินรอบเหมืองทองคำโดยใช้เทคนิค Synchrotron-based XAS พบว่า ตำแหน่งพลังงานดูดกลืนของ As^{5+} จะอยู่สูงกว่า As^{3+} ประมาณ 3-4 eV และสามารถใช้ความแตกต่างนี้ในการจำแนกสัดส่วนสารหนูในดินที่ปนเปื้อนจากการทำเหมืองได้อย่างแม่นยำ Xiao et al. (2023) และ Khaokaew et al. (2019) ใช้เทคนิค XANES ติดตามการเปลี่ยนแปลงรูปฟอร์มของสารหนูในดินภายใต้สภาวะน้ำขังสลับแห้ง (Redox fluctuation) โดยยืนยันว่าสเปกตรัมมาตรฐานของ As^{3+} และ

As^{5+} ที่ตำแหน่งพลังงานดังกล่าว เป็นตัวบ่งชี้ที่สำคัญในการแยกแยะกลไกการปลดปล่อยสารหนูจากแร่เหล็กออกไซด์ ดังนั้น ผลการสอบเทียบสารมาตรฐานในการศึกษานี้ จึงมีความถูกต้องและน่าเชื่อถือตามมาตรฐานงานวิจัยระดับสากลในปัจจุบัน และสามารถนำไปใช้เป็นฐานข้อมูลอ้างอิงในการวิเคราะห์องค์ประกอบ (LCF) ของตัวอย่างตะกอนดินในพื้นที่ศึกษาต่อไป



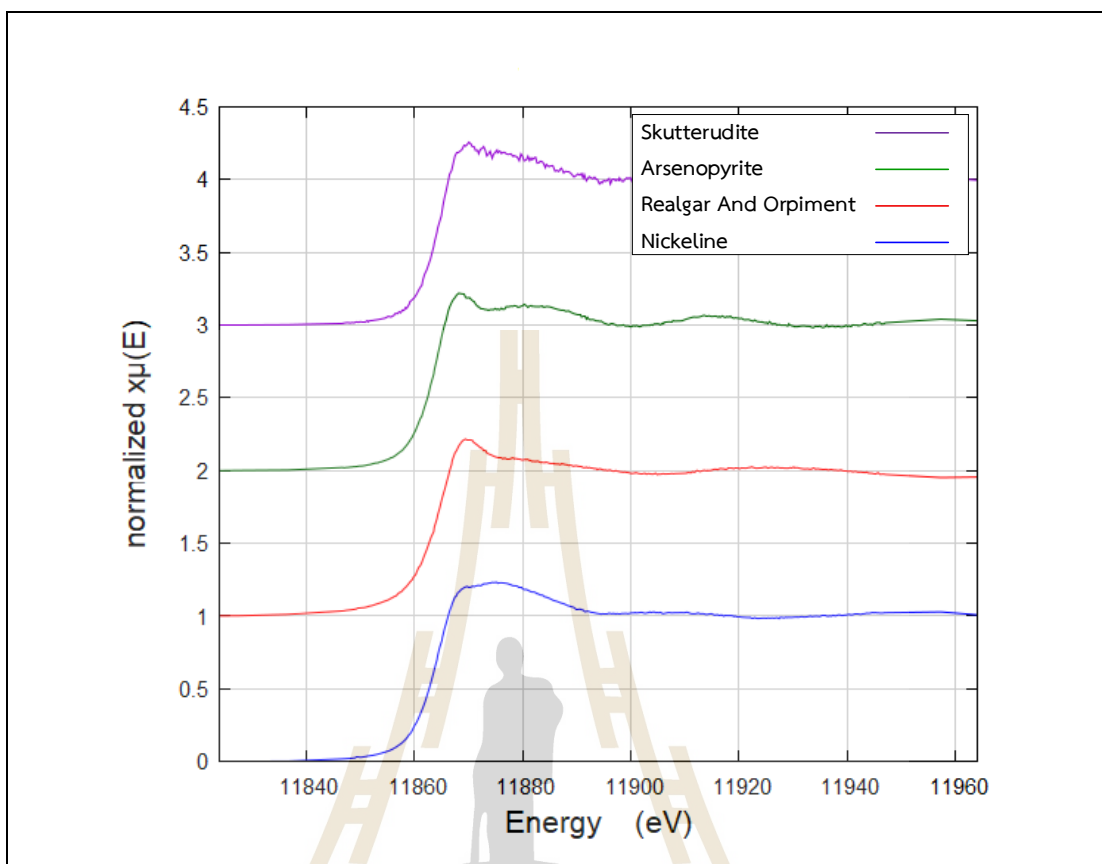
รูปที่ 4.4 สเปกตรัม As K-edge XANES ของสารมาตรฐาน As^{3+} และ As^{5+}

ตารางที่ 4.3 ค่าพลังงานขอบเขตกลืนรังสีเอกซ์ (E_0) ของสารมาตรฐานสารหนูรูปแบบต่างๆ

กลุ่มสารมาตรฐาน	ชนิดสารมาตรฐาน	สถานะ ออกซิเดชัน	ค่าพลังงาน E_0 (eV)	ΔE_0
สารมาตรฐานบริสุทธิ์	โซเดียมอาร์เซไนต์ (NaAsO_2)	+3	11,866.1	+2.1
	โซเดียมอาร์เซเนต (Na_2HAsO_4)	+5	11,870.0	+6
แร่มาตรฐานทางธรรมชาติ	นิเกิลไลน์ (Nickeline, NiAs)	-3	11,864.0	0
	สคัตเทอรูไดต์ (Skutterudite, CoAs_3)	-1	11,864.3	+0.3
	อาร์เซโนไฟไรต์ (Arsenopyrite, FeAsS)	-1	11,864.5	+0.5
	เรียลการ์ (Realgar, AsS) & ออร์พิเมนต์ (Orpiment, As_2S_3)	+2, +3	11,865.4	+1.4
สารมาตรฐานสังเคราะห์	As^{5+} -Lepidocrocite ($\gamma\text{-FeOOH}$)	+5	11,870.2	+6.2
	As^{5+} -Goethite ($\alpha\text{-FeOOH}$)	+5	11,870.7	+6.7
	As^{5+} -Gibbsite ($\gamma\text{-Al(OH)}_3$)	+5	11,870.7	+6.7

2) กลุ่มแร่ธาตุตามธรรมชาติ

เพื่อให้ครอบคลุมถึงลักษณะการเกิดสารประกอบของสารหนูในธรรมชาติ ผู้วิจัยได้ทำการตรวจวัดลักษณะสเปกตรัมของ แร่มาตรฐานทางธรรมชาติ (Natural mineral standards) จำนวน 4 ชนิด เพื่อเป็นตัวแทนของสารหนูในสภาวะรีดิวซ์ (Reducing conditions) ดังรายละเอียดใน ตารางที่ 4.3 และลักษณะสเปกตรัมใน รูปที่ 4.5 จากการวิเคราะห์พบว่า แร่นิเกิลไลน์ (Nickeline, NiAs) มีค่าพลังงานขอบเขตกลืน (E_0) ต่ำที่สุดที่ 11,864.0 eV ตามด้วยแร่สคัตเทอรูไดต์ (Skutterudite, CoAs_3) และแร่อาร์เซโนไฟไรต์ (Arsenopyrite, FeAsS) ซึ่งมีค่า E_0 ขยับสูงขึ้นมาอยู่ที่ 11,864.3 eV และ 11,864.5 eV ตามลำดับ ในขณะที่แร่เรียลการ์ (Realgar, AsS) & ออร์พิเมนต์ (Orpiment, As_2S_3) มีค่า E_0 เท่ากับ 11,865.4 eV ตำแหน่งขอบเขตกลืนของกลุ่มแร่ซิลไฟด์และอาร์เซไนต์เหล่านี้อยู่ในระดับที่ต่ำกว่าสารมาตรฐาน As^{3+} (11,866.1 eV) อย่างชัดเจน ซึ่งสอดคล้องกับสถานะออกซิเดชันที่เป็นลบหรือกึ่งลบ และสะท้อนถึงลักษณะเฉพาะของการเกิดพันธะระหว่างสารหนูกับโลหะ (As-Metal bonding) หรือกำมะถัน (As-S bonding) ในโครงผลึก ยิ่งไปกว่านั้น รูปร่างของพีคการดูดกลืนสูงสุด (White line peak) ของแร่กลุ่มนี้ยังมีลักษณะกว้างและแบน แตกต่างจากยอดที่แหลมคมของสารประกอบออกไซด์อย่างเห็นได้ชัด (Khaoakew et al., 2019; Zhu et al., 2022)



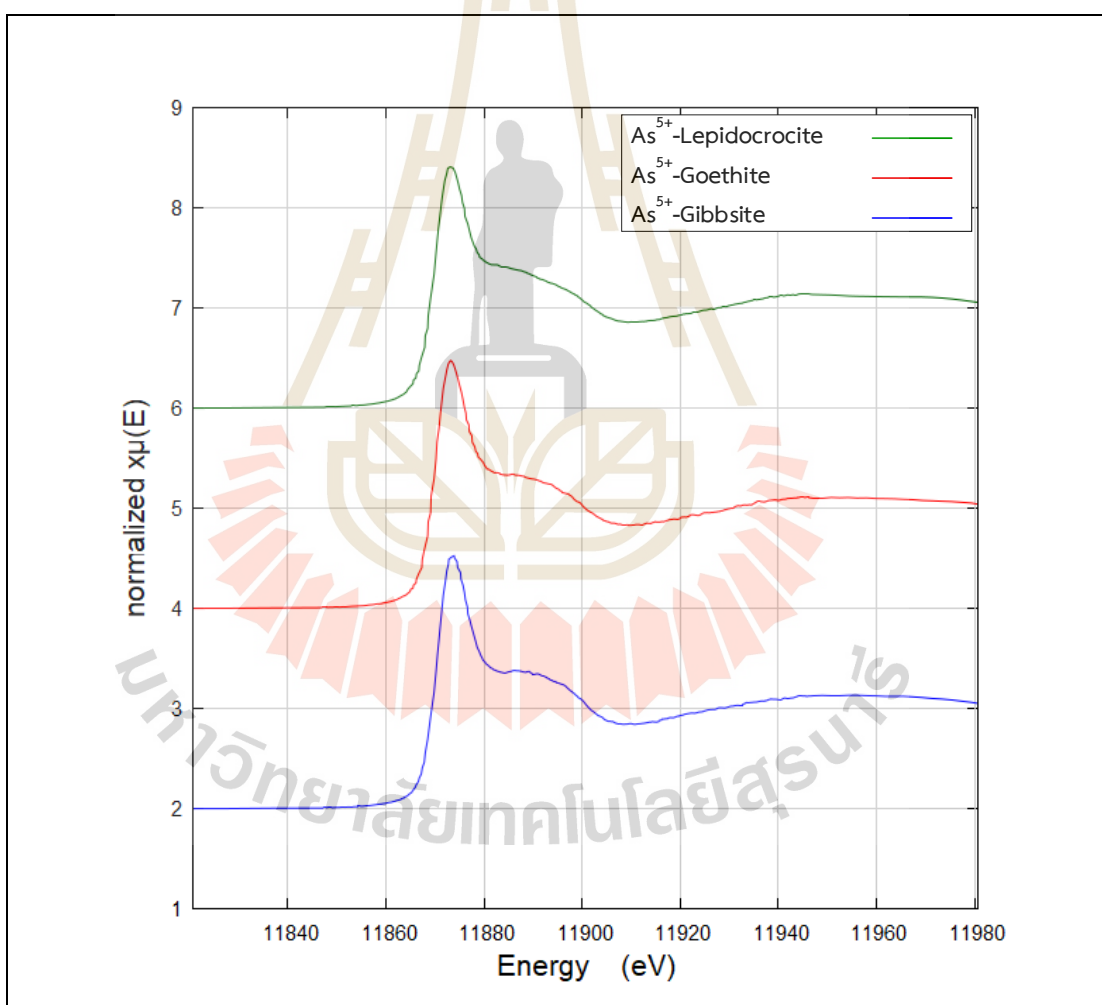
รูปที่ 4.5 สเปกตรัมการดูดกลืนรังสีเอกซ์ (As K-edge XANES spectra) ของกลุ่มแร่มาตรฐานทางธรณีเคมีที่เป็นตัวแทนของสารหนูในสภาวะรีดิวซ์

3) กลุ่มสารมาตรฐานสังเคราะห์

ในสภาพแวดล้อมจริง สารหนูในดินมักไม่ได้ดำรงอยู่ในรูปของสารเคมีบริสุทธิ์ แต่ส่วนใหญ่จะเกิดการดูดซับ (Adsorption) หรือเกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อนบนพื้นผิวของแร่ทุติยภูมิ ผู้วิจัยจึงได้เตรียม กลุ่มสารมาตรฐานสังเคราะห์ (Synthetic adsorbed standards) จำนวน 3 ชนิด เพื่อเลียนแบบพฤติกรรมกำบังตัวของสารหนูเพนตาวาเลนต์บนแร่กลุ่มเหล็กและอะลูมิเนียมออกไซด์ ดังแสดงลักษณะสเปกตรัมแยกไว้ใน รูปที่ 4.6 ผลการวิเคราะห์สเปกตรัม XANES พบว่า สารหนูที่ดูดซับบนแร่เลพิโดโครไซต์ (As^{5+} -Lepidocrocite) มีค่า E_0 อยู่ที่ 11,870.2 eV ในขณะที่สารหนูที่ดูดซับบนแร่เกอไทต์ (As^{5+} -Goethite) และกิบไซต์ (As^{5+} -Gibbsite) มีค่า E_0 ขยับสูงขึ้นไปอยู่ที่ 11,870.7 eV เมื่อเทียบกับสารมาตรฐาน As^{5+} บริสุทธิ์ (11,870.0 eV) จะเห็นได้ว่ากลุ่มสารมาตรฐานสังเคราะห์มีตำแหน่ง E_0 ใกล้เคียงกันเนื่องจากสารหนูอยู่ในสถานะออกซิเดชันเดียวกัน อย่างไรก็ตาม เมื่อพิจารณาถึงลักษณะโครงสร้างของสเปกตรัม จะพบความแตกต่างในด้านความกว้างและความเข้มของพีค (Peak intensity and broadening) อันเป็นผลมาจากอิทธิพลของอะตอมในชั้นถัดไป (Local coordination environment) จากการสร้างพันธะ As-O-Fe หรือ As-O-Al สเปกตรัมของสารมาตรฐานสังเคราะห์เหล่านี้จึงมีความสำคัญอย่างยิ่งในการนำมาใช้เป็นฐานข้อมูลจำลอง (Reference

spectra) เพื่อระบุชนิดของแร่รองรับ (Host minerals) ในขั้นตอนการประเมินสัดส่วนเชิงปริมาณ (Saeed et al., 2021; Wang et al., 2020)

