



بررسی توزیع عناصر بالقوه سمی در باطله‌های فراوری، خاک‌های معدنی و کشاورزی محدوده معدنی سرب- روی ایرانکوه، جنوب غرب اصفهان

مژده داودی فرد^۱، گیتی فرقانی تهرانی^{۱*}، هادی قربانی^۲ و حبیب‌الله قاسمی^۳

(۱) گروه زمین‌شناسی زیست‌محیطی و آب‌شناسی، دانشکده علوم زمین، دانشگاه صنعتی شاهرود، شاهرود، ایران

(۲) گروه آب و خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه صنعتی شاهرود، شاهرود، ایران

(۳) گروه پترولوژی و زمین‌شناسی اقتصادی، دانشکده علوم زمین، دانشگاه صنعتی شاهرود، شاهرود، ایران

دریافت مقاله: ۱۳۹۵/۱۱/۰۹، پذیرش: ۱۳۹۶/۰۶/۱۳

چکیده

در این پژوهش، غلظت، تحرک و دسترس‌پذیری عناصر بالقوه سمی^۱ در باطله‌های فراوری و همچنین منشأ آنها در خاک‌های اطراف معدن سرب- روی ایرانکوه ارزیابی شده است. نتایج حاصل از تحلیل واریانس نشان می‌دهد که تفاوت آماری شاخصی بین غلظت عناصر در خاک‌های معدنی و کشاورزی وجود دارد. آنالیز خوشه‌ای نیز نشان‌دهنده تأثیر معدن‌کاری بر افزایش غلظت PTEs در خاک است. بر اساس نتایج تحلیل مؤلفه اصلی، عناصر دارای سه منشأ است: ۱- عناصر پایدار زمین‌زاد؛ ۲- عناصر انسان‌زادی که نشان‌دهنده ژئوشیمیایی کانه‌زایی سرب و روی هستند و ۳- محصولات هوازگی واحدهای کربناتی. آنالیز عنصری باطله‌های فراوری، نشان‌دهنده غنی‌شدگی شدید باطله‌ها نسبت به آرسنیک، کادمیم، آنتیموان، روی و سرب است. نتایج آنالیز استخراج ترتیبی نشان می‌دهند که درصد نسبتاً بالایی از مس، منگنز، کادمیم و آرسنیک (به ترتیب ۲۴/۹، ۲۰/۳، ۱۸/۶ و ۱۵/۲ درصد) به شکل تبادل‌پذیر حضور دارد. بنابراین، فرسایش باطله‌های فراوری می‌تواند زیست‌دسترس‌پذیری این عناصر را در خاک کشاورزی و آب‌های زیرزمینی اطراف محدوده معدنی افزایش دهد.

واژه‌های کلیدی: عناصر بالقوه سمی، خاک، آلودگی، معدن ایرانکوه، اصفهان

مقدمه

زده است و باعث انتشار گسترده آنها در محیط‌زیست می‌شود. ماندگاری عناصر بالقوه سمی در محیط نسبت به سایر آلاینده‌ها بیشتر است؛ زیرا این عناصر از طریق فرایندهای شیمیایی یا زیستی در طبیعت تجزیه نمی‌شوند و به تدریج در زنجیره غذایی موجودات زنده تجمع یافته و سلامت انسان و محیط‌زیست را به خطر می‌اندازند (Mazurek et al., 2016; Xiao et al., 2017). مهم‌ترین منابع انسان‌زاد، ورود عناصر بالقوه سمی به

همگام با رشد فزاینده جمعیت و پیشرفت سریع فناوری، آلودگی بخش‌های مختلف محیط‌زیست نیز رشد چشمگیری داشته است. یکی از مهم‌ترین خطرهایی که بوم‌سامانه‌های طبیعی و انسانی را تهدید می‌کند، آلودگی خاک به عناصر بالقوه سمی است. این عناصر اجزای طبیعی تشکیل‌دهنده پوسته زمین هستند؛ اما فعالیت‌های انسان، چرخه ژئوشیمیایی و بیوشیمیایی آنها را برهم

1. Potentially Toxic Elements (PTEs)

*مسئول مکاتبات: gforghani@gmail.com

(Keskin, 2010). حضور این عناصر در کودها، از مواد خام سازنده کودها منشأ می‌گیرد، به‌عنوان مثال آرسنیک، سرب و کادمیم موجود در ترکیب کانسنگ‌های فسفات به کودهای فسفاتی منتقل می‌شود (Golia et al., 2008). از آنجا که خاک نقش حیاتی در زندگی بشر به‌ویژه از جنبه تولید محصولات غذایی دارد، پایش و ارزیابی آلودگی خاک و تفکیک سهم منابع مختلف در ورود عناصر بالقوه سمی به آن اهمیت زیادی دارد. این امر به حفاظت از خاک در برابر آلودگی‌های حاصل از فعالیت‌های انسان کمک کرده و اطلاعات مفیدی را برای مدیریت این منبع حیاتی و توسعه پایدار فراهم می‌کند.

معدن سرب و روی ایرانکوه واقع در جنوب غرب اصفهان، با ذخیره حدود ۱۰ میلیون تن کانسنگ، عیار ۷/۴ درصد وزنی سرب و ۲/۴ درصد وزنی روی و استخراج سالیانه ۳۵۸ هزار تن کانسنگ، سومین معدن بزرگ سرب و روی ایران است که به شکل روباز استخراج شده و معدن کاری آن با تولید حجم زیادی از مواد باطله همراه است (Forghani et al., 2015). بهره‌برداری این کانسار از سال ۱۳۳۱ آغاز شده است. این معدن دارای کارخانه فراوری فعالی است که در آن کانسنگ‌های سرب و روی توسط روش شیمیایی فلوتاسیون تغلیظ می‌شوند. باطله‌های حاصل از بهره‌برداری و فراوری کانسنگ در محدوده معدن دورریزی می‌شوند. از سوی دیگر، محدوده اطراف معدن ایرانکوه قطب کشاورزی بسیار مهمی است که در آن محصولات زراعی مختلفی کشت می‌شود و به مصرف ساکنان محلی و نیز شهروندان استان‌های مجاور می‌رسد. با اینکه گزارش‌هایی مبنی بر آلودگی خاک و محصولات کشاورزی این محدوده ارائه شده است؛ اما تاکنون مطالعه‌ای بر روی ویژگی‌های ژئوشیمیایی منبع اصلی آلاینده (سدهای باطله فراوری) و سایر عوامل مؤثر بر کاهش کیفیت خاک (فعالیت کشاورزی)، صورت نگرفته است. هدف اصلی این پژوهش، ارزیابی غلظت، تحرک و دسترس‌پذیری عناصر بالقوه سمی در باطله‌های فراوری و تعیین منشأ عناصر (معدن کاری و کشاورزی)