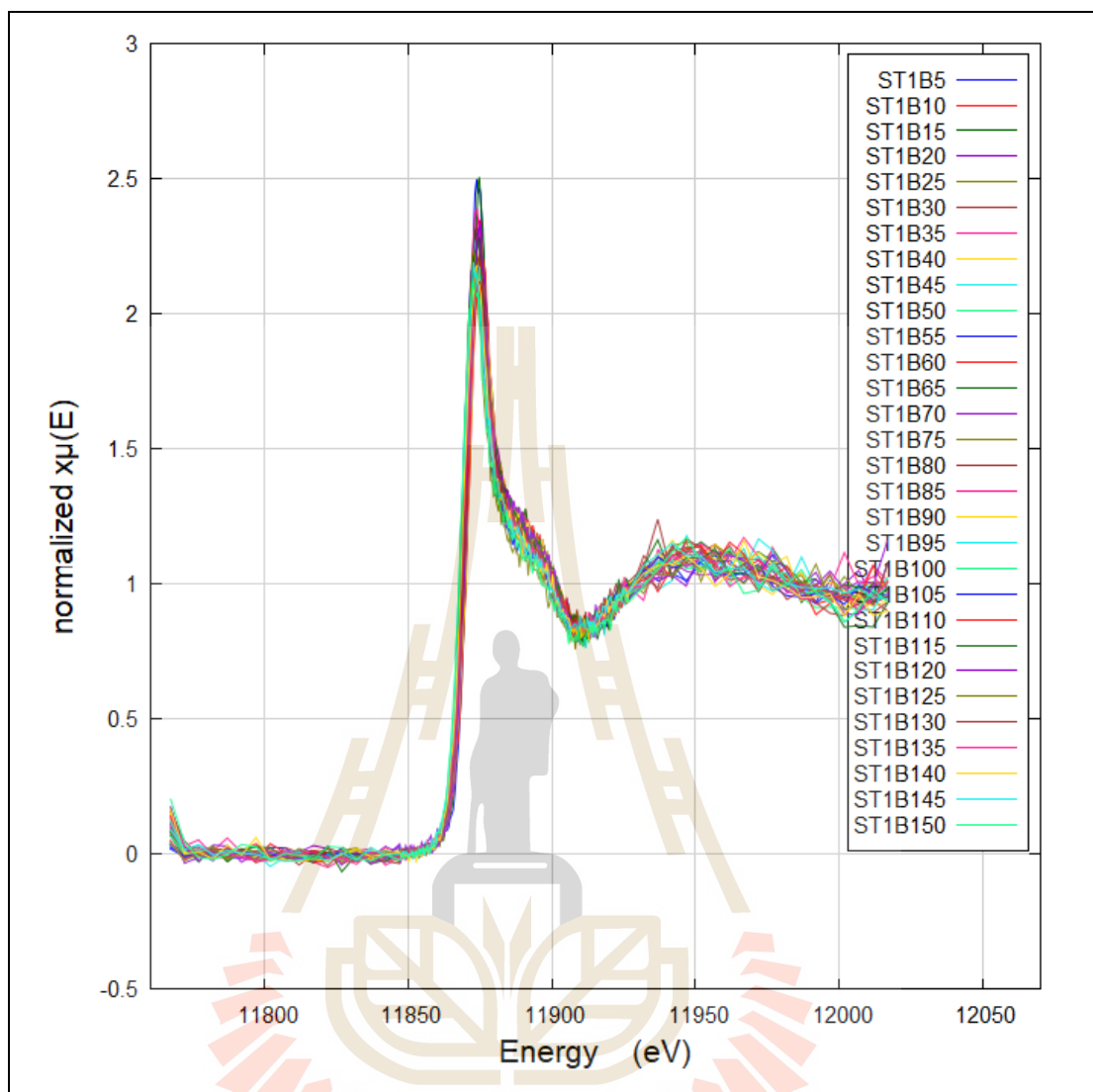
สำหรับสารมาตรฐานของสารหนูชนิดอาร์เซนิต์ที่ดูดซับบนแร่ดิน (Adsorbed As^{3+}) นั้น เนื่องจากข้อจำกัดด้านความเสถียรของสารหนูไตรวาเลนทในสถานะที่มีออกซิเจน ซึ่งมักเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันเปลี่ยนเป็น As^{5+} ได้อย่างรวดเร็วในกระบวนการเตรียมตัวอย่างในห้องปฏิบัติการ (Huang et al., 2018) การศึกษานี้จึงอาศัยสเปกตรัมของโซเดียมอาร์เซนิต์ (NaAsO_2) เป็นตัวแทนหลักในการจำแนกสัดส่วนของสารหนูรูป As^{3+} ที่มีพันธะกับออกซิเจน (As-O bonding) ซึ่งเป็นแนวทางปฏิบัติที่ได้รับการยอมรับและช่วยลดความคลาดเคลื่อน (Artifacts) ในการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XANES ได้อย่างมีประสิทธิภาพ (Zhu et al., 2022)



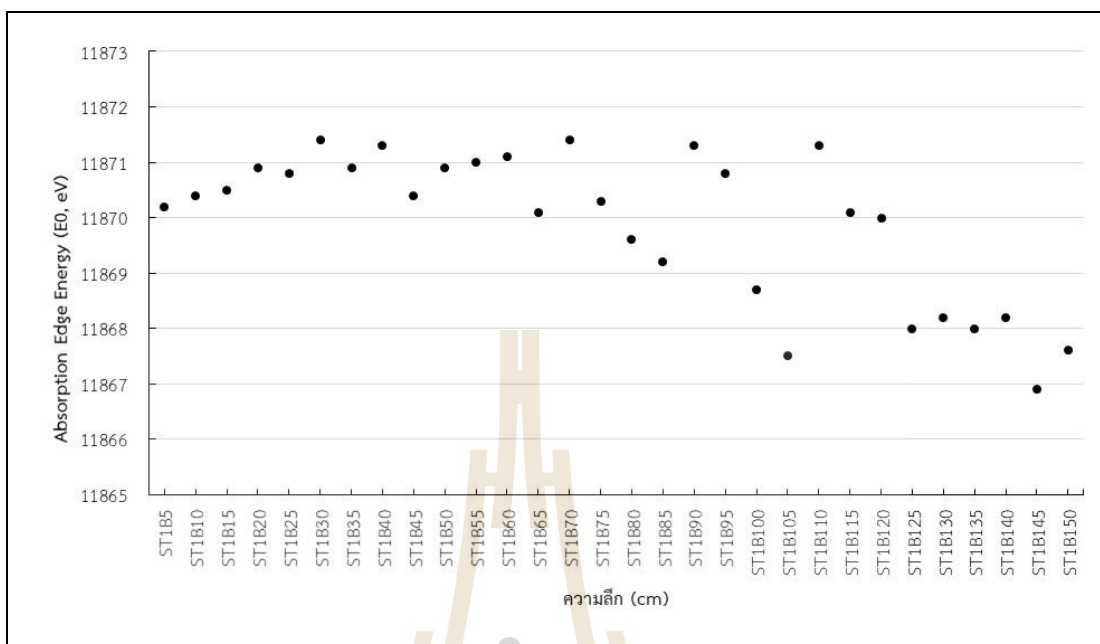
รูปที่ 4.6 สเปกตรัมการดูดกลืนรังสีเอกซ์ (As K-edge XANES spectra) ของกลุ่มสารมาตรฐานสังเคราะห์ (Synthetic adsorbed standards) ที่เป็นตัวแทนของการดูดซับอาร์เซนิตบนแร่เหล็กและอะลูมิเนียมออกไซด์

4.4.2 ลักษณะทั่วไปของสเปกตรัม XANES ของตัวอย่างตะกอนดิน

จากการนำตัวอย่างตะกอนดินจุด ST1B ตลอดแนวความลึกตั้งแต่ 5 ถึง 150 เซนติเมตร มาวิเคราะห์รูปแบบทางเคมีด้วยเทคนิค XANES ณ ขอบการดูดกลืนพลังงาน K-edge ของสารหนู พบลักษณะสเปกตรัมของการดูดกลืนรังสีเอกซ์ที่ผ่านกระบวนการปรับค่ามาตรฐาน (Normalized $\chi\mu(E)$) ดังแสดงใน รูปที่ 4.7 โดยรวมพบว่าสเปกตรัมในทุกระดับความลึกมีลักษณะโครงสร้างที่คล้ายคลึงกันและมีการวางตัวของเส้นสเปกตรัมที่ซ้อนทับกันอย่างเป็นระเบียบ แสดงถึงคุณภาพของข้อมูลที่มีความแม่นยำสูง ตำแหน่งพลังงานขอบดูดกลืน (E_0) และจุดสูงสุดของสเปกตรัม (White line peak) ปรากฏอยู่ในช่วงพลังงานประมาณ 11,867.5 ถึง 11,871.4 eV ค่าพลังงานขอบดูดกลืนดังกล่าวมีความสอดคล้องกับตำแหน่งพลังงานมาตรฐานของสารหนูในสถานะออกซิเดชันบวก 5 หรืออาร์เซเนต (As^{5+}) เป็นองค์ประกอบหลัก อย่างไรก็ตาม เมื่อพิจารณาในรายละเอียดพบการขยับของค่าพลังงาน E_0 เล็กน้อยในบางระดับความลึก แสดงดังรูปที่ 4.8 ซึ่งสะท้อนถึงการเปลี่ยนแปลงสัดส่วนระหว่างอาร์เซไนต์ (As^{3+}) และอาร์เซเนต (As^{5+}) รวมถึงอิทธิพลจากชนิดของแร่รองรับที่แตกต่างกันในแต่ละช่วงความลึก โดยลักษณะความซับซ้อนของโครงสร้างสเปกตรัมเหล่านี้จะถูกนำไปวิเคราะห์ในเชิงปริมาณด้วยวิธี Linear Combination Fitting (LCF) ในหัวข้อถัดไป เพื่อระบุสัดส่วนสปีชีส์ของสารหนูให้มีความชัดเจนยิ่งขึ้น



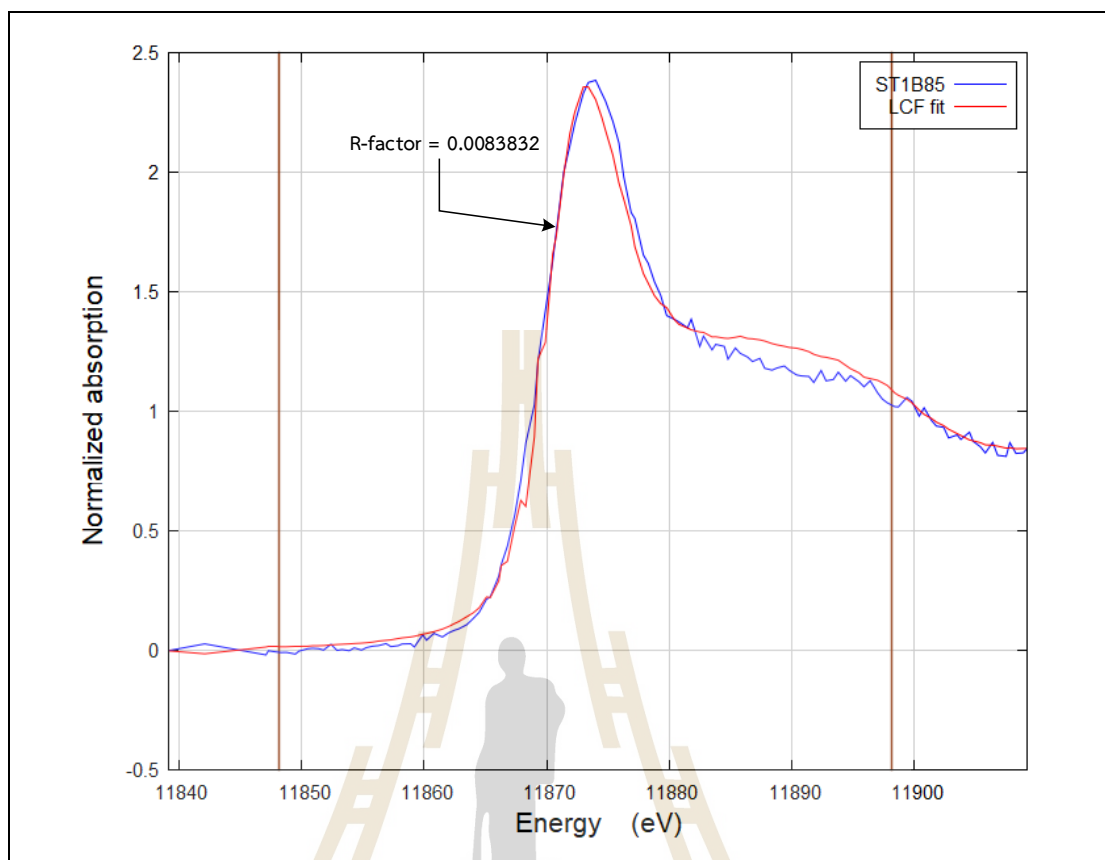
รูปที่ 4.7 สเปกตรัม XANES ที่ผ่านการปรับค่ามาตรฐาน (Normalized $x\mu(E)$) ของตัวอย่าง ตะกอนดินจุด ST1B ณ ระดับความลึกต่างๆ (5–150 เซนติเมตร)



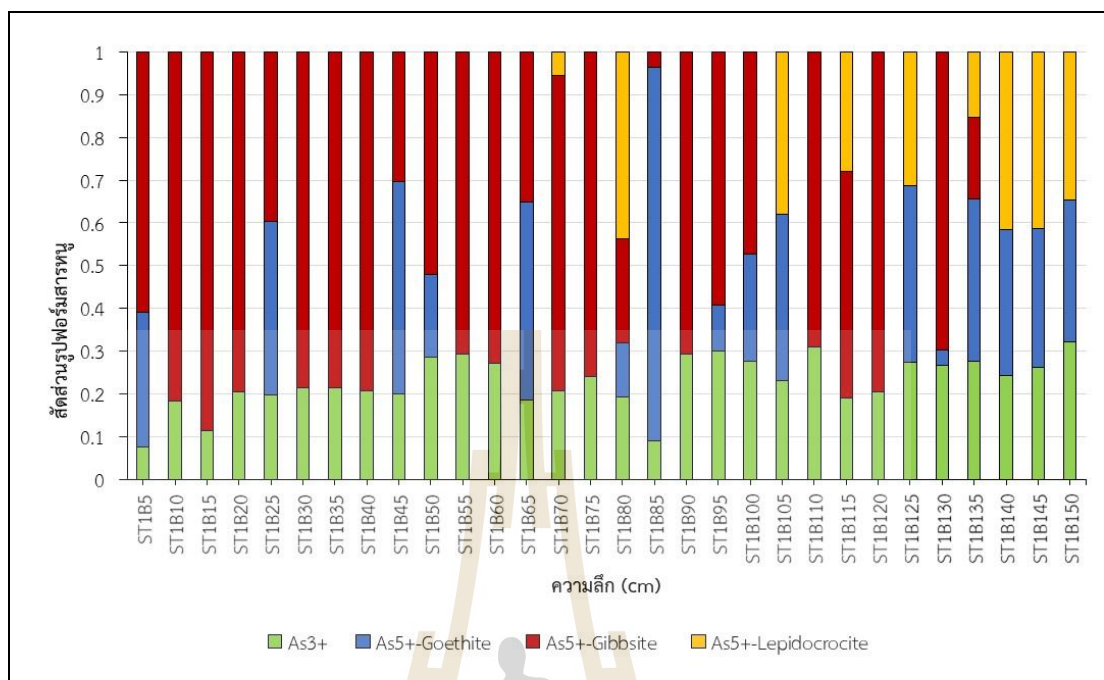
รูปที่ 4.8 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าพลังงานขอบการดูดกลืน (Absorption Edge Energy, E_0) และระดับความลึกของตะกอนดิน (Depth) ณ จุด ST1B

4.4.3 การวิเคราะห์สัดส่วนองค์ประกอบทางเคมีด้วยวิธี Linear Combination Fitting (LCF)

ในการประเมินสัดส่วนรูปแบบทางเคมีของสารหนูในตัวอย่างตะกอนดิน ผู้วิจัยได้ประยุกต์ใช้วิธีวิเคราะห์การจับองค์ประกอบเชิงเส้น (Linear Combination Fitting, LCF) ผ่านโปรแกรม Athena โดยกำหนดช่วงพลังงานในการวิเคราะห์ตั้งแต่ -20 ถึง +30 eV สัมพันธ์กับค่าพลังงานขอบการดูดกลืน (E_0) ทั้งนี้ ได้คัดเลือกสารมาตรฐาน (Reference Standards) จำนวน 4 ชนิดที่มีความเป็นไปได้ในการเป็นแร่รองรับสารหนูในพื้นที่ศึกษา ได้แก่ อาร์เซนิตมาตรฐาน (As^{3+} -Std), อาร์เซนิตที่ดูดซับบนแร่เกอไทต์ (As^{5+} -Goethite), อาร์เซนิตที่ดูดซับบนแร่กิบบไซต์ (As^{5+} -Gibbsite) และอาร์เซนิตที่ดูดซับบนแร่เลพิโดโครไซต์ (As^{5+} -Lepidocrocite) เพื่อให้เห็นลักษณะการจัดรูปแบบทางเคมีและความสอดคล้องของแบบจำลอง ผู้วิจัยได้นำเสนอตัวอย่างสเปกตรัม XANES ที่ผ่านการจำลองผลเปรียบเทียบกับข้อมูลจากการตรวจวัดจริง ณ ระดับความลึกที่มีนัยสำคัญทางธรณีเคมี ดังแสดงใน รูปที่ 4.9 โดยกราฟแสดงการซ้อนทับที่แนบสนิทระหว่างเส้นจำลองผลรวม (Fit sum) และข้อมูลดิบ ซึ่งสะท้อนถึงความแม่นยำในการระบุชนิดแร่รองรับและสปีชีส์ของสารหนูในตัวอย่าง



รูปที่ 4.9 ตัวอย่างผลการจำลองสเปกตรัม XANES ด้วยวิธี Linear Combination Fitting (LCF) ของตัวอย่างตะกอนดินจุด ST1B85



รูปที่ 4.10 สัดส่วนรูปฟอร์มของสารหนูในตะกอนดินบริเวณ ณ จุด ST1B ที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค Linear Combination Fitting (LCF)