محیط‌زیست شامل فعالیت‌های معدن کاری (استخراج، فراوری و ذوب فلزات)، احتراق سوخت‌های فسیلی و فعالیت‌های کشاورزی هستند (Moore et al., 2014; Hormozi Nejad et al., 2016). اثرات زیان‌بار فعالیت‌های معدن کاری بر محیط‌زیست از چند دهه پیش مورد بررسی و تأیید قرار گرفته است. به‌طور کلی هر یک از مراحل معدن کاری با تولید باطله همراه است. معمولاً در طی سال‌های بهره‌برداری از معدن، به‌تدریج کیفیت کانسنگ در اثر استخراج ذخایر پرعیارتر کاهش یافته است و در نتیجه میزان باطله‌های تولیدشده مرتباً افزایش می‌یابد (Lottemoser, 2011). باطله‌های حاصل از معدن کاری و فراوری کانسارهای سولفیدی از مهم‌ترین منابع آلودگی منابع آب، خاک و گیاهان مجاور به عناصر بالقوه سمی به‌شمار می‌آیند (Ferreira da Silva et al., 2004; Boularbah et al., 2006; Favas et al., 2011). معدن کاری کانسارهای سولفیدی معمولاً به تولید مقادیر زیادی باطله شامل سنگ‌های باطله و نیز مواد باطله حاصل از فراوری کانسنگ منجر می‌شود. در سال‌های اخیر، آلودگی خاک و محصولات کشاورزی به عناصر بالقوه سمی در نواحی مجاور سایت‌های معدنی بسیاری از کشورها گزارش شده است (Cui and Xin, 2011). معمولاً خاک‌های سطحی نواحی متأثر از معدن کاری سرب و روی حاوی غلظت بالایی از عناصر سرب، روی، آرسنیک، آنتیموان، کادمیم و مس هستند. این عناصر می‌توانند از طریق خاک به زنجیره غذایی وارد شوند و به سلامتی انسان آسیب وارد کنند. بنابراین در سراسر جهان، آلودگی خاک مجاور مناطق معدنی به عناصر بالقوه سمی به یکی از نگرانی‌های زیست‌محیطی تبدیل شده است (Christou et al., 2017; Fernández-Ondoño et al., 2017; Wang et al., 2017).

از سوی دیگر، فعالیت‌های کشاورزی نیز سهم قابل توجهی در آلودگی خاک به عناصر بالقوه سمی دارند. در اثر فعالیت‌های کشاورزی و طی استفاده از کودهای حیوانی و شیمیایی و نیز آفت‌کش‌ها، احتمال ورود عناصر مس، روی، نیکل، کروم، سرب، آرسنیک، جیوه و کادمیم به خاک افزایش می‌یابد

شامل اسفالریت (ZnS)، گالن (PbS)، پیریت و مارکازیت (FeS_2)، کالکوپیریت ($FeCuS_2$)، سروزیت ($PbCO_3$)، همی‌مورفیت ($Zn_4(Si_2O_7)(OH)_2.H_2O$)، اسمیت‌زونیت ($ZnCO_3$)، زینکیست (ZnO)، هیسندروزینکیت ($Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$)، مالاکیت ($Cu_2CO_3(OH)_2$)، همایت (Fe_2O_3)، لیمونیت و گوتیت ($Fe_2O_3.H_2O$)، باریت ($BaSO_4$)، ژیپس ($CaSO_4$)، دولومیت ($CaMg(CO_3)$)، لپیدوکروزیت ($\gamma-FeO(OH)$) و کوارتز (SiO_2) هستند (Forghani et al., 2015; Hosseini-Dinani and Aftabi, 2016).

روش انجام پژوهش

بعد از بازدیدها و بررسی‌های میدانی و با در نظر گرفتن منابع اصلی آلودگی (فعالیت معدن کاری و کشاورزی)، نمونه‌برداری انجام شد. در هر ایستگاه نمونه‌برداری، با انتخاب یک چهارضلعی به مساحت یک مترمربع، پنج جزء نمونه خاک از رئوس و مرکز مربع برداشت شد. جزء نمونه‌ها با هم مخلوط شدند تا نمونه کلی به دست آید. نمونه‌ها به کیسه‌های پلی‌اتیلنی منتقل و شماره گذاری شدند. موقعیت هر ایستگاه توسط دستگاه GPS ثبت شد. در مجموع ۲۸ نمونه خاک سطحی (عمق ۰-۲۰ سانتی متر) برداشت شد. با توجه به امکان دسترسی به مناطق مختلف و توپوگرافی منطقه، از خاک‌های محدوده معدنی (۸ نمونه) به روش تصادفی و از خاک‌های کشاورزی (۲۰ نمونه) به صورت سیستماتیک نمونه‌برداری شد (شکل ۱). در زمین‌های کشاورزی اطراف معدن سرب و روی ایرانکوه، اغلب از کود حیوانی (مرغی) استفاده می‌شود که ترکیبی از فضولات، پر و بقایای مواد غذایی است. کود می‌تواند حاوی عناصر بالقوه سمی بوده و افزوده شدن آن به خاک، باعث افزایش ماده آلی خاک و نیز افزایش غلظت عناصر بالقوه سمی می‌شود. با توجه به استفاده گسترده از کود مرغی در زمین‌های زراعی و برای تعیین سهم منابع آلاینده نمونه نشانگری از این کودها نیز تهیه شد و مورد بررسی قرار گرفت.