ผลการจำลองสเปกตรัมในจุดต้นน้ำ (ST1B) ตลอดแนวความลึกตั้งแต่ 5 ถึง 150 เซนติเมตร แสดงในรูปที่ 4.10 และภาคผนวก จ ซึ่งสามารถอธิบายพฤติกรรมการกระจายตัวเชิงสปีชีส์และกลไกการกักเก็บสารหนูได้ดังนี้

1) บทบาทของแร่อะลูมิเนียมไฮดรอกไซด์ในชั้นตะกอนผิวหน้า (5–40 เซนติเมตร)

ในชั้นตะกอนผิวหน้า ผลการศึกษา แสดงให้เห็นว่าแร่กิบบ์ไซด์ (γ - $\text{Al}(\text{OH})_3$) เป็นแร่รองรับหลัก (Primary host mineral) ในการกักเก็บสารหนู โดยตรวจพบสารหนูส่วนใหญ่ถูกตรึงอยู่ในรูปอาร์เซเนตบนแร่กิบบ์ไซด์ (As^{5+} -Gibbsite) ในสัดส่วนที่สูงถึง ร้อยละ 88.0 นอกจากนี้ยังพบการกระจายตัวของอาร์เซไนต์ (As^{3+}) ในสัดส่วนประมาณ ร้อยละ 7.0 ถึง 21.0 การที่แร่อะลูมิเนียมไฮดรอกไซด์เป็นองค์ประกอบเด่นในการรองรับมลพิษในชั้นตะกอนตอนบน แสดงให้เห็นถึงสภาวะแวดล้อมที่มีกระบวนการผุพังทางเคมี (Chemical weathering) สูงภายใต้สภาวะออกซิไดซ์ (Oxidizing condition) ที่รุนแรง ซึ่งปัจจัยเหล่านี้ส่งผลให้สารหนูถูกดักจับและกักเก็บอย่างหนาแน่นบริเวณผิวหน้าตะกอนดิน ป้องกันไม่ให้มลพิษแพร่กระจายลงสู่ชั้นดินลึกในระยะเริ่มต้น

2) ความเสถียรของแร่เหล็กออกไซด์ในชั้นตะกอนดินลึก (45–150 เซนติเมตร)

เมื่อพิจารณาชั้นตะกอนดินระดับล่างที่มีความลึกตั้งแต่ 45 ถึง 150 เซนติเมตร พบปรากฏการณ์การเปลี่ยนแปลงลำดับชั้นของแร่รองรับ (Vertical mineral succession) อย่างชัดเจน โดยบทบาทของแร่กิบบ์ไซด์ลดลงอย่างมีนัยสำคัญและถูกแทนที่ด้วยกลุ่มแร่เหล็กออกไซด์ (Iron oxyhydroxides) ซึ่งทำหน้าที่เป็นปราการหลักในการกักเก็บมลพิษ มีรายละเอียดดังนี้

(1) บทบาทเด่นของแร่เกอไทต์ (α -FeOOH): ในช่วงความลึกระดับกลางถึงล่าง ตรวจพบอาร์เซเนตที่ยึดเกาะบนแร่เกอไทต์ (As^{5+} -Goethite) เป็นองค์ประกอบเด่นในหลายช่วงความลึก โดยเฉพาะที่ระดับ 65, 85 และ 125 เซนติเมตร ซึ่งพบสัดส่วนสูงถึง ร้อยละ 87.5

(2) การปรากฏของแร่เลพิโดโครไซต์ (γ -FeOOH): ในชั้นตะกอนระดับลึกสุด (140–150 เซนติเมตร) พบการเพิ่มขึ้นของสัดส่วนอาร์เซเนตบนแร่เลพิโดโครไซต์ (As^{5+} -Lepidocrocite) อย่างมีนัยสำคัญ โดยตรวจพบในช่วง ร้อยละ 34.0 ถึง 41.0 ซึ่งสะท้อนถึงความหลากหลายของเฟสแร่เหล็กในสภาวะแวดล้อมที่จำกัดออกซิเจน

การคงอยู่ของอาร์เซเนตในโครงสร้างแร่เหล็กในชั้นดินลึกแสดงถึงกลไกการกักเก็บที่มีประสิทธิภาพสูง ป้องกันการแพร่กระจายของสารหนูลงสู่ชั้นน้ำใต้ดินได้ดีกว่าชั้นตะกอนตอนบน

3) นัยสำคัญของอาร์เซไนต์ (As^{3+}) และสภาวะรีดอกซ์เฉพาะจุด

จากการจำลองสเปกตรัมยังพบการกระจายตัวของอาร์เซไนต์ (As^{3+}) ในเกือบทุกระดับความลึก โดยมีสัดส่วนแปรผันระหว่างร้อยละ 7.6 ถึง 32.1 โดยเฉพาะที่ระดับความลึกสูงสุด 150 เซนติเมตร ตรวจพบสัดส่วนอาร์เซไนต์สูงที่สุดถึงร้อยละ 32.1 การคงอยู่ของสารหนูในรูปที่มีความเป็นพิษสูงในชั้นดินลึกเป็นหลักฐานเชิงประจักษ์ที่แสดงถึงการเกิดสภาวะรีดิวซ์เฉพาะจุด (Micro-reducing environments) ภายในชั้นตะกอนดิน ซึ่งอาจเกิดจากกิจกรรมของจุลินทรีย์ในสภาวะจำกัดออกซิเจนร่วมกับการเปลี่ยนแปลงของระดับน้ำขังในลำห้วย ส่งผลให้เกิดกระบวนการเปลี่ยนรูปสถานะออกซิเดชัน (Redox transformation) ไปสู่รูปฟอร์มที่ละลายน้ำได้ดีและเพิ่มโอกาสในการแพร่กระจาย (Remobilization) ย้อนกลับสู่มวลน้ำหรือชั้นน้ำใต้ดิน

นอกจากปัจจัยด้านสภาพแวดล้อมแล้ว สารหนูในรูป As^{3+} จัดเป็นสปีชีส์ที่มีแหล่งกำเนิดอยู่เดิมตามธรณีวิทยา (Geogenic source) ของพื้นที่ศึกษาอย่างมีนัยสำคัญ เนื่องจากลักษณะทางธรณีเคมีของพื้นที่รอยต่อเหมืองทองคำและลำห้วยภูเหล็ก ตั้งอยู่บนแนวสายแร่ที่มี แร่อาร์เซโนไฟไรต์ (FeAsS) เป็นแร่ประกอบหลักตามธรรมชาติ ซึ่งในโครงสร้างผลึกของแร่ซิลไฟด์ชนิดนี้ สารหนูจะมีสถานะออกซิเดชันต่ำ (รูปฟอร์มรีดิวซ์) มาแต่เดิม เมื่อเกิดกระบวนการผุพังตามธรรมชาติ (Weathering) ของชั้นหินและดินดั้งเดิม สารหนูในรูปอาร์เซไนต์จึงถูกปลดปล่อยและสะสมตัวอยู่ในชั้นตะกอนดินลึก (Historical accumulation) มาอย่างยาวนาน การตรวจพบ As^{3+} ในปริมาณสูงที่ระดับ 150 เซนติเมตร จึงเป็นข้อบ่งชี้สำคัญที่ยืนยันว่าสารหนูในพื้นที่ศึกษาไม่ได้มาจากกิจกรรมการทำเหมืองเพียงอย่างเดียว แต่เป็นมลพิษพื้นฐานที่มีความสัมพันธ์โดยตรงกับลักษณะทางธรณีวิทยาของพื้นที่

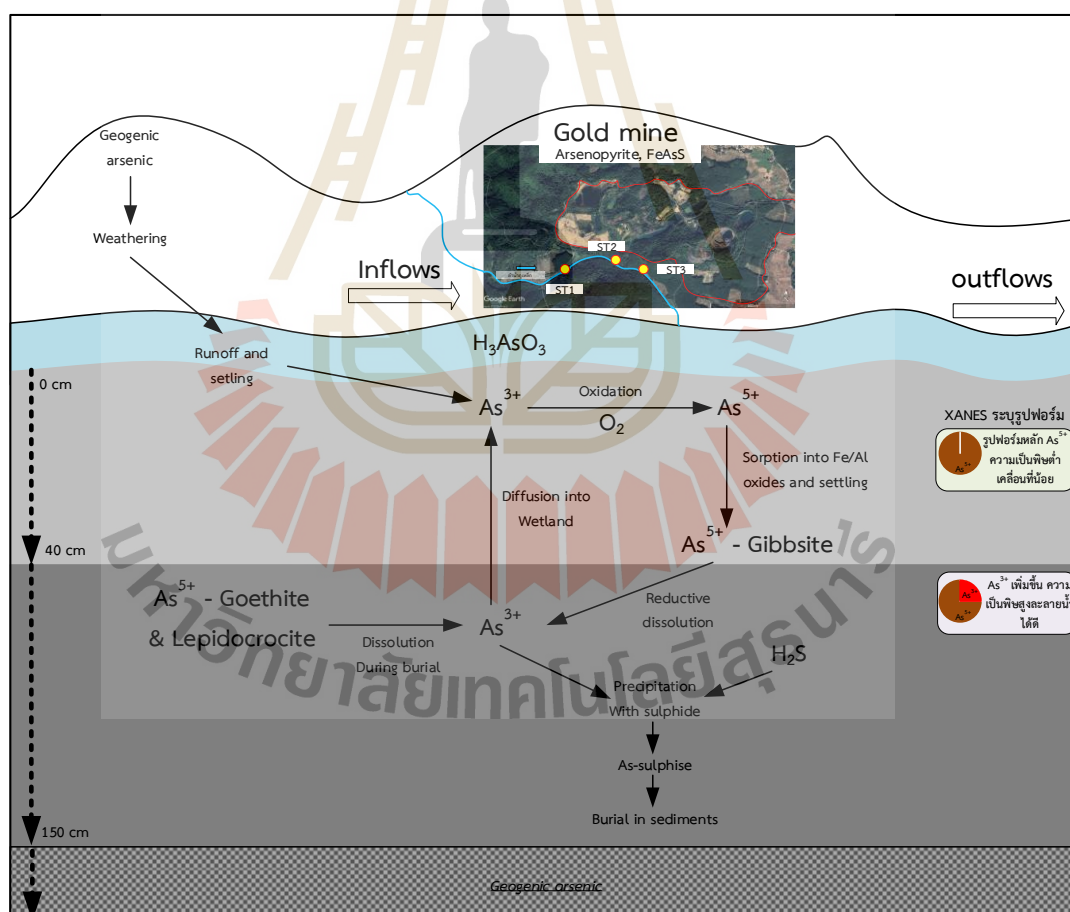
4) การประเมินความถูกต้องทางสถิติแบบจำลอง LCF

ในทุกตัวอย่างมีความน่าเชื่อถือสูงในระดับสากล โดยพิจารณาจากค่าความคลาดเคลื่อน (R-factor) ที่อยู่ในช่วง 0.008383 ถึง 0.042616 ซึ่งตัวอย่างส่วนใหญ่มีค่า R-factor ต่ำกว่า 0.05 ยืนยันได้ว่าชุดสารมาตรฐานที่เลือกใช้สามารถอธิบายพฤติกรรมการกักเก็บสารหนูในระบบ

ลำห้วยภูเหล็กได้อย่างแม่นยำและสอดคล้องกับสภาพทางธรณีวิทยาจริงในพื้นที่ศึกษา (Kelly et al., 2008; Ravel & Newville, 2005)

4.5 ความสัมพันธ์ของการเปลี่ยนรูปและการกระจายตัวของสารหนูในตะกอนดินพื้นที่ชุ่มน้ำ

การศึกษานี้มีวัตถุประสงค์เพื่ออธิบายความสัมพันธ์และกลไกการเปลี่ยนรูป (Transformation) ของสารหนูในตะกอนดินบริเวณพื้นที่ชุ่มน้ำธรรมชาติลำห้วยภูเหล็ก เพื่อตอบโจทย์การประเมินความเสี่ยงทางสิ่งแวดล้อม จากการบูรณาการข้อมูลลักษณะทางกายภาพ องค์ประกอบทางเคมี การกระจายตัวเชิงพื้นที่ (ระยะทางและความลึก) และการจำแนกรูปแบบทางเคมี (Speciation) ด้วยเทคนิค XANES และ LCF แสดงดังรูปที่ 4.11 โดยสามารถอธิบายความสัมพันธ์และกลไกทางชีวธรณีเคมีที่ควบคุมพลวัตของสารหนูในพื้นที่ศึกษาได้ดังนี้



รูปที่ 4.11 แบบจำลองเชิงแนวคิดของกลไกทางชีวธรณีเคมีและการเปลี่ยนรูปของสารหนูในตะกอนดินพื้นที่ชุ่มน้ำลำห้วยภูเหล็ก

4.5.1 อิทธิพลของลักษณะทางกายภาพและแร่ธาตุภูมิต่อการกักเก็บสารหนูบริเวณผิวดิน

พฤติกรรมการณ์ปนเปื้อนของสารหนูในพื้นที่ศึกษาเป็นผลรวมระหว่างแหล่งกำเนิดตามธรรมชาติ (Geogenic source) จากการผุพังของสายแร่ซัลไฟด์ (อาร์เซนโนไฟไรต์, FeAsS) และมลพิษจากการทำเหมือง (Anthropogenic source) โดยลักษณะทางสัณฐานวิทยาของตะกอนดินในพื้นที่ศึกษาซึ่งเป็นดินลูกรัง (Laterite soil) มีปริมาณดินเหนียว (Clay) สูง และมีความละเอียดแน่นทึบ (Low permeability) ส่งผลให้สารหนูที่ถูกพัดพามากับมวลน้ำไม่สามารถซึมผ่านลงสู่ชั้นดินลึกได้อย่างรวดเร็ว แต่จะถูกกักเก็บและสะสมตัวอยู่อย่างหนาแน่นบริเวณชั้นตะกอนผิวหน้าถึงระดับความลึกปานกลาง (0-40 เซนติเมตร) นอกจากนี้ องค์ประกอบทางเคมีที่อุดมไปด้วยแร่อะลูมิเนียมออกไซด์ และเหล็กออกไซด์ทุติยภูมิ ทำหน้าที่เป็น แหล่งรองรับหลัก (Primary Sink) ในการตรึงสารหนู ความสัมพันธ์นี้ถูกยืนยันด้วยผลการวิเคราะห์ LCF แสดงดังรูปที่ 4.11 ซึ่งพบว่าในชั้นตะกอนผิวหน้า สารหนูส่วนใหญ่อยู่ในรูปอาร์เซนเนตที่ดูดซับบนแร่กิบบ์ไซต์ (As^{5+} -Gibbsite) และเกอไทต์ (As^{5+} -Goethite) ภายใต้สภาวะที่มีการเติมออกซิเจน (Oxic conditions) แร่เหล่านี้จะมีประจุบวกที่พื้นผิวเอื้อต่อการดึงดูดแอนไอออนของอาร์เซนเนต (As^{5+}) ผ่านการสร้างพันธะทางเคมีแบบ Inner-sphere complexes ทำให้สารหนูมีความคล่องตัวต่ำ (Low mobility) และถูกตรึงไว้อย่างมีประสิทธิภาพ (Wang et al., 2020; Saeed et al., 2021)

4.5.2 ความสัมพันธ์ของการกระจายตัวตามระยะทางและแหล่งกำเนิดมลพิษ

เมื่อพิจารณาการกระจายตัวตามระยะทาง พบว่าจุดกลางน้ำ (ST2) เป็นจุดเริ่มต้นของการสะสมมลพิษ (Hotspot) อย่างไรก็ตาม จากผลการศึกษาแสดงให้เห็นว่าจุดปลายน้ำ (ST3) ของการศึกษานี้ ทำหน้าที่เป็นแหล่งสะสมมวลรวมของตะกอน (Sink) ที่สำคัญที่สุด โดยพบปริมาณสารหนูรวมเฉลี่ยที่ตะกอนดินผิวน้ำ (5-40 เซนติเมตร) สูงถึง 673.1 มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม แม้ปริมาณสารหนูรวมจะมีแนวโน้มการเปลี่ยนแปลงตามระยะทาง แต่ประเด็นวิกฤตที่ตรวจพบคือ สัดส่วนของอาร์เซนไนต์ (As^{3+}) ที่เพิ่มสูงขึ้นอย่างมีนัยสำคัญในบริเวณปลายน้ำ (เฉลี่ย 511.6 มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม) สะท้อนให้เห็นว่าพื้นที่ปลายน้ำมีความเสี่ยงสูงต่อระบบนิเวศ เนื่องจากการเปลี่ยนรูปจาก As^{5+} เป็น As^{3+} จะส่งผลให้สารหนูมีแนวโน้มหลุดรอดจากการดูดซับของแร่รองรับและแพร่กระจายกลับคืนสู่แหล่งน้ำได้ง่ายขึ้น อีกทั้งยังมีความเป็นพิษต่อสิ่งมีชีวิตสูงขึ้น (Li et al., 2021)