در خاک‌های اطراف معدن است.

موقعیت جغرافیایی، اقلیمی و زمین‌شناسی منطقه مورد بررسی

معدن سرب و روی ایرانکوه در امتداد رشته کوه ایرانکوه و در فاصله ۱۵ کیلومتری جنوب غربی اصفهان قرار دارد (شکل ۱). این منطقه با میانگین دمای سالانه $14/5$ درجه سانتی‌گراد، میانگین بارش سالانه 140 میلی‌متر و میانگین تبخیر سالانه بیش از 1700 میلی‌متر، از نظر اقلیمی منطقه‌ای خشک است (Amini et al., 2005).

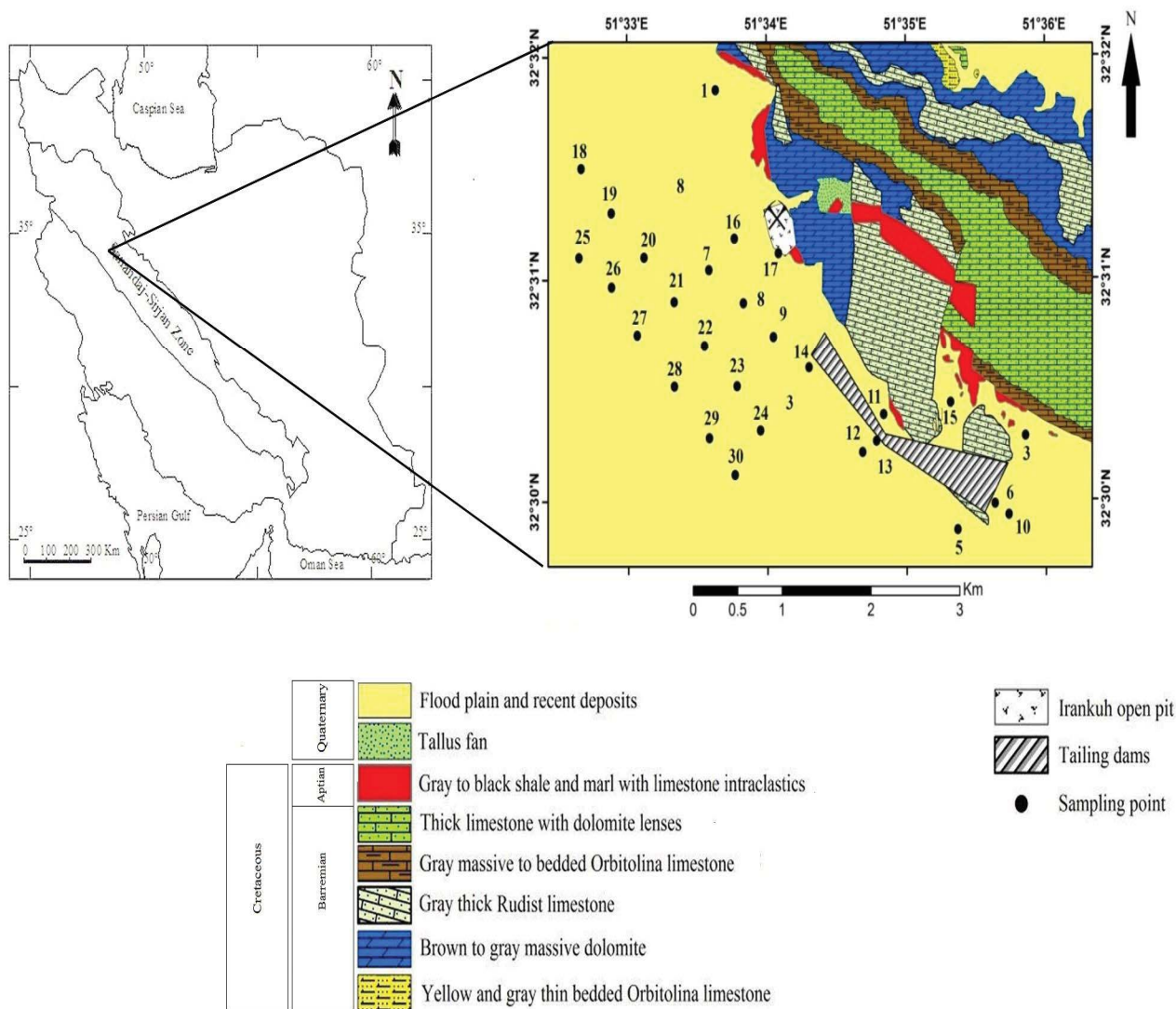
از نظر زمین‌شناسی، این معدن در زون ساختاری سنندج-سیرجان واقع شده است و در گروه کانسارهای سرب و روی محور اصفهان-ملایر قرار می‌گیرد. به‌طور کلی، بیش از 600 ذخیره و رخدادهای سرب و روی دارای سنگ میزبان کربناتی در کمربند فلززایی اصفهان-ملایر شناخته شده است که سنگ میزبان اغلب آنها کربنات‌های پالئوزوئیک-مزوزوئیک زیرین (به‌ویژه کربنات‌های کرتاسه) هستند (Hosseini-Dinani and Aftabi, 2016).

قدیمی‌ترین سنگ‌های این منطقه، شیل‌های ورقه‌ای سبز-قهوه‌ای تا خاکستری تیره ژوراسیک زیرین هستند. سنگ‌های کربناتی کرتاسه با ضخامت حدود 800 متر به‌صورت دگرشیب بر روی شیل‌های ژوراسیک زیرین قرار گرفته‌اند. کانه‌زایی چینه کران سرب و روی در توالی چین خورده کربناتی کرتاسه پایین رخ داده است. برخی پژوهشگران، کانه‌زایی کانسار ایرانکوه را مرتبط با فرایندهای رسوب‌گذاری و دیاژنز معرفی کرده‌اند (Rastad, 1981)؛ درحالی‌که برخی دیگر از پژوهشگران، مدل کانه‌زایی نوع دره می‌سی‌سی‌پی^۱ را پیشنهاد داده‌اند. به این ترتیب که کانه‌زایی توسط حرکت شوراب‌ها در اثر فعالیت کوه‌زایی اواخر کرتاسه و ورود این شوراب‌ها به‌درون زون اتساعی گسلی و آمیختگی آنها با سیال‌های غنی از سولفات با منشأ دریایی رخ داده است (Ghazban et al., 1994). کانه‌ها و کانی‌های اصلی تشکیل‌دهنده کانسنگ در معدن ایرانکوه

1. Mississippi Valley Type or MVT

فراوری به آن تخلیه می‌شود، (شکل ۱)) است. از هریک از سدهای باطله قدیمی و جدید، یک نمونه مرکب تهیه شد.