อย่างไรก็ตาม ผลการประเมินและการระบุพื้นที่เสี่ยงดังกล่าวมีข้อจำกัดภายใต้ขอบเขตระยะทางการสำรวจของการศึกษานี้ ซึ่งพิจารณาจุดเก็บตัวอย่างเพียง 3 สถานีหลักที่ตั้งอยู่ในบริเวณพื้นที่ชุ่มน้ำธรรมชาติ (Natural wetland) ที่มีลักษณะภูมิประเทศและสภาพทางอุทกวิทยาเอื้อต่อการทับถมของตะกอน ดังนั้น การพบปริมาณสารหนูสะสมตัวอย่างหนาแน่น ณ จุดปลายน้ำ (ST3) จึงสะท้อนถึงรูปแบบการสะสมตัวเฉพาะพื้นที่ (Localized accumulation) ภายในขอบเขตระบบนิเวศพื้นที่ชุ่มน้ำนี้เท่านั้น หากพิจารณาพลวัตการแพร่กระจายในระยะทางที่ไกลออกไปนอกเหนือจากพื้นที่ศึกษา ความเข้มข้นของสารหนูมักจะมีความโน้มถ่วงลดลงอย่างต่อเนื่อง อันเป็นผลมาจากการบวนการเจือจางตามธรรมชาติ (Natural dilution) การกระจายตัว และการดูดซับร่วมกับแร่

ธาตุตามแนวลำน้ำ บริบทนี้จึงชี้ให้เห็นว่า พื้นที่ชุ่มน้ำลำห้วยภูเหล็กทำหน้าที่เป็นเสมือนแหล่งกักเก็บ และบรรเทามลพิษเฉพาะจุด (Localized sink) ที่ช่วยกักกันสารหนูไว้ ไม่ให้แพร่กระจายออกสู่ระบบนิเวศลุ่มน้ำตอนล่างในวงกว้าง

4.5.3 อิทธิพลของความลึก อินทรีย์วัตถุ และสภาวะรีดิวซ์แบบเฉพาะที่

ระดับความลึกของชั้นตะกอนดินเป็นตัวแปรสำคัญที่กำหนดสภาวะออกซิเดชัน-รีดักชัน (Redox potential) ในพื้นที่ชุ่มน้ำ จากลักษณะชั้นดิน (Soil Boring Log) พบว่า เมื่อความลึกเพิ่มขึ้น (90-150 เซนติเมตร) สีของตะกอนดินจะเปลี่ยนจากสีน้ำตาลเป็นสีน้ำตาลเข้มจนถึงดำคล้ำ ซึ่งเป็นดัชนีชี้วัดถึงสภาวะขาดออกซิเจน (Reducing conditions) และการทับถมของเศษพืชและอินทรีย์วัตถุในปริมาณสูง การมีอยู่ของอินทรีย์วัตถุและการสลับปรับเปลี่ยนของระดับน้ำตามฤดูกาล (Intermittent stream) เป็นตัวกระตุ้นให้เกิดสภาวะรีดิวซ์แบบเฉพาะที่ (Micro-reducing environments) ในสภาวะนี้ จุลินทรีย์จะใช้อินทรีย์วัตถุเป็นแหล่งคาร์บอนและใช้สารหนู (As^{5+}) หรือเหล็ก (Fe^{3+}) เป็นตัวรับอิเล็กตรอน นำไปสู่กระบวนการ Reductive dissolution ส่งผลให้แร่เหล็กออกไซด์เกิดการละลายตัวและปลดปล่อย As^{3+} ที่ถูกตรึงไว้ออกมา กลไกนี้สอดคล้องกับผลการวิเคราะห์ XANES ที่พบการกระจายตัวของอาร์เซไนต์ (As^{3+}) แผ่ตัวอยู่ในตะกอนดินชั้นล่างในสัดส่วนที่สูงถึงร้อยละ 32.1 (Khaokaew et al., 2019; Chung & Lee, 2023)

4.5.4 วัฏจักรการเปลี่ยนรูปเป็นแร่ซัลไฟด์ในสภาวะไร้อากาศ

ในสภาวะที่ตะกอนดินชั้นล่างขาดออกซิเจนอย่างรุนแรง (Anoxic conditions) พฤติกรรมของสารหนูจะมีความสัมพันธ์อย่างใกล้ชิดกับวัฏจักรของกำมะถัน ผลจากการศึกษา XANES พบการยับยั้งของตำแหน่งขอบดูดกลืนพลังงาน (E_0) ไปทางระดับพลังงานที่ต่ำลงในบางช่วงความลึก ซึ่งอาจบ่งชี้ถึงการเปลี่ยนรูปสถานะออกซิเดชันไปสู่รูปที่มีพันธะสัมพันธ์กับซัลไฟด์ในสภาวะรีดิวซ์ กระบวนการเปลี่ยนรูปไปสู่แร่กลุ่มซัลไฟด์และอาร์เซไนต์ที่เกิดตะกอนใหม่ (Authigenic sulfide minerals) ทำหน้าที่เป็นกลไกการกักเก็บสารหนูตามธรรมชาติในระยะยาว (Long-term natural attenuation) ซึ่งช่วยป้องกันการแพร่กระจายของสารหนูเข้าสู่ชั้นน้ำบาดาลได้ราบเท่าที่สภาวะแวดล้อมยังคงปราศจากออกซิเจน (Zhu et al., 2022; Gao et al., 2020)

4.5.5 สรุปพลวัตรชีวิตธรณีเคมีและการประยุกต์ใช้ในการจัดการพื้นที่ชุ่มน้ำปนเปื้อน

พฤติกรรมของสารหนูในตะกอนดินพื้นที่ชุ่มน้ำธรรมชาติลำห้วยภูเหล็ก ถูกควบคุมด้วยสมดุลทางชีวธรณีเคมีของ 2 กลไกหลัก ได้แก่ (1) กลไกการตรึงและการดูดซับทางเคมีบนแร่รองรับ (Gibbsite และ Fe-oxides) บริเวณชั้นตะกอนผิวหน้าภายใต้สภาวะออกซิไดซ์ และ (2) กลไกการเปลี่ยนรูปและการตกตะกอนใหม่ (Transformation and neoformation) ภายใต้สภาวะรีดิวซ์ในชั้นตะกอนระดับลึกและบริเวณพื้นที่ปลายน้ำที่มีการทับถมของอินทรีย์วัตถุสูง

จากกลไกดังกล่าว ชี้ให้เห็นถึงบทบาทสำคัญของระบบนิเวศพื้นที่ชุ่มน้ำตามธรรมชาติที่

ทำหน้าที่เป็น แหล่งกักเก็บและกักขังทางชีวธรณีเคมี (Biogeochemical sink and buffer) ที่มีประสิทธิภาพ โดยเฉพาะในชั้นดินผิวหน้า แร่กับบิปไซด์และเหล็กออกไซด์ทุติยภูมิจะทำปฏิกิริยาสร้างพันธะเคมีที่แข็งแรง (Inner-sphere complexation) เพื่อดึงดูดและตรึงสารหนูให้อยู่ในรูปอาร์เซเนต (As^{5+}) ที่มีความเสถียรสูง ประโยชน์ของกลไกการกักเก็บนี้ช่วยชะลอและจำกัดขอบเขตการแพร่กระจายของมลพิษ ไม่ให้ไหลปะปนลงสู่แหล่งน้ำบาดาลและระบบนิเวศลุ่มน้ำตอนล่างในวงกว้าง อย่างไรก็ตาม บทบาทการเป็นแหล่งกักเก็บของพื้นที่ชุ่มน้ำนี้มี ข้อจำกัดและข้อควรระวังทางวิศวกรรมที่สำคัญ เนื่องจากความเสถียรของการตรึงสารหนูขึ้นอยู่กับสภาวะรีดอกซ์ของพื้นที่ หากระบบนิเวศถูกรบกวนจากการเปลี่ยนแปลงของระดับน้ำตามฤดูกาล การทับถมของอินทรีย์วัตถุที่มากเกินไป หรือ กิจกรรมการขุดลอกหน้าดิน จะนำไปสู่การกระตุ้นสภาวะรีดิวซ์เฉพาะจุด (Micro-reducing conditions) ซึ่งส่งผลให้แร่เหล็กที่ทำหน้าที่เป็นฐานรองรับเกิดการละลายตัว (Reductive dissolution) และปลดปล่อยสารหนูที่ถูกกักเก็บไว้ออกมาในรูปของอาร์เซไนต์ (As^{3+}) ที่มีความเป็นพิษสูงและเคลื่อนที่ได้ง่ายกลับเข้าสู่สภาพแวดล้อมอีกครั้ง

ดังนั้น ข้อมูลเชิงบูรณาการนี้จึงเป็นพื้นฐานสำคัญในการจัดการพื้นที่ปนเปื้อนอย่างยั่งยืน โดยในการบริหารจัดการบริเวณพื้นที่ชุ่มน้ำหรือพื้นที่รับน้ำทั้ง ควรมีมาตรการหลีกเลี่ยงการรบกวนชั้นตะกอนดิน ควบคู่ไปกับการออกแบบและควบคุมระดับน้ำเพื่อรักษาสภาวะออกซิไดซ์ (Oxidizing condition) อย่างเหมาะสม ซึ่งแนวทางนี้จะช่วยยับยั้งกระบวนการรีดักชันอันเป็นสาเหตุหลักที่กระตุ้นให้สารหนูเกิดการเปลี่ยนรูป การบูรณาการองค์ความรู้ทางชีวธรณีเคมีเข้ากับการจัดการเชิงวิศวกรรมสิ่งแวดล้อม จะช่วยยกระดับแผนการควบคุมมลพิษให้มีประสิทธิภาพ ป้องกันผลกระทบย้อนกลับ และสร้างความปลอดภัยต่อระบบนิเวศได้อย่างยั่งยืน



บทที่ 5

สรุปผลการศึกษาและข้อเสนอแนะ

การศึกษาวิจัยเรื่อง การตรึงสารหนูโดยธรรมชาติในพื้นที่ชุ่มน้ำธรรมชาติบริเวณเหมืองทองทุ่งคำ อำเภอสว่างแดนดิน จังหวัดเลย มีวัตถุประสงค์เพื่อประเมินปริมาณการปนเปื้อน รูปแบบการกระจายตัว และประยุกต์ใช้เทคนิค X-ray Absorption Spectroscopy (XANES) ร่วมกับวิธี Linear Combination Fitting (LCF) ในการจำแนกสัดส่วนรูปแบบทางเคมี (Speciation) ของสารหนู เพื่ออธิบายพฤติกรรมและกลไกการเปลี่ยนรูทางชีวธรณีเคมีในพื้นที่ศึกษา จากผลการศึกษา สามารถสรุปผลการศึกษาและให้ข้อเสนอแนะได้ดังนี้

5.1 สรุปผลการศึกษา

5.1.1 ลักษณะทางกายภาพ ปริมาณ และการกระจายตัวของสารหนูในพื้นที่ศึกษา

ตะกอนดินในพื้นที่ชุ่มน้ำลำห้วยภูเหล็กมีลักษณะเป็นดินลูกรัง (Laterite soil) ที่มีเนื้อดินละเอียดปนดินเหนียว มีความสามารถในการซึมผ่านต่ำ และอุดมไปด้วยแร่เหล็กและอะลูมิเนียมออกไซด์ ลักษณะทางกายภาพดังกล่าวทำหน้าที่เป็นแหล่งกักเก็บ (Sink) ที่มีประสิทธิภาพสูง จากการตรวจวัดปริมาณสารหนูทั้งหมด (Total Arsenic) พบว่าตะกอนดินในทุกจุดและทุกระดับความลึก มีค่าความเข้มข้นอยู่ในช่วง 565.0 ถึง 673.1 มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม ในชั้นตะกอนผิวหน้า ซึ่งสูงกว่าเกณฑ์มาตรฐานคุณภาพดินเพื่อการใช้ประโยชน์ (ไม่เกิน 3.9 มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม) และสูงกว่าค่าความเข้มข้นพื้นฐานตามธรรมชาติ (30.0 มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม) อย่างมีนัยสำคัญ เมื่อพิจารณาการกระจายตัวเชิงพื้นที่ พบว่า ระดับความลึกและระยะทางมีอิทธิพลโดยตรงต่อการสะสมตัว โดยตะกอนดินชั้นผิวหน้า (0–40 เซนติเมตร) มีปริมาณสารหนูสะสมสูงกว่าชั้นดินลึก (45–150 เซนติเมตร) อย่างชัดเจน

สำหรับการกระจายตัวตามระยะทาง พบการสะสมตัวของสารหนูในปริมาณสูงทั้ง 3 สถานีสำรวจ โดยมีแนวโน้มของความเข้มข้นที่เพิ่มสูงขึ้นตามทิศทางการไหลของน้ำจากต้นน้ำสู่ปลายน้ำ ซึ่งจุดสำรวจปลายน้ำ (ST3) เป็นบริเวณที่ตรวจพบปริมาณสารหนูรวมและสัดส่วนของอาร์เซนไนต์ (As^{3+}) สะสมตัวอยู่สูงที่สุดเมื่อเทียบกับจุดอื่นๆ ภายในขอบเขตพื้นที่ที่ทำการศึกษา

5.1.2 รูปแบบทางเคมีและกลไกการเปลี่ยนรูปของสารหนู (As Speciation)

การประยุกต์ใช้เทคนิค XANES และการจำลองสัดส่วนด้วย LCF โดยเทียบกับกลุ่มสารประกอบบริสุทธิ์ กลุ่มแร่ธาตุตามธรรมชาติ และกลุ่มแร่สังเคราะห์ ช่วยให้สามารถจำแนกกลไกการยึดเกาะของสารหนูในตะกอนดินได้อย่างแม่นยำ มีรายละเอียดดังนี้

- 1) กลไกการกักเก็บด้วยแร่อะลูมิเนียมไฮดรอกไซด์ในชั้นตะกอนตอนบน: ในระดับ

ความลึก 5–40 เซนติเมตร สารหนูส่วนใหญ่ถูกตรึงอยู่ในรูปอาร์เซไนต์ที่จับกับแร่กิปไซต์ (As^{5+} -Gibbsite) ในสัดส่วนสูงถึงร้อยละ 88.0 บ่งชี้ว่าแร่อะลูมิเนียมเป็นตัวรองรับหลักในพื้นที่ที่มีการผุพังทางเคมีสูง

2) การเปลี่ยนผ่านสู่แร่เหล็กออกไซด์ในชั้นตะกอนตอนล่าง: เมื่อความลึกเพิ่มขึ้น บทบาทของแร่อะลูมิเนียมลดลงและถูกแทนที่ด้วยแร่เหล็กออกไซด์ในกลุ่มเลพิโดโครไซต์ (Lepidocrocite) และเกอไทต์ (Goethite) ซึ่งทำหน้าที่เป็นปรากฏการณ์หลักในการกักเก็บมลพิษ โดยเฉพาะในระดับชั้นดินลึก (140–150 เซนติเมตร) พบการเพิ่มขึ้นของสัดส่วนอาร์เซไนต์บนแร่เลพิโดโครไซต์ (As^{5+} -Lepidocrocite) อย่างมีนัยสำคัญ โดยตรวจพบในช่วง ร้อยละ 34.0 ถึง 41.0 ซึ่งสะท้อนถึงความหลากหลายของเฟสแร่เหล็กในสภาวะแวดล้อมที่จำกัดออกซิเจนที่พบการตรึงสารหนูด้วยแร่เหล็กออกไซด์เพียงชนิดเดียวร้อยละ ในบางช่วงความลึก ซึ่งมีความเสถียรทางอุณหพลศาสตร์สูงกว่า

3) พฤติกรรมในสภาวะรีดิวซ์: จากการศึกษาแบบฟอร์มทางเคมีพบการกระจายตัวของอาร์เซไนต์ (As^{3+}) ตลอดแนวความลึกของชั้นตะกอนดิน โดยพบสัดส่วนสูงสุดถึงร้อยละ 32.1 ที่ระดับความลึก 150 เซนติเมตร ซึ่งยืนยันถึงการเกิดสภาวะรีดิวซ์เฉพาะจุด (Micro-reducing environments) ภายในชั้นตะกอนดิน ที่กระตุ้นให้สารหนูเปลี่ยนรูปไปสู่สถานะที่มีความเป็นพิษสูง และเพิ่มศักยภาพในการเคลื่อนที่สู่สิ่งแวดล้อมได้ง่ายขึ้น นอกจากอิทธิพลของสภาวะแวดล้อมแล้ว ผลการศึกษาวิจัยชี้ให้เห็นว่าสารหนูในรูป As^{3+} ส่วนหนึ่งเป็นสปีชีส์ที่มีแหล่งกำเนิดอยู่เดิมตามธรรมชาติ (Geogenic source) ผ่านกระบวนการผุพังทางเคมีของแร่อาร์เซโนไพไรต์ (FeAsS) ซึ่งเป็นแร่ประกอบหลักในสายแร่ทองคำของพื้นที่ ดังนั้น การตรวจพบ As^{3+} ปริมาณมากที่สะสมตัวอยู่ในชั้นดินลึก จึงเป็นหลักฐานสำคัญที่ยืนยันว่าสารหนูในพื้นที่ชุ่มน้ำลำห้วยภูเหล็กไม่ได้มีที่มาจากกิจกรรมการทำเหมืองเพียงอย่างเดียว แต่ยังเป็นมลพิษพื้นฐานที่มีความสัมพันธ์โดยตรงกับลักษณะทางธรณีเคมีเฉพาะของพื้นที่ศึกษาอีกด้วย

5.2 ข้อเสนอแนะ

5.2.1 ข้อเสนอแนะเชิงนโยบายและการจัดการพื้นที่

1) การควบคุมกิจกรรมที่รบกวนชั้นตะกอน: เนื่องจากสารหนูส่วนใหญ่ถูกตรึงไว้กับแร่รองรับในตะกอนผิวหน้า ควรหลีกเลี่ยงการขุดลอกลำน้ำหรือกิจกรรมที่เปลี่ยนสภาวะรีดิวซ์อย่างฉับพลัน เพราะจะกระตุ้นให้แร่เหล็กละลายตัว (Reductive dissolution) และปลดปล่อยสารหนูสู่แหล่งน้ำ

2) การรักษาความอุดมสมบูรณ์ของแร่ในดิน: การจัดการพื้นที่ควรคำนึงถึงการคงอยู่ของแร่เหล็กและอะลูมิเนียมออกไซด์ตามธรรมชาติ เพื่อรักษากลไกการบัฟเฟอร์ (Buffering capacity) ของระบบนิเวศพื้นที่ชุ่มน้ำ

5.2.2 ข้อเสนอแนะสำหรับการศึกษาวิจัยในอนาคต

- 1) การศึกษาพฤติกรรมตามฤดูกาล (Seasonal Dynamics) ควรมีการเก็บตัวอย่างต่อเนื่องทั้งในฤดูแล้งและฤดูน้ำหลาก เพื่อประเมินผลกระทบของการเปลี่ยนแปลงระดับน้ำ (Redox fluctuation) ที่มีต่อความผันผวนของการปลดปล่อยสารหนูในธรรมชาติ
- 2) เพื่อความแม่นยำในระดับโมเลกุล ควรศึกษาด้วยเทคนิค Extended X-ray Absorption Fine Structure (EXAFS) เพื่อยืนยันระยะห่างระหว่างอะตอม (Bond length) ของ As-Fe และ As-Al ซึ่งจะช่วยให้อธิบายความแข็งแรงของพันธะในแต่ละแร่รองรับได้อย่างชัดเจน
- 3) ควรมีการประยุกต์ใช้เทคนิค X-ray Diffraction (XRD) ในการตรวจวิเคราะห์องค์ประกอบแร่ของสารที่สังเคราะห์ขึ้นเพิ่มเติม เพื่อเป็นการยืนยันโครงสร้างผลึกและระบุเฟสของแร่ให้มีความชัดเจนและแม่นยำยิ่งขึ้น



รายการอ้างอิง

- กรมควบคุมมลพิษ. (2541). โครงการสำรวจและวิเคราะห์เพื่อจัดทำแผนปฏิบัติการฟื้นฟูสภาพการปนเปื้อนของสารหนูที่อำเภอรัตนบุรี จังหวัดนครราชสีมา. ม.ป.ท.
- กรมทรัพยากรธรณี. (2555). ธรณีวิทยาจังหวัดเลย. กระทรวงทรัพยากรธรรมชาติและสิ่งแวดล้อม.
- กรมทรัพยากรน้ำบาดาล. (2554). โครงการศึกษาการปนเปื้อนและการวางเครือข่ายเฝ้าระวังการปนเปื้อนของสารพิษในแหล่งน้ำใต้ดินในพื้นที่อำเภอทับคล้อ อำเภอด่านช้าง จังหวัดพิจิตร และ อำเภอด่านช้าง จังหวัดเพชรบูรณ์. <http://www.dgr.go.th/newproject/54/>
- กรมอุตสาหกรรมพื้นฐานและการเหมืองแร่. (2549). รายงานสรุปโครงการศึกษาและติดตามตรวจสอบผลกระทบสิ่งแวดล้อมจากการประกอบโลหกรรมเหมืองแร่ทองคำ จังหวัดเลย. กระทรวงอุตสาหกรรม.
- ธัญญาภรณ์ สุรภักดี. (2553). ชะตากรรมของเมืองเลยหลังจากการเข้ามาของเหมืองทองคำ. สำนักงานคณะกรรมการสุขภาพแห่งชาติ.
- ประกาศคณะกรรมการสิ่งแวดล้อมแห่งชาติ ฉบับที่ 8 (พ.ศ. 2537) ออกตามความในพระราชบัญญัติส่งเสริมและรักษาคุณภาพสิ่งแวดล้อมแห่งชาติ พ.ศ. 2535 เรื่อง กำหนดมาตรฐานคุณภาพน้ำในแหล่งน้ำผิวดิน. (2537, 24 กุมภาพันธ์). ราชกิจจานุเบกษา. เล่ม 111 ตอนที่ 16 ง.
- ประกาศคณะกรรมการสิ่งแวดล้อมแห่งชาติ เรื่อง กำหนดมาตรฐานคุณภาพดิน. (2564, 11 มีนาคม). ราชกิจจานุเบกษา. เล่ม 138 ตอนพิเศษ 54 ง.
- เพชรลดา เจริญมิตร. (2554). การแปลงและการขจัดพิษสารประกอบสารหนูโดยจุลินทรีย์ดิน. (วิทยานิพนธ์ปริญญาปรัชญาดุษฎีบัณฑิต สาขาวิชาปฐพีวิทยา). มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์, กรุงเทพฯ.
- วนิษา สุพรรณผ่าย. (2560). การบำบัดสารหนูที่ปนเปื้อนในน้ำด้วยแสงยูวีและไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์และโครมาทอกราฟี-อิเล็กโตรโฟรีซิสบนวัสดุรองรับ [วิทยานิพนธ์ปริญญาโท]. จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย.
- วัชรินทร์ ชาญศิลป์. (2561). ปัญหาเหมืองแร่ทองคำในจังหวัดเลย. วารสารรัฐศาสตร์ปริทรรศน์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์, 5(2).
- วันทนา คล้ายสุบรรณ. (2549). เทคนิคการทดลอง X-ray Absorption Spectroscopy ณ ห้องปฏิบัติการแสงสยาม (1 ed.). นครราชสีมา: บริษัท สมบูรณ์การพิมพ์ จำกัด.
- สถาบันวิจัยสภาวะแวดล้อม จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย. (2555). โครงการสำรวจการกระจายตัวและแหล่งที่มาการปนเปื้อนโลหะหนักในเขตพื้นที่แหล่งแร่ทองคำภูทับฟ้า ต.เขาหลวง อ.วังสะพุง จ.เลย. บริษัท จรัสสินทวงศ์ การพิมพ์ จำกัด.
- สถาบันวิจัยสภาวะแวดล้อม จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย. (2559). โครงการตรวจวิเคราะห์ผลกระทบสิ่งแวดล้อมบริเวณพื้นที่แหล่งแร่ทองคำ จังหวัดพิจิตร เพชรบูรณ์ และพิษณุโลก. กรมอุตสาหกรรมพื้นฐานและการเหมืองแร่.

- สำนักงานคณะกรรมการสิ่งแวดล้อมแห่งชาติ. (2541). สารหนู (Arsenic). บริษัท อินทิเกรเต็ด โปรโมชัน เทคโนโลยี จำกัด.
- สำนักงานนโยบายและแผนทรัพยากรธรรมชาติและสิ่งแวดล้อม. (2556). รายงานการวิเคราะห์ผลกระทบสิ่งแวดล้อม สำหรับโครงการหรือกิจการที่อาจก่อให้เกิดผลกระทบต่อชุมชนอย่างรุนแรง ทั้งทางด้านคุณภาพสิ่งแวดล้อม ทรัพยากรธรรมชาติและสุขภาพ (EHIA) โครงการเหมืองแร่ทองคำ.
- Abbas, G., et al. (2018). Arsenic uptake, toxicity, detoxification, and speciation in plants: Physiological, biochemical, and molecular aspects. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 15(1), 59. doi:10.3390/ijerph15010059
- Ashiq, N., Banerjee, K., Ito, P. R., Sahoo, A. K., Tripathi, A. K., Varma, R., & Swain, K. K. (2018). Interaction of arsenic(III) and arsenic(V) on manganese dioxide: XPS and electrochemical investigations. *Journal of Environmental Science and Health, Part A*. <https://doi.org/10.1080/10934529.2018.1544478>
- Bhattacharya, P., & Mukherjee, A. B. (2001). Global scarcity of groundwater with special reference to the conflicting issues on arsenic contamination in Bengal Delta Plain. *Conflict Management of Water Resources*.
- Breitbarth, Y., Christl, I., Elzinga, E. J., & Kretzschmar, R. (2012). Competitive sorption of carbonate and arsenic to hematite: Combined ATR-FTIR and batch experiments. *Journal of Colloid and Interface Science*, 377(1), 313-321. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2012.03.025>
- Chen, F., et al. (2015). Physiological responses and accumulation of heavy metals and arsenic of *Medicago sativa* L. growing on acidic copper mine tailings in arid lands. *Journal of Geochemical Exploration*, 157, 27-35. doi:10.1016/j.gexplo.2015.05.011
- Chen, S.-J., Yan, X.-J., & Chen, Z. (2013). Arsenic in nature. In R.H. Kretsinger, V.N. Uversky, & E.A. Permyakov (Eds.), *Encyclopedia of Metalloproteins* (pp. 120-123). New York, NY: Springer New York.
- Chen, Y.-W., Yang, X., & Belzile, N. (2019). Arsenic speciation in surface waters and lake sediments in an abandoned mine site and field observations of arsenic eco-toxicity. *Journal of Geochemical Exploration*. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2019.106349>
- Chintakovid, W., Visootviseth, P., Khokiattiwong, S., & Lauengsuchonkul, S. (2008). Potential of the hybrid marigolds for arsenic phytoremediation and income generation of remediators in Ron Phibun District, Thailand. *Chemosphere*, 70, 1532-1537.
- Chung, J., & Lee, S. (2023). Variable effects of soil organic matter on arsenic behavior in the vadose zone under different bulk densities. *Journal of Hazardous Materials*, 448, 130826.

- Chung, Y., & Lee, X. (2023). Influence of organic matter on the reductive dissolution of arsenic-bearing iron oxides in wetland sediments. *Water Research*, 230, 119532.
- Elizalde-Gonzalez, M. P., Mattusch, J., Einicke, W. D., & Wennrich, R. (2001). Sorption on natural solids for arsenic removal. *Chemical Engineering Journal*, 81(1-3), 187-195.
- Elizalde-Gonzalez, M. P., Mattusch, J., & Wennrich, R. (2001). Application of natural zeolites for preconcentration of arsenic species in water samples. *Journal of Environmental Monitoring*, 3(1), 22-26.
- Elizalde-Gonzalez, M. P., Mattusch, J., Wennrich, R., & Morgenstern, P. (2001). Uptake of arsenite and arsenate by clinoptilolite-rich tuffs. *Microporous and Mesoporous Materials*, 46(2-3), 277-286.
- Flora, S.J.S. (2015). 1 - Arsenic: Chemistry, occurrence, and exposure. In S.J.S. Flora (Ed.), *Handbook of Arsenic Toxicology* (pp. 1-49). Oxford: Academic Press.
- Gao, X., et al. (2020). Microbial reduction of iron and arsenic in flooded soils: A review. *Science of the Total Environment*, 723, 137882.
- Gillispie, E. C. (2017). Sediment manganese-oxide content as a tool for predicting groundwater arsenic pollution potential in Pleistocene aquifers of Southern Asia [Doctoral dissertation]. Raleigh, North Carolina.
- Guha Mazumder, D.N. (2015). 6 - Health effects chronic arsenic toxicity. In S.J.S. Flora (Ed.), *Handbook of Arsenic Toxicology* (pp. 137-177). Oxford: Academic Press.
- alder, D., Lin, J., Essilfie-Dughan, J., Das, S., Robertson, J., & Hendry, M. J. (2018). Implications of the iron(II/III)-arsenic ratio on the precipitation of iron-arsenic minerals from pH 2.5 to 10.5. *Applied Geochemistry*. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2018.10.012>
- Hokura, A., et al. (2006). Arsenic distribution and speciation in an arsenic hyperaccumulator fern by X-ray spectrometry utilizing a synchrotron radiation source. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 21(3), 321-328. doi:10.1039/B512792K
- Huang, J.H., Hu, K.N., & Decker, B. (2011). Organic arsenic in the soil environment: Speciation, occurrence, transformation, and adsorption behavior. *Water, Air, & Soil Pollution*, 219(1), 401-415. doi:10.1007/s11270-010-0716-2
- Huang, Z., et al. (2018). Limitations and artifacts in sample preparation for X-ray absorption spectroscopy of arsenic. *Journal of Synchrotron Radiation*, 25(3), 850-858.
- IARC. (2012). IARC Monographs: Arsenic, metals, fibres and dusts. Volume 100 C. A of human carcinogens [Online]. Retrieved from review

<http://monographs.iarc.fr/ENG/Monographs/vol100C/mono100C.pdf>

- Ishikawa, T., Li, J., Hashimoto, Y., Uetake, M., Sugiyama, H., Yasutaka, T., Iwasaki, Y., & Hosomi, M. (2019). Speciation and fractionation of soil arsenic from natural and anthropogenic sources: Chemical extraction, scanning electron microscopy, and micro-XRF/XAFS investigation. *Environmental Science & Technology*, 53(24), 14186–14193. <https://doi.org/10.1021/acs.est.9b03864>
- Kabata-Pendias, A. (2010). *Trace Elements in Soils and Plants* (4th ed.). Boca Raton: CRC Press.
- Kawai, J. (2000). Absorption techniques in X-ray Spectrometry. In R. A. Meyers (Ed.), *Encyclopedia of Analytical Chemistry* (pp. 13288-13315). John Wiley & Sons.
- Kelly, S. D., Hesterberg, D., & Ravel, B. (2008). Analysis of soils and minerals using X-ray absorption spectroscopy. In A. L. Ulery & L. R. Drees (Eds.), *Methods of Soil Analysis Part 5: Mineralogical Methods* (pp. 387–463). Soil Science Society of America.
- Khalid, S., et al. (2017). Arsenic behaviour in soil-plant system: Biogeochemical reactions and chemical speciation influences. In N.A. Anjum, S.S. Gill, & N. Tuteja (Eds.), *Enhancing Cleanup of Environmental Pollutants: Volume 2: Non-Biological Approaches* (pp. 97-140). Cham: Springer International Publishing.
- Khaokaew, S., et al. (2019). Speciation and fractionation of soil arsenic from natural and anthropogenic sources. *Environmental Science & Technology*, 53(21), 12345-12355.
- Kumari, B., et al. (2017). Toxicology of arsenic in fish and aquatic systems. *Environmental Chemistry Letters*, 15(1), 43-64. doi:10.1007/s10311-016-0588-9
- Lee, S., et al. (2024). Investigation of mineralogical properties and arsenic speciation in soils from an abandoned gold mine using synchrotron-based X-ray techniques. *Economic and Environmental Geology*, 57(1), 1-15.
- Li, J., et al. (2021). Spatial distribution and transport of arsenic in river sediments influenced by gold mining activities. *Journal of Hazardous Materials*, 403, 123654.
- Loredo-Portales, R., et al. (2017). Synchrotron based study of As mobility and speciation in tailings from a mining site in Mexico. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 5(1), 1140-1149. doi:10.1016/j.jece.2017.01.019
- Mandal, B.K., & Suzuki, K.T. (2002). Arsenic round the world: a review. *Talanta*, 58(1), 201-235. doi:10.1016/S0039-9140(02)00268-0
- Manning, B. A. (2005). Arsenic speciation in As(III)- and As(V)-treated soil using XANES spectroscopy. *Microchimica Acta*, 151, 181–188. <https://doi.org/10.1007/s00604-005-0398-4>