معادن ایرانکوه دارای سدهای باطله قدیمی (با سطح کاملاً خشک) و جدید (که در حال حاضر دوغاب کارخانه‌های



شکل ۱. نقشه زمین‌شناسی محدوده معدن سرب و روی ایرانکوه و موقعیت مکانی ایستگاه‌های نمونه‌برداری

Fig. 1. Geological map of the Irankuh Pb-Zn mine and location of sampling sites

جزئی، ابتدا هر نمونه با استفاده از اسیدهای قوی و خالص $(HF+HClO_4+HCl+HNO_3)$ ، در سیستم باز هضم شد (Jeffery and Hutchinson, 1983). غلظت عناصر اصلی و جزئی در محلول‌های حاصل از هضم نمونه‌ها توسط دستگاه ICP-MS در آزمایشگاه زرآزما اندازه‌گیری شد. برای بررسی

نمونه‌های برداشت شده در دمای آزمایشگاه خشک شدند و پس از خارج کردن قطعه سنگ‌ها و باقی‌مانده‌های گیاهی و فضولات، از الک ۲ میلی‌متر عبور داده شدند. سپس نمونه‌ها توسط دستگاه آسیاب کاملاً پودر شدند تا اندازه ذرات به کمتر از ۷۲ میکرون برسد. برای تعیین غلظت کل عناصر اصلی و

اصلی، تحلیل خوشه‌ای و تحلیل واریانس) و با استفاده از نرم‌افزار SPSS 15.0 انجام شد.

نتایج و بحث

غلظت کل عناصر بالقوه سمّی در نمونه‌های خاک و ارزیابی توانایی آلاینده‌های باطله‌های فراوری

در جدول ۲، آمار توصیفی غلظت کل عناصر مورد بررسی در نمونه‌های خاک (معدنی و کشاورزی)، باطله و کود مرغی ارائه شده است. بر اساس نتایج به دست آمده، میانگین غلظت عناصر نقره، آرسنیک، باریم، کادمیم، کبالت، منگنز، سرب، آنتیموان و روی در خاک‌های معدنی بالاتر از غلظت این عناصر در خاک‌های کشاورزی است. غلظت عنصر مس و کروم در خاک‌های کشاورزی به مقدار جزئی از خاک معدنی بیشتر است که می‌توان آن را به فعالیت کشاورزی نسبت داد؛ چرا که کاربرد کودهای شیمیایی و دامی، لجن فاضلاب و آفت کش‌ها منبعی برای ورود برخی عناصر به خاک است. نتایج تجزیه نمونه کود مرغی مورد استفاده در منطقه مورد بررسی، درستی این نتیجه‌گیری را ثابت می‌کند. مقایسه نتایج به دست آمده با ترکیب میانگین خاک‌های جهانی (Kabata-Pendias, 2011) (جدول ۲) نشان می‌دهد که غلظت عناصر نقره، آرسنیک، کادمیم، باریم، سرب، نیکل، روی و آنتیموان در هر دو نوع خاک (معدنی و کشاورزی)، بالاتر از میانگین خاک‌های جهانی است. همچنین غلظت عناصر آرسنیک، کادمیم، سرب، آنتیموان و روی در برخی نمونه‌های خاک کشاورزی بیشتر از حداکثر غلظت مجاز این عناصر برای این نوع خاک‌هاست.

باطله‌های فراوری، اغلب دارای غلظت بالایی از عناصر بالقوه سمّی هستند (Favas et al., 2011) و بنابراین در بسیاری از مناطق جهان به عنوان مسئله جدی زیست‌محیطی در نظر گرفته می‌شوند؛ زیرا حتی ده‌ها یا صدها سال پس از توقف معدن‌کاری، عناصر بالقوه سمّی می‌توانند در اثر عملکرد فرسایش بادی و آبی از سدهای باطله فراوری وارد محیط‌های

تحرک و دسترس‌پذیری عناصر بالقوه سمّی در باطله‌های فراوری، از روش استخراج تریبی تسیر و همکاران (Tessier et al., 1979) استفاده شد (جدول ۱). درستی و دقت اندازه‌گیری‌ها به ترتیب با استفاده از محلول‌های استاندارد SPEX CertiPrep و سه‌بار اندازه‌گیری غلظت عناصر در هر نمونه کنترل شد. با توجه به مقادیر نزدیک یا کمتر از ۱۰ درصد شاخص‌های انحراف معیار نسبی^۱ و تفاوت درصد نسبی^۲ داده‌ها از دقت کافی برخوردار هستند. برای ارزیابی شدت آلودگی نمونه‌های خاک و باطله، از ضریب غنی‌شدگی به شرح زیر استفاده شد:

$$EF = (M_{sample} / N_{sample}) / (M_{background} / N_{background})$$

که در آن M_{sample} غلظت عنصر مورد نظر در نمونه، N_{sample} غلظت عنصر بهنجار کننده در نمونه، $M_{background}$ غلظت عنصر مورد نظر در ماده زمینه و $N_{background}$ غلظت عنصر بهنجار کننده در ماده زمینه است (Abraham and Parker, 2008). در محیط‌های طبیعی مانند خاک، معمولاً فرض بر این است که عناصر آلومینیم، اسکاندیم، تیتانیم و زیرکیم دارای این ویژگی‌های هستند و اغلب از پوسته یا منابع زمین‌زاد منشأ گرفته‌اند؛ بنابراین، معمولاً به عنوان عناصر مرجع در تعیین ضریب غنی‌شدگی مورد استفاده قرار می‌گیرند. در این پژوهش از عنصر زیرکیم (Zr) برای بهنجارسازی غلظت عناصر استفاده شد. در محاسبه ضریب غنی‌شدگی می‌توان از ترکیب پوسته میانگین، زمینه ژئوشیمیایی، خاک غیر آلوده منطقه و ترکیب متوسط خاک‌های غیر آلوده به عنوان ماده زمینه استفاده کرد (Khorasanipour and Aftabi, 2011; Matong et al., 2016). با توجه به وسعت فعالیت کشاورزی و عدم اطمینان از آلوده‌نبودن خاک در محدوده پیرامون معدن و نیز نبود داده در رابطه با زمینه ژئوشیمیایی عناصر بالقوه سمّی در منطقه، در این پژوهش از ترکیب پوسته میانگین به عنوان ماده زمینه استفاده شد. تحلیل آماری داده‌ها با استفاده از روش‌های آماری چندمتغیره (شامل ضرایب همبستگی، تحلیل مؤلفه

1. Relative standard deviation (RSD)

2. Relative percent difference (RPD)

عناصر در باطله‌های جدید نسبت به باطله‌های قدیمی بالاتر است و این تفاوت برای عناصر آرسنیک، کادمیم، مس و روی بارزتر است. این امر احتمالاً به دلیل تشکیل کانی‌های ثانویه حاوی مقادیر کمتر فلز در سطح سدهای باطله و مهاجرت عناصر بالقوه سمی در طی زمان به سمت عمق است (Li et al., 2007; Anju and Banerjee, 2010).

مجاور شوند. با توجه به جدول ۲، نمونه‌های باطله فراوری نسبت به عناصر بالقوه سمی کروم و نیکل بدون آلودگی قابل توجه و نسبت به عناصر آرسنیک، کادمیم، مس، آنتیموان، منگنز، سرب و روی آلوده‌اند. عنصر مس علاوه بر حضور در کانسنگ (کانی‌های کالکوپیریت، مالاکیت، آزوریت) در مراحل فراوری به شکل سولفات مس به پالپ اضافه می‌شود و در نهایت به عنوان عنصر نامطلوب به سد باطله وارد می‌شود. به طور کلی غلظت

جدول ۱. شرایط آزمایشگاهی و واکنشگرهای مورد نیاز روش استخراج ترتیبی تسیر و همکاران (Tessier et al., 1979) بر روی ۱ گرم نمونه باطله فراوری معدن ایرانکوه

Table 1. Experimental conditions and reagents required in the Tessier sequential extraction procedure [Tessier et al. (1979)] for 1 g tailing sample of Irankuh Mine

stage	Fraction	Reagents	Operating conditions
1	Exchangeable	8ml 1M MgCl ₂ (pH 7)	1 h at 25°C
2	Associated with carbonates	8ml 1M NaOAc (pH 5 with acetic acid)	5 h at 25°C
3	Associated with Fe-Mn oxides	20ml of NH ₂ OH.HCl, 0.04 M in 25%w/v HOAc (pH~2)	6 h at 96°C
4	Associated with organic matter	3ml 0.02M HNO ₃ /5 ml of 30% m/v H ₂ O ₂ +3ml of 30% m/v H ₂ O ₂ +5ml of 3.2 M NH ₄ OAc	2 h at 85°C 3 h at 85°C 30 min at 25°C
5	Residual	10ml HF+2ml HClO ₄	On the sand bath until drying
		10ml HF+1ml HClO ₄	On the sand bath until drying
		1ml HClO ₄	On the sand bath until appearance a white powder
		HCl 12N	Dissolving the residue in 1:1 HCl

جدول ۲. آمار توصیفی غلظت عناصر (mg/kg) در نمونه‌های خاک، باطله و کود منطقه ایرانکوه. مقادیر میانگین خاک‌های جهانی و حداکثر مقدار مجاز در خاک‌های کشاورزی (MAC) نیز ارائه شده‌اند.

Table 2. Descriptive statistics of elements concentrations (mg/kg) in the soil, tailing and manure samples of Irankuh district. The world soil average values and maximum allowable concentrations (MAC) for agricultural soils are also presented.

		Ag	Al	As	Ba	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Mn
Agricultural soils	Mean	0.2	53000	14.5	1081.2	1.5	11.3	74.1	34.6	30000	606.9
	Min.	0.1	28000	5.5	283	0.2	9	16	17	41000	464
	Max.	1.1	72000	57.1	5861	8.5	13	109	61	47000	796
Mine soils	Mean	0.9	35000	71.6	2579.9	15.4	14.4	54.4	33.1	18000	741.8
	Min.	0.2	23000	12.9	554	1.2	12	48	23	20200	558
	Max.	4.2	45000	254	4946	55.1	18	64	60	25000	989
World soil average (Kabata-Pendias, 2011)		0.13	67000	6.83	460	0.41	11.3	59.5	38.9	32000	488
	MAC (Kabata-Pendias, 2011)	-	-	15-20	-	1-5	20-50	20- 200	60- 150	-	-
Manure		0.2	300	2.3	65	0.5	<1	25	72	200	366
Dry tailing		4	9971	50.9	5041	6.3	13	8	52	26349	6062
Wet tailing		41	9998	141.2	8386	29.5	15	6	96	35119	7327
		Ni	Pb	Sb	Sc	Sr	Ti	V	Zn	Zr	
Agricultural soils	Mean	50.7	275.7	2.4	11.4	505.9	2600	78.3	893.8	121	
	Min.	29	22	0.5	5.7	23	1600	48	94	66	
	Max.	68	3451	21.6	15.6	1047	3400	107	9907	163	
Mine soils	Mean	43.4	1801.5	27.1	7.2	261.63	2106.9	60	11875	97.5	
	Min.	36	137	1	4.6	31	1292	43	516	62	
	Max.	48	6239	90.7	9.1	403	3000	72	48899	129	
World soil average (Kabata-Pendias, 2011)		29	27	0.67	11.7	175	7038	129	70	267	
	MAC (Kabata-Pendias, 2011)	20- 60	20- 300	10	-	-	-	150	100- 300	-	
Manure		8	26	0.9	0.8	165	165	10	435	10	
Dry tailing		11	2869	15.6	1.9	20	579	20	3986	28	
Wet tailing		12	2801	23.2	1.9	26	509	21	9393	28	