- Medyńska-Juraszek, A., et al. (2022). Natural clay minerals as potential arsenic sorbents from contaminated groundwater: Equilibrium and kinetic studies. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 19(23), 16292.
- Mensah, A. K., Marschner, B., Shaheen, S. M., Wang, J., Wang, S.-L., & Rinklebe, J. (2020). Arsenic contamination in abandoned and active gold mine spoils in Ghana: Geochemical fractionation, speciation, and assessment of the potential human health risk. *Environmental Pollution*, 261, 114116. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.114116>
- Metzler, R. P., Schaefer, M. V., Lezama-Pacheco, J. S., Loryssa, L., Lee, I., & Ying, S. C. (2019). Influence of Fe(II) on arsenic(III) oxidation by birnessite in diffusion-limited systems. *ACS Earth and Space Chemistry*, 3(4), 550–561. <https://doi.org/10.1021/acsearthspacechem.8b00184>
- Moreno-Jiménez, E., Esteban, E., & Peñalosa, J.M. (2012). The fate of arsenic in soil-plant systems. In D.M. Whitacre (Ed.), *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology* (pp. 1-37). New York, NY: Springer New York.
- Niazi, N. K., Singh, B., & Shah, P. (2011). Arsenic speciation and phytoavailability in contaminated soils using a sequential extraction procedure and XANES spectroscopy. *Environmental Science & Technology*, 45, 7135–7142. <https://doi.org/10.1021/es201677z>
- Niazi, N.K., Singh, B., Van Zwieten, L., & Kachenko, A.G. (2012). Phytoremediation of an arsenic-contaminated site using *Pteris vittata* L. and *Pityrogramma calomelanos* var. *austroamericana*: a long-term study. *Environmental Science and Pollution Research*, 19(8), 3506-3515. doi:10.1007/s11356-012-0910-4
- Nieva, N. E., Garcia, M. G., Borgnino, L., & Borda, L. G. (2021). The role of efflorescent salts associated with sulfide-rich mine wastes in the short-term cycling of arsenic: Insights from XRD, XAS, and μ -XRF studies. *Journal of Hazardous Materials*, 404, 124158. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.124158>
- Paktunc, D., Foster, A., Heald, S., & Laflamme, G. (2004). Speciation and characterization of arsenic in gold ores and cyanidation tailings using X-ray absorption spectroscopy. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68(5), 969–983. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2003.07.013>
- Palmer, M. J., Jamieson, H. E., & Paterson, M. J. (2018). Arsenic mobility and characterization in lakes impacted by gold ore roasting, Yellowknife, NWT, Canada. *Environmental Pollution*, 234, 630-641. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2017.11.062>

- Panagiotaras, D., Papoulis, D., & Stathatos, E. (2016). 4 Geochemistry of arsenic and toxic response. In N. Chakrabarty (Ed.), *Arsenic Toxicity* (1 st ed., pp. 79-109). Boca Raton: CRC Press.
- Polizzotto, M. L., et al. (2024). Simultaneous removal of arsenic and lead by iron phosphate and its potential for immobilization in mixed-contaminated soil. *Frontiers in Environmental Science*, 12, 1358561.
- Ramasamy, S., & Lee, J.S. (2015). 4 - Arsenic risk assessment. In S.J.S. Flora (Ed.), *Handbook of Arsenic Toxicology* (pp. 95-120). Oxford: Academic Press.
- Ramaswami, A., Tawachsupha, S., & Isleyen, M. (2001). Batch-mixed iron treatment of high arsenic waters. *Water Research*, 35(18), 4474-4479.
- Ravel, B., & Newville, M. (2005). ATHENA, ARTEMIS, HEPHAESTUS: data analysis for X-ray absorption spectroscopy using IFEFFIT. *Journal of Synchrotron Radiation*, 12(4), 537-541.
- Root, R.A., Hayes, S.M., Hammond, C.M., Maier, R.M., & Chorover, J. (2015). Toxic metal(loid) speciation during weathering of iron sulfide mine tailings under semi-arid climate. *Applied Geochemistry*, 62, 131-149. doi:10.1016/j.apgeochem.2015.01.005
- Saeed, M. A., et al. (2021). Arsenic speciation and interactions with iron and aluminum oxides in soil matrices. *Journal of Hazardous Materials*, 411, 125132.
- Sharmin, N. (2001). Arsenic removal processes on trial in Bangladesh. <http://archive.unu.edu/env/Arsenic/Nahid.pdf>
- Shrivastava, A., Ghosh, D., Dash, A., & Bose, S. (2015). Arsenic contamination in soil and sediment in India: Sources, effects, and remediation. *Current Pollution Reports*, 1, 35-46. <https://doi.org/10.1007/s40726-015-0004-2>
- Thatong, V., Tantemsapya, N., & Thiengkatork, V. (2018). Arsenic removal from goldmine runoff using site specific laterite soil from natural wetland. *Scholars scitech research organization*, 3(2).
- Thatong, V., Tantemsapya, N., Yossapol, C., Liao, C.-H., & Wirojanagud, W. (2019). Role of natural wetlands in arsenic removal from arsenic-contaminated runoff. *Journal of Applied Environmental Research*, 41(1), 8-21.
- Thatong, V., Tantemsapya, N., Yossapol, C., Liao, C.-H., Wirojanagud, W., & Padungthon, S. (2019). Role of *Colocasia esculenta* L. schott in arsenic removal by a pilotscale constructed wetland filled with laterite soil. *Heliyon*, 5, e01233. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2019.e01233>
- Tomkins, A.G., & Morgan, B. (2018). Sulfide minerals. In W.M. White (Ed.), *Encyclopedia of Geochemistry: A Comprehensive Reference Source on the Chemistry of the Earth* (pp. 1394-1396). Cham: Springer International Publishing.

- Ventura-Lima, J., Bogo, M.R., & Monserrat, J.M. (2011). Arsenic toxicity in mammals and aquatic animals: A comparative biochemical approach. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 74(3), 211-218. doi:10.1016/j.ecoenv.2010.11.002
- Visoottiviseth, P., Francesconi, K., & Sridokchan, W. (2002). The potential of Thai indigenous plant species for the phytoremediation of arsenic contaminated land. *Environmental Pollution*, 118, 453-461.
- Walker, S. R., Jamieson, H. E., Lanzirotti, A., Andrade, C. F., & Hall, G. E. M. (2005). The speciation of arsenic in iron oxides in mine wastes from the Giant Gold Mine, N.W.T.: Application of synchrotron micro-XRD and micro-XANES at the grain scale. *The Canadian Mineralogist*, 43(4), 1205-1224.
<https://doi.org/10.2113/gscanmin.43.4.1205>
- Wang, Y., et al. (2020). Spectroscopic and macroscopic evidence of As⁵⁺ and As³⁺ adsorption on iron-based minerals. *Chemosphere*, 245, 125632.
- WHO. (2017). Guidelines for drinking-water quality: fourth edition incorporating first addendum (4th ed.). Geneva: World Health Organization.
- Williams, M., Fordyce, F., Pajitprapapon, A., & Charoenchaisri, P. (1996). Arsenic contamination in surface drainage and groundwater in part of the southeast Asian tin belt, Nakhon Si Thammarat Province, southern Thailand. *Environmental Geology*, 21, 16-33.
- Wolthers, M., Charlet, L., van Der Weijden, C. H., van der Linde, P. R., & Rickard, D. (2005). Arsenic mobility in the ambient sulfidic environment: Sorption of arsenic(V) and arsenic(III) onto disordered mackinawite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69(14), 3483-3492.
- Xiao, Y., et al. (2023). Temporal development of arsenic speciation and solubility in a naturally calcareous soil under redox fluctuations. *Journal of Hazardous Materials*, 445, 130522.
- Yang, Y., et al. (2022). The impact of dissolved organic matter on arsenic mobilization from goethite in the presence of silicic acid and phosphate under reducing conditions. *Water*, 14(19), 2975.
- Yuan, Z., Zhang, G., Lin, J., Zeng, X., Ma, X., Wang, X., Wang, S., & Jia, Y. (2018). The stability of Fe(III)-As(V) co-precipitate in the presence of ascorbic acid: Effect of pH and Fe/As molar ratio. *Chemosphere*. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.11.142>
- Zhang, J., Liu, Y., Bu, H., Liao, P., Sun, J., Wang, F., Han, J., & Liu, C. (2022). Effects of Fe(II)-induced transformation of scorodite on arsenic solubility. *Journal of Hazardous Materials*, 429, 128274. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2022.128274>

- Zhang, W., et al. (2022). Arsenic adsorption and desorption in various aqueous media in the nearshore zone and influencing factors. *Sustainability*, 14(17), 10935.
- Zhu, Y., et al. (2022). Synchrotron-based X-ray absorption spectroscopy for speciation of arsenic in soil and water: A review. *Environmental Pollution*, 300, 118945.





ภาคผนวก ก

ข้อมูลลักษณะทางกายภาพของชั้นตะกอนดินในพื้นที่ศึกษา

ตารางที่ ก.1 บันทึกชั้นดิน (Soil Boring Log) ณ จุดอ้างอิง (ST0)

SOIL BORING LOG				
วิทยานิพนธ์		การตรึงสารหนูโดยธรรมชาติในพื้นที่ชุ่มน้ำธรรมชาติ บริเวณเหมืองทองทุ่งคำ อำเภอวังสะพุง จังหวัดเลย		
สถานที่		เหมืองทองทุ่งคำ อ.วังสะพุง จ.เลย		
Sample No. :		1. จุดอ้างอิง	วันที่ทดสอบ: 27/02/63	
ความลึก (cm)	Soil color	Category	Soil Description	Soil Color Description
0		ดินร่วนปนกรวด	ชั้นดินแข็งดินมี	ดินมีสีน้ำตาลอ่อน
10		ดินร่วนปนกรวด	ลักษณะเป็นดิน	
20		ดินร่วนปนกรวด	ร่วนพบเศษกรวด	
30		ดินร่วนปนกรวด	ขนาดเล็กและราก พืชเล็กน้อย	
40		ดินร่วน	ชั้นดินแข็ง ชั้นดิน	ดินมีสีน้ำตาล
50		ดินร่วน	แข็ง ดินมีลักษณะ	
60		ดินร่วน	เป็นดินร่วนเม็ดดิน	
70		ดินร่วน	ละเอียด	
80		ดินร่วน		
90		ดินร่วน		
100		ดินร่วน	ชั้นดินเริ่มร่วน ดิน	ดินมีสีน้ำตาลค่อนข้างเข้ม
110		ดินร่วน	มีลักษณะเป็นดิน	
120		ดินร่วน	ร่วนเม็ดดิน	
130		ดินร่วน	ละเอียด	
140		ดินร่วนปนเหนียว	ชั้นดินเป็นดินร่วน	ดินมีสีน้ำตาลเข้ม
150		ดินร่วนปนเหนียว	ปนเหนียว มีเนื้อ ดินละเอียดแน่น	

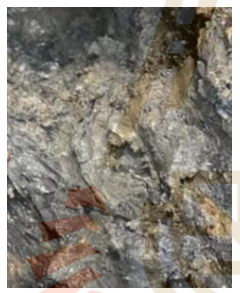
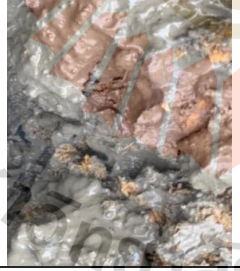
ตารางที่ ก.2 บันทึกชั้นดิน (Soil Boring Log) ณ จุดตักน้ำ (ST1)

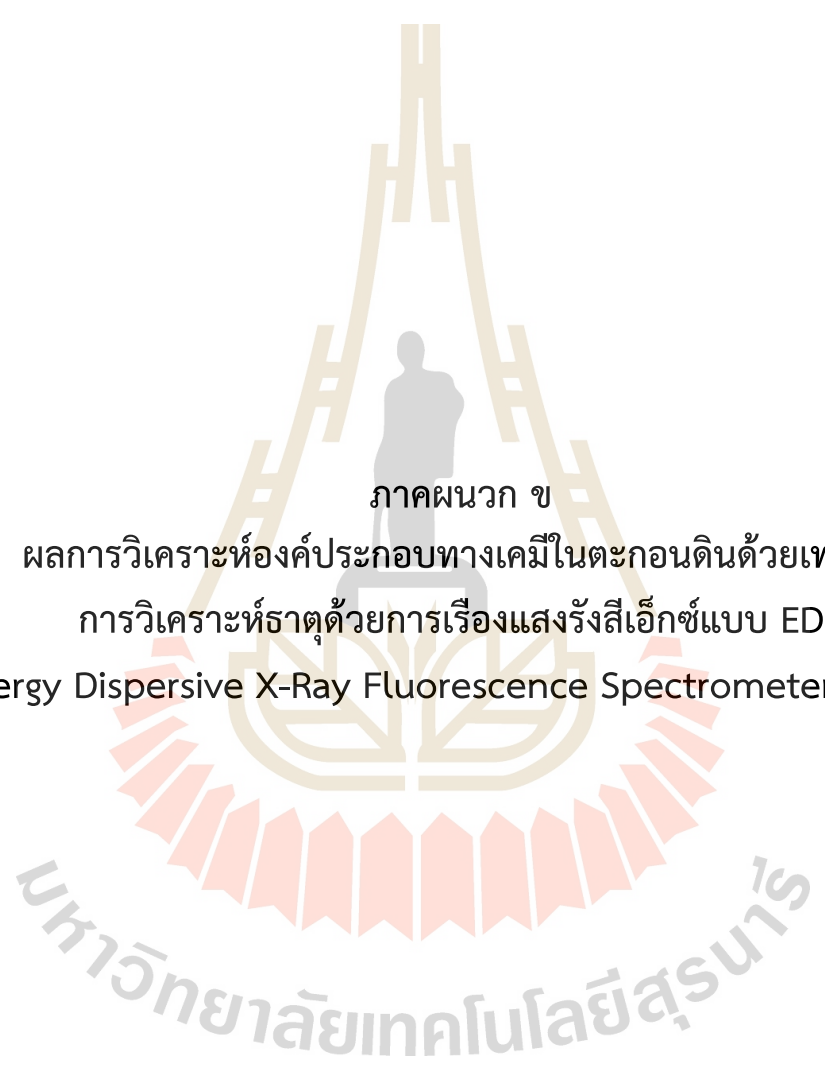
SOIL BORING LOG				
วิทยานิพนธ์		การตรึงสารหนูโดยธรรมชาติในพื้นที่ชุ่มน้ำธรรมชาติ บริเวณเหมืองทองทุ่งคำ อำเภอวังสะพุง จังหวัดเลย		
สถานที่		เหมืองทองทุ่งคำ อ.วังสะพุง จ.เลย		
Sample No. :		2. จุดตักน้ำ	วันที่ทดสอบ: 27/02/63	
ความลึก (cm)	Soil color	Category	Soil Description	Soil Color Description
0		ตะกอนดิน	ชั้นดินมีเนื้อดิน	ดินมีสีน้ำตาลอ่อน
10		ตะกอนดิน	ละเอียด ลักษณะ	
20		ตะกอนดิน	เป็นดินโคลน มีเศษ	
30		ตะกอนดิน	พืชทับถมจำนวน	
40		ตะกอนดิน	มาก	
50		ดินเหนียว	ชั้นดินมีเนื้อ	ดินมีสีน้ำตาลปน น้ำตาลเข้ม
60		ดินเหนียว	ละเอียดเหนียว อุ่ม	
70		ดินเหนียว	น้ำ มีเศษรากพืช	
80		ดินเหนียว	เล็กน้อย	
90		ดินเหนียว	ชั้นดินมีเนื้อ	ดินมีสีน้ำตาล ค่อนข้างเข้ม
100		ดินเหนียว	ละเอียดเหนียว	
110		ดินเหนียว	ค่อนข้างแน่น อุ่ม	
120		ดินเหนียว	น้ำมาก	
130		ดินเหนียว	ชั้นดินมีเนื้อ	ดินมีสีน้ำตาล เข้มปนดำ
140		ดินเหนียว	ละเอียดเหนียว พบ	
150		ดินเหนียว	น้ำอยู่เล็กน้อย	

ตารางที่ ก.3 บันทึกชั้นดิน (Soil Boring Log) ณ จุดกลางน้ำ (ST2)