ارزیابی کمی شدت آلودگی

معمولاً ضرایب غنی‌شدگی پایین‌تر از ۱۰ نشان‌دهنده غنی‌شدگی طبیعی و ضرایب غنی‌شدگی بالاتر از ۱۰ نشان‌دهنده غنی‌شدگی انسان‌زاد است (Sutherland, 2000). همچنین در رده‌بندی ساترلند (Sutherland, 2000)، ضریب غنی‌شدگی بر حسب

شدت آلودگی به پنج رده تقسیم شده است (جدول ۳). در شکل ۲ مقدار میانگین ضرایب غنی‌شدگی هر عنصر نسبت به میانگین ترکیب پوسته (Taylor and McLennan, 1985) نشان‌داده شده است.

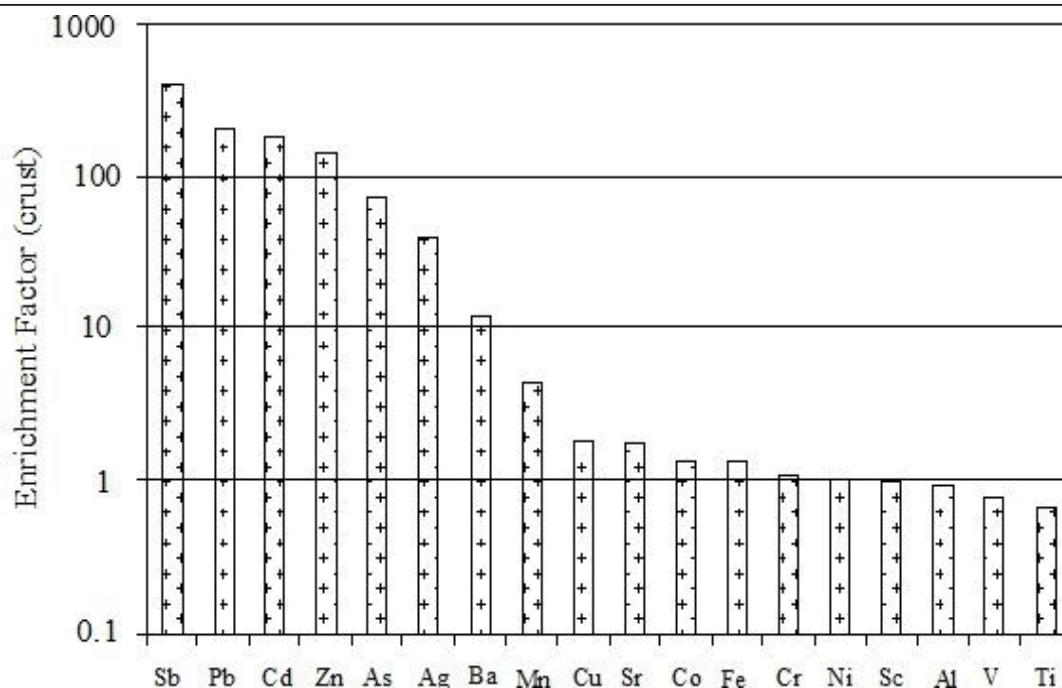
جدول ۳. رده‌بندی مقادیر ضریب غنی‌شدگی (Sutherland, 2000) و موقعیت عناصر مورد بررسی در نمونه‌های خاک اطراف معدن ایرانکوه

Table 3. Classification of enrichment factor values (Sutherland, 2000) and situation of the studied elements in soil samples around the Irankuh Mine

Enrichment Factor Value	Intensity of Enrichment	Studied elements
$EF \leq 2$	deficiency to low enrichment	Cu, Sr, Co, Fe, Cr, Ni, Sc, Al, V, Ti
$2 < EF \leq 5$	moderate enrichment	Mn
$5 < EF \leq 20$	significant enrichment	Ba
$20 < EF \leq 40$	very high enrichment	Ag
$EF > 40$	extremely enrichment	As, Zn, Cd, Pb, Sb

نمونه‌های خاک مورد بررسی، غنی‌شدگی As, Zn, Cd, Pb و Sb بی‌نهایت بالا، غنی‌شدگی Ag بسیار بالا، غنی‌شدگی Ba قابل توجه، غنی‌شدگی Mn متوسط است. عناصر Al, Co, Cr, Cu, Fe, Ni, Sc, Sr, Ti, V, بدون غنی‌شدگی یا دارای غنی‌شدگی اندک هستند. در نمونه‌های باطله، مقادیر ضرایب غنی‌شدگی برای عناصر Ag, As, Cd, Mn, Pb, Sb, Zn بسیار بالا (بیشتر از ۴۰) است (شکل ۳). بنابراین، طبق رده‌بندی ساترلند (Sutherland, 2000)، باطله‌های فراوری نسبت به عناصر یادشده دارای غنی‌شدگی بی‌نهایت بالاست.

بر مبنای ترکیب میانگین پوسته، میانگین ضرایب غنی‌شدگی در خاک‌های مورد بررسی به ترتیب زیر کاهش می‌یابد:
 $Sb > Pb > Cd > Zn > As > Ag > Ba > Mn > Cu > Sr > Co > Fe > Cr > Ni > Sc > Al > V > Ti$.
 با توجه به نتایج محاسبه ضرایب غنی‌شدگی، عناصر موردنظر در سه دسته با میانگین ضریب غنی‌شدگی کمتر از ۱ (Al, Ti, V)، با میانگین ضریب غنی‌شدگی بین ۲ تا ۱۰ (Co, Cr, Cu, Fe,) و با میانگین ضریب غنی‌شدگی بیشتر از ۱۰ (Mn, Ni, Sc, Sr) قرار می‌گیرند. بر اساس رده‌بندی ساترلند (Sutherland, 2000) (جدول ۳)، در



شکل ۲. میانگین ضرایب غنی‌شدگی عناصر مورد بررسی در نمونه‌های خاک اطراف معدن ایرانکوه

Fig. 2. Mean values of the enrichment factors of the studied elements in the soil samples around the Irankuh Mine

آنها از طریق فعالیت معدن کاری به خاک مناطق مجاور محدوده معدنی است.

با استفاده از تحلیل مؤلفه اصلی می‌توان حجم داده‌ها را در قالب چند عامل محدود کرد و کاهش داد. برای بررسی نرمال بودن توزیع داده‌ها از آزمون کولموگروف-اسمیرنوف^۱ استفاده شد. سپس از طریق کاهش داده‌ها و چرخش واریانس حول محورهای مختصات، تعداد عوامل مشخص شد و داده‌ها رده‌بندی شدند. در نهایت سه عامل که بیشترین درصد واریانس از واریانس کل هستند (جدول ۵) و ارزش^۲ آنها نیز بیش از یک است (Kaiser, 1960)، به عنوان مؤلفه اصلی انتخاب شدند (جدول ۶). در هر عامل، متغیرهایی که مقدار آنها از ۰/۴ بیشتر باشد، دارای اهمیت هستند. تحلیل مؤلفه اصلی نشان می‌دهد که عناصر مورد بررسی در سه عامل مجزا قرار گرفته‌اند. عامل اول شامل عناصر کروم، آلومینیم، اسکاندیم، استرانسیم، تیتانیم،

آمار چند متغیره در جدول ۴، ضرایب همبستگی پیرسون برای عناصر بالقوه سمی و عناصر اصلی نمونه‌های خاک ارائه شده است. به طور کلی، ضرایب همبستگی بالا بین عناصر بالقوه سمی می‌تواند نشان‌دهنده یکسان بودن منبع بالقوه آلودگی و یا رفتار ژئوشیمیایی مشابه عناصر باشد (Li and Feng, 2012). همبستگی مثبت قابل توجه در $P < 0.01$ بین عناصر آرسنیک، کادمیم، منگنز، سرب، آنتیموان و روی ناشی از رفتار ژئوشیمیایی مشابه و یا منشأ مشترک این عناصر است (برای مثال زوج‌های Zn-Cd, As-Sb). همبستگی بالای کروم و نیکل با عناصر زمین‌زاد تیتانیم، زیرکیم، وانادیم، اسکاندیم و آلومینیم نشان‌دهنده منشأ اغلب طبیعی کروم و نیکل است. عنصر مس با هیچ یک از عناصر همبستگی نشان نمی‌دهد که احتمالاً ناشی از منشأ متفاوت این عنصر است. همبستگی منفی قوی بین عناصر آرسنیک، کادمیم، سرب، آنتیموان و روی با عناصر زمین‌زاد آلومینیم، اسکاندیم، زیرکیم، وانادیم و تیتانیم نشان‌دهنده ورود

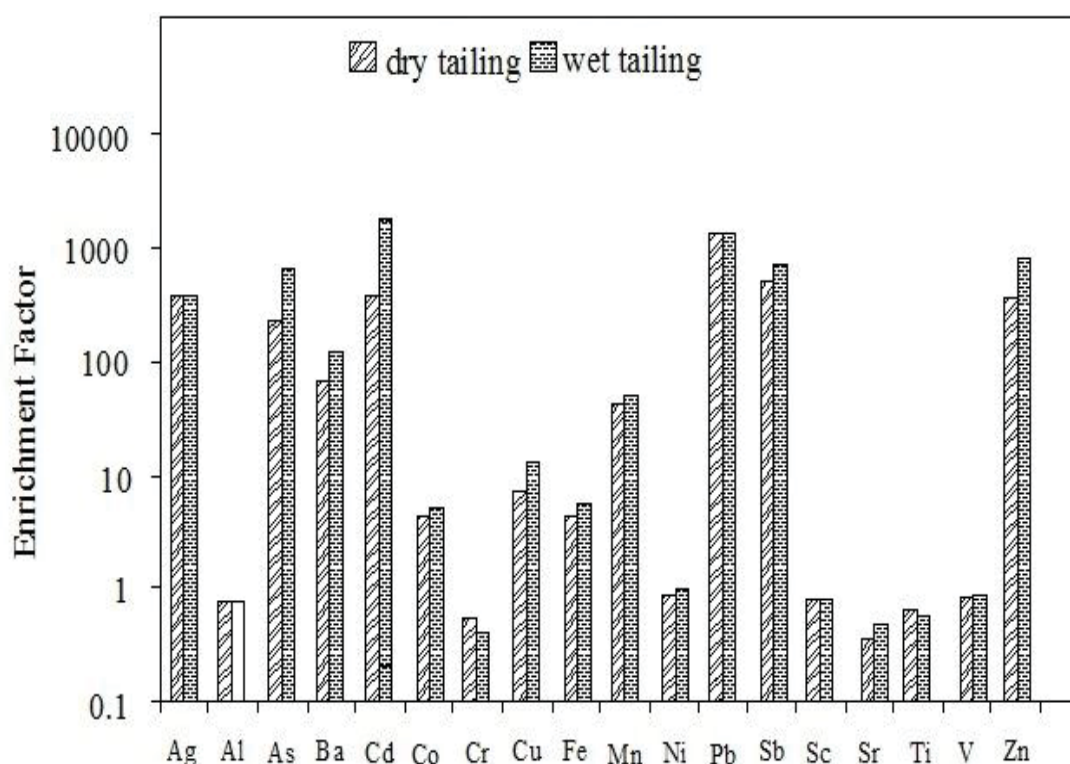
1. Kolmogorov-Smirnov test

2. Eigenvalue

هوازدگی واحدهای کربناتی در منطقه باشند. معمولاً حضور هم‌زمان عناصر در دو عامل، نشان‌دهنده منشأ دو گانه (زمین‌زاد و انسان‌زاد) برای آنهاست (Qishlaqi et al., 2009).