SOIL BORING LOG				
วิทยานิพนธ์		การตรึงสารหนูโดยธรรมชาติในพื้นที่ชุ่มน้ำธรรมชาติ บริเวณเหมืองทองทุ่งคำ อำเภอสว่างแดนดิน จังหวัดเลย		
สถานที่		เหมืองทองทุ่งคำ อ.วังสะพุง จ.เลย		
Sample No. :		3. จุดกลางน้ำ	วันที่ทดสอบ: 28/02/63	
ความลึก (cm)	Soil color	Category	Soil Description	Soil Color Description
0		ตะกอนดิน	ชั้นดินมีเนื้อดิน ละเอียด ลักษณะเป็น ดินโคลน พบรากพืช และเศษพืชทับถมอยู่	ดินมีสีน้ำตาลอ่อน ปนน้ำตาลคล้ำ
10		ตะกอนดิน		
20		ตะกอนดิน		
30		ตะกอนดิน		
40		ดินเหนียว	ชั้นดินเป็นดินเหนียว เนื้อดินละเอียดแน่น พบรากพืชและชุ่มน้ำ เล็กน้อย	ดินมีสีน้ำตาลเข้ม
50		ดินเหนียว		
60		ดินเหนียว		
70		ดินเหนียว		
80		ดินเหนียว		
90		ดินเหนียว	ชั้นดินมีเนื้อละเอียด เหนียว อุดมด้วยน้ำ	ดินมีสีน้ำตาลเข้ม ปนดำคล้ำ
100		ดินเหนียว		
110		ดินเหนียว		
120		ดินเหนียว		
130		ดินเหนียว	ชั้นดินมีเนื้อละเอียด เหนียว พบน้ำอยู่ เล็กน้อย	ดินมีสีน้ำตาลเข้มและ ค่อนข้างดำคล้ำ
140		ดินเหนียว		
150		ดินเหนียว		

ตารางที่ ก.4 บันทึกชั้นดิน (Soil Boring Log) ณ จุดปลายน้ำ (ST3)

SOIL BORING LOG				
วิทยานิพนธ์		การตรึงสารหนูโดยธรรมชาติในพื้นที่ชุ่มน้ำธรรมชาติบริเวณเหมืองทองทุ่งคำ อำเภอสว่างแดนดิน จังหวัดเลย		
สถานที่		เหมืองทองทุ่งคำ อ.วังสะพุง จ.เลย		
Sample No. :		4. จุดปลายน้ำ	วันที่ทดสอบ: 28/02/63	
ความลึก (cm)	Soil color	Category	Soil Description	Soil Color Description
0		ตะกอนดิน	ชั้นดินมีเนื้อดิน	ดินมีสีน้ำตาลอ่อน
10		ตะกอนดิน	ละเอียด ลักษณะ	
20		ตะกอนดิน	เป็นดินโคลน พบ	
30		ตะกอนดิน	รากพืชและเศษพืช	
40		ตะกอนดิน	ทับถมอยู่ อุ่นน้ำ	
50		ตะกอนดิน	เล็กน้อย	
60		ดินเหนียว	ชั้นดินมีเนื้อดิน	ดินมีสีน้ำตาลเข้มและค่อนข้างคล้ำ
70		ดินเหนียว	ละเอียดปนเหนียว	
80		ดินเหนียว	เนื้อดินละเอียด	
90		ดินเหนียว	แน่น พบรากพืช	
100		ดินเหนียว	และชุ่มน้ำเล็กน้อย	
110		ดินเหนียว		
120		ดินเหนียว	ชั้นดินมีเนื้อ	ดินมีสีน้ำตาลเข้มและค่อนข้างดำคล้ำ
130		ดินเหนียว	ละเอียดเหนียว พบ	
140		ดินเหนียว	น้ำอยู่มาก	
150		ดินเหนียว		



ภาคผนวก ข
ผลการวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีในตะกอนดินด้วยเทคนิค
การวิเคราะห์ธาตุด้วยการเรืองแสงรังสีเอ็กซ์แบบ EDS
(Energy Dispersive X-Ray Fluorescence Spectrometer, ED-XRF)

ตารางที่ ข.1 องค์ประกอบทางเคมีในตะกอนดิน ณ จุดอ้างอิง (STOB)

ความลึก (cm)	องค์ประกอบธาตุ (%)							
	Fe	Al	Mn	Cr	Pb	As	P	Zn
10	46.19	0.17	0.57	0.11	0.00	0.11	0.00	0.24
20	56.02	0.00	0.74	0.12	0.00	0.11	0.01	0.22
30	49.28	0.18	0.51	0.10	0.00	0.13	0.00	0.26
40	50.02	0.00	0.37	0.09	0.00	0.12	0.00	0.27
50	51.32	2.15	0.18	0.13	0.00	0.14	0.04	0.41
60	34.71	0.16	0.26	0.10	0.00	0.09	0.00	0.02
70	48.05	0.16	0.3	0.11	0.00	0.12	0.00	0.34
80	36.11	0.14	0.11	0.08	0.00	0.09	0.00	0.02
90	37.74	0.15	0.31	0.20	0.00	0.05	0.00	0.21
100	52.81	0.00	0.48	0.17	0.00	0.13	0.06	0.36
110	52.78	0.00	0.48	0.28	0.00	0.22	0.00	0.45
120	29.77	0.00	0.41	0.11	0.00	0.06	0.00	0.22
130	36.25	0.00	0.33	0.10	0.00	0.19	0.00	0.30
140	46.91	0.19	0.48	0.13	0.00	0.13	0.00	0.32
150	40.55	0.00	0.51	0.10	0.00	0.08	0.00	0.24



ตารางที่ ข.2 องค์ประกอบทางเคมีในตะกอนดิน ณ จุดต้นน้ำ (ST1B)

ความลึก (cm)	องค์ประกอบธาตุ (%)							
	Fe	Al	Mn	Cr	Pb	As	P	Zn
5	47.74	0.13	1.92	0.06	0.00	0.55	0.02	0.14
10	78.21	0.11	1.53	0.09	0.00	0.39		0.43
15	31.86	0.00	0.41	0.07	0.00	0.27	0.08	0.16
20	58.46	1.24	0.73	0.10	0.00	0.37	0.30	0.31
25	31.61	0.12	0.46	0.06	0.00	0.33	0.00	0.11
30	50.96	0.28	0.35	0.05	0.00	0.58	0.20	0.13
35	39.45	0.00	0.35	0.03	0.00	0.39	0.00	0.15
40	63.92	0.00	0.48	0.08	0.00	0.63	0.17	0.27
45	46.02	0.00	0.45	0.07	0.00	0.42	0.04	0.15
50	53.79	0.12	0.60	0.08	0.00	0.49	0.21	0.25
55	53.36	6.29	0.69	0.06	0.00	0.52	0.00	0.18
60	47.00	0.13	0.66	0.04	0.00	0.40	0.09	0.22
65	35.90	6.47	0.44	0.07	0.00	0.27	0.00	0.10
70	47.14	0.00	0.67	0.11	0.00	0.50	0.13	0.24
75	35.78	3.26	0.69	0.04	0.00	0.33	0.03	0.16
80	39.77	0.00	0.82	0.07	0.00	0.44	0.00	0.22
85	44.39	0.00	0.79	0.09	0.00	0.50	0.00	0.22
90	60.22	0.35	1.49	0.08	0.00	0.63	0.00	0.29
95	40.49	0.00	0.82	0.05	0.00	0.27	0.00	0.18
100	51.60	3.92	0.88	0.05	0.00	0.47	0.00	0.29
105	58.17	0.00	1.10	0.05	0.00	0.58	0.04	0.32
110	51.25	3.47	1.07	0.07	0.00	0.47	0.00	0.29
115	34.65	0.00	0.50	0.05	0.00	0.25	0.00	0.14
120	43.63	2.44	0.63	0.08	0.00	0.30	0.00	0.21
125	42.47	3.07	0.75	0.05	0.00	0.37	0.09	0.19
130	48.43	0.00	0.73	0.10	0.00	0.31	0.04	0.31
135	49.27	3.25	0.83	0.08	0.00	0.36	0.03	0.24
140	37.17	2.06	0.54	0.06	0.00	0.21	0.00	0.23
145	47.29	0.17	0.65	0.10	0.00	0.29	0.10	0.31
150	43.79	0.16	0.55	0.06	0.00	0.34	0.00	0.21

ตารางที่ ข.3 องค์ประกอบทางเคมีในตะกอนดิน ณ จุดกลางน้ำ (ST2B)

ความลึก (cm)	องค์ประกอบธาตุ (%)							
	Fe	Al	Mn	Cr	Pb	As	P	Zn
5	4.73	3.62	1.88	0.03	0.00	0.85	0.00	0.14
10	46.20	4.77	1.44	0.04	0.00	1.02	0.02	0.18
15	66.21	1.88	1.13	0.06	0.00	0.90	0.16	0.31
20	59.54	0.13	5.12	0.10	0.00	0.92	0.00	0.35
25	39.86	0.00	1.11	0.17	0.00	0.63	0.09	0.30
30	59.36	0.24	1.69	0.10	0.00	1.09	0.17	0.49
35	68.85	7.23	0.62	0.05	0.00	0.93	0.17	0.24
40	46.26	4.18	1.07	0.07	0.00	0.64	0.01	0.31
45	29.08	2.85	0.60	0.07	0.00	0.33	0.00	0.20
50	42.88	5.87	0.55	0.05	0.00	0.50	0.00	0.32
55	39.42	0.00	1.03	0.19	0.00	0.00	0.00	0.57
60	29.66	0.21	0.53	0.16	0.00	0.40	0.10	0.30
65	30.55	0.17	0.52	0.10	0.00	0.34	0.02	0.22
70	33.16	0.00	0.55	0.15	0.00	0.37	0.00	0.37
75	29.93	0.18	0.53	0.10	0.00	0.37	0.00	0.31
80	33.84	0.17	0.57	0.08	0.00	0.32	0.00	0.24
85	35.24	0.18	0.46	0.10	0.00	0.28	0.00	0.16
90	34.88	0.16	0.30	0.06	0.00	0.18	0.00	0.19
95	45.87	0.00	0.55	0.11	0.00	0.30	0.00	0.31
100	34.56	0.53	0.44	0.11	0.00	0.26	0.00	0.19
105	31.59	0.00	0.36	0.06	0.00	0.16	0.00	0.14
110	27.21	0.20	0.37	0.07	0.00	0.16	0.01	0.15
115	34.76	0.17	0.50	0.05	0.00	0.27	0.00	0.27
120	37.81	0.00	0.46	0.09	0.00	0.30	0.12	0.19
125	33.00	0.00	0.52	0.03	0.00	0.21	0.00	0.17
130	35.30	0.17	0.37	0.09	0.00	0.22	0.00	0.16
135	31.90	2.22	0.46	0.07	0.00	0.19	0.04	0.25
140	43.20	0.22	0.91	0.13	0.00	0.55	0.31	0.37
145	30.11	0.00	0.32	0.14	0.00	0.18	0.04	0.17
150	26.33	0.18	0.31	0.07	0.00	0.14	0.00	0.16

ตารางที่ ข.4 องค์ประกอบทางเคมีในตะกอนดิน ณ จุดปลายน้ำ (ST3B)

ความลึก (cm)	องค์ประกอบธาตุ (%)							
	Fe	Al	Mn	Cr	Pb	As	P	Zn
5	32.90	0.10	0.30	0.10	0.00	0.33	0.00	0.23
10	35.91	0.17	0.25	0.11	0.00	0.42	0.00	0.24
15	38.76	0.00	0.29	0.10	0.00	0.50	0.00	0.21
20	42.15	0.00	0.40	0.12	0.00	0.55	0.01	0.22
25	41.20	0.14	1.20	0.08	0.00	0.40	0.00	0.31
30	36.16	0.18	0.30	0.10	0.00	0.46	0.00	0.26
35	44.61	0.11	0.60	0.11	0.00	0.52	0.00	0.41
40	52.67	0.00	1.40	0.09	0.00	0.72	0.00	0.27
45	43.14	0.18	0.41	0.09	0.00	0.60	0.00	0.23
50	24.30	2.15	0.30	0.13	0.00	0.22	0.04	0.41
55	22.56	0.15	0.22	0.10	0.00	0.30	0.00	0.32
60	25.53	0.16	0.28	0.10	0.00	0.25	0.00	0.20
65	36.79	0.10	0.32	0.12	0.00	0.33	0.00	0.31
70	43.54	0.16	0.36	0.11	0.00	0.56	0.00	0.34
75	42.71	0.10	0.34	0.16	0.00	0.51	0.00	0.22
80	52.00	0.14	0.48	0.08	0.00	0.60	0.00	0.20
85	35.11	0.10	0.31	0.11	0.00	0.47	0.00	0.22
90	30.74	0.15	0.29	0.20	0.00	0.37	0.00	0.21
95	26.57	0.14	0.25	0.10	0.00	0.26	0.00	0.33
100	23.34	0.00	0.19	0.17	0.00	0.29	0.06	0.36
105	21.26	0.10	0.27	0.18	0.00	0.31	0.00	0.42
110	24.64	0.00	0.26	0.28	0.00	0.30	0.00	0.45
115	25.00	0.00	0.35	0.12	0.00	0.28	0.00	0.44
120	35.79	0.00	0.59	0.11	0.00	0.44	0.00	0.22
125	36.22	0.15	0.61	0.10	0.00	0.40	0.00	0.30
130	47.12	0.00	0.96	0.10	0.00	0.48	0.00	0.30
135	41.80	0.16	0.64	0.11	0.00	0.32	0.00	0.31
140	44.01	0.19	0.60	0.13	0.00	0.62	0.00	0.32
145	32.03	0.10	0.71	0.12	0.00	0.43	0.00	0.31
150	26.78	0.00	0.82	0.10	0.00	0.27	0.00	0.24



ภาคผนวก ค
ผลการวิเคราะห์ปริมาณสารหนูทั้งหมด อาร์เซไนต์ และอาร์เซเนต
ด้วยเทคนิค Inductively couple plasma emission spectrometer
(ICP-OES)

ตารางที่ ค.1 ปริมาณสารหนูทั้งหมด อาร์เซนไนต์ และอาร์เซนิตตามความลึก ณ จุดอ้างอิง (STO)

Depth (cm)	ST0A			ST0B			ST0C		
	Total	As ³⁺	As ⁵⁺	Total	As ³⁺	As ⁵⁺	Total	As ³⁺	As ⁵⁺
5	2.51	0	2.51	0	0	0	2.85	0	2.85
10	5.42	3.66	1.76	0	0	0	2.09	0	2.09
15	6.20	2.35	3.85	0	0	0	1.09	0	1.09
20	4.60	4.02	0.59	0	0	0	1.54	0	1.54
25	2.28	0	2.28	0	0	0	0	0	0
30	4.34	1.78	2.56	0	0	0	0	0	0
35	20.88	9.74	11.15	1.61	0	1.61	0	0	0
40	22.73	8.45	14.28	0	0	0	0	0	0
45	0	0	0	0	0	0	0	0	0
50	13.28	5.78	7.50	0	0	0	0	0	0
55	20.85	13.24	7.61	0	0	0	0	0	0
60	17.89	13.59	4.30	27.88	13.75	14.13	0	0	0
65	0	0	0	37.88	19.89	17.99	0	0	0
70	18.07	8.29	9.78	30.96	15.02	15.94	0.06	0	0.06
75	26.87	12.50	14.37	21.22	9.99	11.23	1.38	0	1.38
80	19.80	10.09	9.71	36.52	14.96	21.56	0	0	0
85	0	0	0	43.11	15.26	27.85	0	0	0
90	14.66	9.57	5.09	39.65	14.06	25.59	0.44	0	0.44
95	31.98	17.40	14.58	33.88	8.57	25.31	0	0	0
100	17.71	8.15	9.57	48.67	14.79	33.88	0	0	0
105	2.16	0.00	2.16	39.22	6.08	33.14	0	0	0
110	10.71	4.62	6.10	52.41	14.01	38.40	0	0	0
115	16.90	9.95	6.96	70.58	21.14	49.44	0	0	0
120	28.67	16.85	11.82	95.87	30.65	65.22	0	0	0
125	0	0	0	114.70	45.97	68.73	0	0	0
130	0	8.28	0	66.55	19.29	47.26	26.97	11.02	15.95
135	15.71	8.28	7.43	65.29	17.13	48.16	0	0	0
140	28.57	16.48	12.09	72.54	19.27	53.27	0	0	0
145	0	0	0	68.71	16.73	51.98	0	0	0
150	0	0	0	48.95	3.51	45.44	8.06	3.26	4.80

ตารางที่ ค.2 ปริมาณสารหนูทั้งหมด อาร์เซนไนต์ และอาร์เซนิตตามความลึก ณ จุดตื้นน้ำ (ST1)

ความลึก (cm)	ST1A			ST1B			ST1C		
	Total	As ³⁺	As ⁵⁺	Total	As ³⁺	As ⁵⁺	Total	As ³⁺	As ⁵⁺
5	1112.00	258.30	853.70	1287.00	0	1287.00	416.00	171.50	244.50
10	570.50	320.40	250.10	493.10	4.77	488.33	686.00	198.90	487.10
15	458.90	282.50	176.40	482.10	0	482.10	222.70	28.93	193.77
20	482.90	223.10	259.80	359.00	129.40	229.60	293.20	106.10	187.10
25	331.70	188.70	143.00	514.40	16.32	498.08	657.30	192.00	465.30
30	342.80	212.60	130.20	280.00	0	280.00	402.80	157.40	245.40
35	446.50	221.20	225.30	730.50	1.34	729.16	219.30	45.99	173.31
40	160.10	44.61	115.49	373.60	20.57	353.03	469.50	191.30	278.20
45	254.20	93.58	160.62	1048.00	37.00	1011.00	656.00	348.20	307.80
50	195.30	64.82	130.48	77.93	16.23	61.70	206.30	33.54	172.76
55	233.10	93.84	139.26	553.10	112.40	440.70	460.50	64.32	396.18
60	197.10	61.29	135.81	192.50	120.60	71.90	896.60	109.30	787.30
65	289.60	70.00	219.60	102.80	23.01	79.79	405.80	154.20	251.60
70	284.90	84.63	200.27	72.04	70.43	1.61	258.50	79.11	179.39
75	350.30	126.20	224.10	80.15	57.11	23.04	422.30	178.30	244.00
80	310.80	115.40	195.40	147.80	75.45	72.35	398.90	91.91	306.99
85	301.40	93.47	207.93	107.70	123.50	0.00	211.70	60.46	0
90	170.20	37.01	133.19	76.79	152.40	0.00	445.80	187.70	0
95	193.50	54.51	138.99	283.50	137.10	146.40	667.90	56.74	611.16
100	174.50	38.16	136.34	122.20	132.70	0	511.20	99.94	0
105	295.00	83.86	211.14	60.78	208.10	0	114.90	0	0
110	422.20	126.60	295.60	42.36	89.85	0	244.00	0	0
115	307.70	90.76	216.94	238.70	134.10	104.60	404.10	63.14	340.96
120	313.40	90.53	222.87	39.41	126.20	0	434.90	93.69	0
125	185.20	37.26	147.94	140.60	125.10	15.50	440.50	54.42	386.08
130	299.80	77.91	221.89	283.60	106.20	177.40	46.67	0	46.67
135	362.00	94.22	267.78	164.90	50.61	114.29	80.49	0	80.49
140	348.00	98.13	249.87	298.50	88.38	210.12	5.57	0	5.57
145	195.70	28.63	167.07	213.30	102.60	110.70	234.50	35.73	198.77
150	216.70	41.61	175.09	317.00	84.17	232.83	113.80	6.81	106.99

ตารางที่ ค.3 ปริมาณสารหนูทั้งหมด อาร์เซนไนต์ และอาร์เซนิตตามความลึก ณ จุดกลางน้ำ (ST2)

ความลึก (cm)	ST2A			ST2B			ST2C		
	Total	As ³⁺	As ⁵⁺	Total	As ³⁺	As ⁵⁺	Total	As ³⁺	As ⁵⁺
5	1072.00	602.00	470.00	1287.00	796.80	490.20	691.10	498.00	193.10
10	178.50	101.10	77.40	793.10	325.90	467.20	1911.00	1032.00	879.00
15	577.30	330.00	247.30	482.10	306.20	175.90	826.60	486.90	339.70
20	315.60	168.60	147.00	359.00	225.60	133.40	637.50	359.50	278.00
25	104.20	40.18	64.02	514.40	368.30	146.10	456.90	272.80	184.10
30	161.70	73.83	87.87	280.00	164.70	115.30	687.60	385.90	301.70
35	255.20	131.30	123.90	730.50	446.30	284.20	532.80	293.40	239.40
40	16.61	0.00	16.61	373.60	225.00	148.60	660.70	343.80	316.90
45	132.90	58.82	74.08	1048.00	751.40	296.60	91.79	43.70	48.09
50	18.71	0	18.71	77.93	21.54	56.39	633.70	255.00	378.70
55	13.67	0	13.67	553.10	336.10	217.00	238.10	84.30	153.80
60	15.32	0	15.32	192.50	103.10	89.40	194.50	66.21	128.29
65	130.80	60.69	70.11	102.80	46.45	56.35	252.10	91.91	160.19
70	51.37	9.15	42.22	72.04	21.52	50.52	231.60	84.39	147.21
75	89.97	27.85	62.12	80.15	28.17	51.98	169.20	60.62	108.58
80	64.90	21.26	43.64	147.80	84.83	62.97	204.10	69.82	134.28
85	47.16	21.26	25.90	107.70	50.45	57.25	118.20	41.04	77.16
90	36.86	0	36.86	76.79	29.23	47.56	223.90	0	223.90
95	17.51	0	17.51	283.50	181.90	101.60	49.79	15.79	34.00
100	6.01	0	6.01	122.20	60.34	61.86	178.90	85.07	93.83
105	15.07	0	15.07	60.78	17.74	43.04	118.30	37.39	80.91
110	36.58	0.57	36.01	42.36	4.91	37.45	169.60	54.64	114.96
115	30.07	0	30.07	238.70	136.80	101.90	78.70	32.71	45.99
120	96.33	40.31	56.02	39.41	1.74	37.67	226.80	69.90	156.90
125	134.00	58.68	75.32	140.60	72.34	68.26	255.70	76.57	179.13
130	56.79	5.53	51.26	283.60	171.70	111.90	52.02	32.26	19.76
135	29.28	0	29.28	164.90	85.03	79.87	183.00	67.20	115.80
140	164.40	80.27	84.13	298.50	175.60	122.90	228.00	77.27	150.73
145	17.13	0	17.13	231.30	133.40	97.90	230.40	77.87	152.53
150	1.40	0	1.40	317.00	184.10	132.90	180.20	171.70	8.50

ตารางที่ ค.4 ปริมาณสารหนูทั้งหมด อาร์เซนไนต์ และอาร์เซนิตตามความลึก ณ จุดปลายน้ำ (ST3)

ความลึก (cm)	ST3A			ST3B			ST3C		
	Total	As ³⁺	As ⁵⁺	Total	As ³⁺	As ⁵⁺	Total	As ³⁺	As ⁵⁺
5	691.10	498.00	193.10	597.10	454.90	142.20	482.20	331.90	150.30
10	1911.00	1032.00	879.00	943.40	841.00	102.40	310.80	68.59	242.21
15	826.60	486.90	339.70	867.40	740.10	127.30	359.30	57.81	301.49
20	637.50	359.50	278.00	231.70	208.80	22.90	653.30	66.80	586.50
25	456.90	272.80	184.10	1031.00	641.40	389.60	369.40	52.19	317.21
30	687.60	385.90	301.70	1088.00	631.50	456.50	686.00	250.40	435.60
35	532.80	293.40	239.40	307.00	258.10	48.90	1080.00	502.80	577.20
40	660.70	343.80	316.90	319.30	317.10	2.20	889.80	325.90	563.90
45	91.79	43.70	48.09	224.10	204.20	19.90	11.41	8.12	3.29
50	633.70	255.00	378.70	288.00	213.50	74.50	0.74	0	0.74
55	238.10	84.30	153.80	301.00	225.10	75.90	3.25	1.84	1.41
60	194.50	66.21	128.29	173.20	159.60	13.60	35.77	2.01	33.76
65	252.10	91.91	160.19	231.10	98.60	132.50	0.40	0	0.40
70	231.60	84.39	147.21	644.50	512.00	132.50	648.80	544.60	104.20
75	169.20	60.62	108.58	692.70	401.90	290.80	223.10	146.30	76.80
80	204.10	69.82	134.28	171.50	123.90	47.60	138.20	91.66	46.54
85	118.20	41.04	77.16	605.30	415.50	189.80	164.60	110.60	54.00
90	223.90	0	223.90	387.80	6.47	381.33	509.20	155.70	353.50
95	49.79	15.79	34.00	203.70	137.32	66.38	410.40	159.50	250.90
100	178.90	85.07	93.83	145.90	87.34	58.56	48.78	193.10	0.00
105	118.30	37.39	80.91	277.40	168.30	109.10	349.60	94.44	255.16
110	169.60	54.64	114.96	464.20	331.30	132.90	341.30	115.10	226.20
115	78.70	32.71	45.99	324.60	274.40	50.20	654.40	159.90	494.50
120	226.80	69.90	156.90	119.40	98.12	21.28	674.50	168.70	505.80
125	255.70	76.57	179.13	335.10	291.80	43.30	287.00	162.70	124.30
130	52.02	32.26	19.76	480.80	336.80	144.00	264.20	137.80	126.40
135	183.00	67.20	115.80	379.40	235.30	144.10	171.10	91.58	79.52
140	228.00	77.27	150.73	117.70	74.32	43.38	485.60	181.50	304.10
145	230.40	77.87	152.53	214.90	167.20	47.70	346.90	191.50	155.40
150	180.20	171.70	8.50	443.20	335.30	107.90	346.90	49.94	296.96



ภาคผนวก ง

ผลการวิเคราะห์ความแปรปรวน (One-way ANOVA)
ของการกระจายตัวของสารหนูจำแนกตามช่วงความลึก

ตารางที่ ง.1 ผลการวิเคราะห์ความแปรปรวน (One-way ANOVA) ของปริมาณสารหนูทั้งหมดในตะกอนดินช่วงความลึก 5-40 เซนติเมตร

SUMMARY						
Groups		Count	Sum	Average	Variance	
ST1A		8	3905.40	488.18	78829.74	
ST1B		8	4519.70	564.96	103367.4	
ST1C		8	3366.80	420.85	32158.52	
ST2A		8	2681.11	335.14	116826.9	
ST2B		8	4819.70	602.46	108457.7	
ST2C		8	6404.20	800.53	213491.9	
ST3A		8	6404.20	800.53	213491.9	
ST3B		8	5384.90	673.11	124408.9	
ST3C		8	4830.80	603.85	76161.24	
ANOVA						
Source of Variation	SS	df	MS	F	P-value	F crit
Between Groups	1603291	8	200411.3	1.69	0.12	2.09
Within Groups	7470360	63	118577.1			
Total	9073651	71				

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

ตารางที่ ง.2 ผลการวิเคราะห์ความแปรปรวน (One-way ANOVA) ของปริมาณสารหนูทั้งหมดในตะกอนดินช่วงความลึก 45-150 เซนติเมตร

SUMMARY

Groups	Count	Sum	Average	Variance
ST1A	22	5900.60	268.21	5007.42
ST1B	22	4663.66	211.98	49621.60
ST1C	22	7660.93	348.22	49375.91
ST2A	22	1206.22	54.83	2351.83
ST2B	22	4681.66	212.80	49638.58
ST2C	22	4308.60	195.85	13632.24
ST3A	22	4308.60	195.85	13632.24
ST3B	22	7225.50	328.43	28294.80
ST3C	22	6116.14	278.01	48948.70

ANOVA

Source of Variation	SS	df	MS	F	P-value	F crit
Between Groups	1342084	8	167760.5	5.80	0.00000129	1.99
Within Groups	5470570	189	28944.81			
Total	6812654	197				

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี



ภาคผนวก จ

ผลการจำลองสัดส่วนรูปแบบทางเคมีของสารหนู
ด้วยวิธี Linear Combination Fitting (LCF)

ตารางที่ จ.1 ผลการจำลองสัดส่วนรูปแบบทางเคมีของสารหนูด้วยวิธี Linear Combination Fitting (LCF) ของตัวอย่างตะกอนดินจุด ST1B ในระดับความลึกต่างๆ

ตัวอย่าง	E ₀	As ³⁺	As ⁵⁺ - Gibbsite	As ⁵⁺ - Goethite	As ⁵⁺ - Lepidocrocite	R-factor
ST1B5	11870.2	0.076	0.608	0.316	0	0.0159008
ST1B10	11870.4	0.183	0.817	0	0	0.0183964
ST1B15	11870.5	0.113	0.887	0	0	0.0226190
ST1B20	11870.9	0.204	0.796	0	0	0.0230098
ST1B25	11870.8	0.198	0.396	0.406	0	0.0096737
ST1B30	11871.4	0.214	0.786	0	0	0.0170363
ST1B35	11870.9	0.215	0.785	0	0	0.0145659
ST1B40	11871.3	0.208	0.792	0	0	0.0138577
ST1B45	11870.4	0.200	0.304	0.496	0	0.0109824
ST1B50	11870.9	0.286	0.521	0.193	0	0.0113032
ST1B55	11871	0.294	0.706	0	0	0.0253120
ST1B60	11871.1	0.272	0.728	0	0	0.0426162
ST1B65	11870.1	0.186	0.352	0.462	0	0.0098750
ST1B70	11871.4	0.208	0.737	0	0.055	0.0150449
ST1B75	11870.3	0.241	0.759	0	0	0.0300561
ST1B80	11869.6	0.193	0.243	0.126	0.438	0.0136146
ST1B85	11869.2	0.089	0.036	0.875	0	0.0083832
ST1B90	11871.3	0.294	0.706	0	0	0.0282031
ST1B95	11870.8	0.301	0.592	0.107	0	0.0207266
ST1B100	11868.7	0.276	0.472	0.252	0	0.0121259
ST1B105	11867.5	0.231	0	0.388	0.381	0.0239870
ST1B110	11871.3	0.309	0.691	0	0	0.0201290
ST1B115	11870.1	0.190	0.531	0	0.279	0.0128630
ST1B120	11870	0.205	0.795	0	0	0.0158692
ST1B125	11868	0.274	0	0.413	0.313	0.0152690
ST1B130	11868.2	0.267	0.698	0.035	0	0.0136902
ST1B135	11868	0.276	0.192	0.38	0.152	0.0116802
ST1B140	11868.2	0.242	0	0.343	0.415	0.0159540
ST1B145	11866.9	0.261	0	0.325	0.414	0.0209010
ST1B150	11867.6	0.321	0	0.332	0.347	0.0213400

ประวัติผู้เขียน

นางสาวอภิญญา ทองอันทัง เกิดเมื่อวันที่ 14 มกราคม พ.ศ. 2542 ณ จังหวัดขอนแก่น สำเร็จการศึกษาระดับชั้นประถมศึกษาจากโรงเรียนเทศบาลวัดป่าเรไร อำเภอเมืองร้อยเอ็ด จังหวัดร้อยเอ็ด ในปีการศึกษา 2554 สำเร็จการศึกษาระดับชั้นมัธยมศึกษาจากโรงเรียนนาโพธิ์พิทยาคม อำเภอนาโพธิ์ จังหวัดบุรีรัมย์ ในปีการศึกษา 2560 และสำเร็จการศึกษาระดับปริญญาตรี จากสาขาวิชาวิศวกรรมสิ่งแวดล้อม สำนักวิชาวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี ในปีการศึกษา 2564

จากนั้นได้เข้าศึกษาต่อในระดับบัณฑิตศึกษา (ระดับปริญญาโท) สาขาวิชาวิศวกรรมสิ่งแวดล้อม สำนักวิชาวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี ในปีการศึกษา 2564 โดยได้รับทุนการศึกษาจากแหล่งทุนวิจัยภายนอก (OROG) ของมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี ซึ่งผู้วิจัยได้ทำการศึกษาและทำวิทยานิพนธ์ในหัวข้อ “การตรึงสารหนูโดยธรรมชาติในพื้นที่ชุ่มน้ำธรรมชาติบริเวณเหมืองทองทุ่งคำ อำเภอวังสะพุง จังหวัดเลย”

ในระหว่างการศึกษา ผู้วิจัยได้ปฏิบัติงานในตำแหน่งวิศวกรโครงการ (Project Engineer) ประจำหน่วยวิจัยและที่ปรึกษาเทคโนโลยีสิ่งแวดล้อมสุรนารี โดยรับผิดชอบงานด้านการจัดทำรายงานการประเมินผลกระทบสิ่งแวดล้อม (EIA) อีกทั้งยังมีโอกาสเป็นผู้ช่วยสอน ในรายวิชาของสาขาวิชาวิศวกรรมสิ่งแวดล้อม ซึ่งช่วยเพิ่มพูนความรู้ ประสบการณ์ ทักษะการวิจัย การแก้ปัญหา และการทำงานเป็นหมู่คณะเพื่อบรรลุเป้าหมายที่วางไว้

ในด้านการเผยแพร่ผลงานวิชาการ ผู้วิจัยได้เข้าร่วมการนำเสนองานวิจัยในการประชุมวิชาการระดับนานาชาติ The 13th International Conference on Environmental Engineering, Science and Management ในหัวข้อ "Natural Attenuation of Arsenic in Natural Wetlands at Thung Kham Gold Mine, Wang Saphung District, Loei Province" ซึ่งจัดขึ้นระหว่างวันที่ 9-10 พฤษภาคม พ.ศ. 2567 ณ จังหวัดขอนแก่น