استفاده از تحلیل واریانس می‌تواند به درک بهتر مؤلفه‌های مؤثر در تفکیک نمونه‌های خاک کشاورزی و معدنی منجر شود. جدول ۷ نتایج تحلیل واریانس را بین دو کاربری کشاورزی و معدنی نشان می‌دهد. داده‌ها در سطح دقت ۰/۰۵ تحلیل شده‌اند. داده‌هایی که از لحاظ آماری دارای اهمیت هستند، پررنگ‌تر نشان داده شده‌اند. طبق نتایج به‌دست آمده، عناصر آرسنیک، کادمیم، کبالت، سرب و روی دارای بیشترین اهمیت آماری بوده و از آنجا که این عناصر نشان‌دهنده کانه‌زایی کانسار ایرانکوه هستند، خاک‌های معدنی را از خاک‌های کشاورزی تفکیک می‌کنند.

وانادیم و زیرکیم است. قرار گرفتن کروم با عناصر زمین‌زاد نشان‌دهنده منشأ طبیعی آن در خاک است. همچنین در این مؤلفه، عامل بارگذاری عنصر مس بالا و منفی است که نشان می‌دهد این عنصر دارای منشأ یا رفتار ژئوشیمیایی کاملاً متفاوتی با سایر عناصر گروه است. عامل دوم شامل عناصر آرسنیک، کادمیم، کبالت، مس، سرب، آنتیموان و روی است. این عناصر نشان‌دهنده ژئوشیمیایی کانه‌زایی بوده و در کانی‌های گالن، اسفالریت، باریت، فلوریت، دولومیت، کلسیت، ژیپس، پیریت و مارکازیت وجود داشته و حضور آنها در یک گروه نشان‌دهنده منشأ مشترک (فعالیت معدن‌کاری) و یا رفتار زمین‌شیمیایی مشابه این عناصر است. عنصر مس در عامل دوم نیز به‌صورت منفی تکرار شده است و استرانسیم در عامل سوم قرار گرفته و از سایر عناصر تفکیک شده است. این عناصر می‌توانند محصول



شکل ۳. ضرایب غنی‌شدگی عناصر مورد بررسی در باطله‌های فرآوری معدن ایرانکوه بر مبنای ترکیب پوسته میانگین (Taylor and McLennan, 1985)

Fig. 3. The enrichment factors of the studied elements in tailing samples of the Irankuh Mine on the basis of average crust composition (Taylor and McLennan, 1985)

مورد بررسی (خاک و باطله) را بر مبنای میانگین غلظت کل عناصر نشان می‌دهد. بر این اساس، نمونه‌های مورد بررسی در دو گروه عمده قرار می‌گیرند. گروه اول در فاصله دورتری نسبت به باطله‌ها و گروه دوم در فاصله نزدیک‌تری با باطله‌ها قرار دارند. گروه اول خود شامل دو زیر مجموعه است: یکی نمونه‌های خاک کشاورزی هستند که در جنوب معدن و با بیشترین فاصله از محل معدنی و باطله‌ها قرار دارند و دیگری نمونه‌های خاک معدنی و کشاورزی هستند که از گروه قبلی به باطله‌ها نزدیک‌ترند. گروه دوم نیز دو زیر مجموعه را در بر می‌گیرد: زیر مجموعه اول شامل باطله‌های فراوری خشک و تر و زیر مجموعه دوم، خاک‌های معدنی نزدیک به باطله‌ها هستند.

آنالیز خوشه‌ای به‌عنوان مکمل تحلیل مؤلفه اصلی، در تفکیک گروه‌های همانند کاربرد دارد. در این آنالیز، مؤلفه‌هایی که دارای حداکثر تشابه (واریانس) هستند، در یک خوشه قرار می‌گیرند و خوشه‌های مختلف، دارای بیشترین اختلاف با یکدیگر هستند (Cachada et al., 2013)؛ به‌عبارت دیگر از طریق آنالیز خوشه‌ای، داده‌ها به خوشه‌های همگن و متمایز از هم تقسیم می‌شوند و این تقسیم‌بندی بر اساس شباهت یا درجه نزدیکی داده‌ها صورت می‌گیرد (Chabukdhara and Nema, 2013). از این روش در تحلیل روابط بین غلظت عناصر بالقوه سمّی و مؤلفه‌های فیزیکوشیمیایی و نیز برای گروه‌بندی محل‌های نمونه‌برداری در خاک استفاده می‌شود (Acosta et al., 2011). شکل ۴، نمودار خوشه‌ای نمونه‌های

جدول ۴. ماتریس ضرایب همبستگی پیرسون عناصر مورد بررسی در نمونه‌های خاک مجاور معدن ایرانکوه

Table 4. Pearson's correlation matrix of studied elements in the soil samples around the Irankuh Mine

	Al	As	Cd	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Sc	Ti	V	Zn	Zr
Al	1													
As	-.772**	1												
Cd	-.789**	.964**	1											
Cr	.728**	-.433*	-.442*	1										
Cu	-.134	.347	.263	.286	1									
Fe	.261	-.181	-.176	.328	.217	1								
Mn	-.555**	.637**	.612**	-.277	.294	-.220	1							
Ni	.788**	-.517**	-.570**	.879**	.168	.272	-.315	1						
Pb	-.796**	.914**	.945**	-.524**	.197	-.255	.562**	-.649**	1					
Sc	.995**	-.782**	-.804**	.765**	-.095	.289	-.567**	.820**	-.815**	1				
Ti	.972**	-.773**	-.773**	.698**	-.210	.185	-.518**	.765**	-.765**	.963**	1			
V	.982**	-.739**	-.766**	.750**	-.101	.229	-.541**	.840**	-.781**	.982**	.974**	1		
Zn	-.727**	.914**	.950**	-.442*	.204	-.194	.540**	-.595**	.982**	-.748**	-.702**	-.715**	1	
Zr	.959**	-.677**	-.714**	.750**	-.128	.239	-.482**	.799**	-.727**	.957**	.967**	.970**	-.642**	1

جدول ۵. واریانس کل و ماتریکس مؤلفه اصلی نمونه‌های خاک اطراف معدن ایرانکوه

Table 5. Total variance and component matrix for soil samples around the Irankuh Mine

Component	Initial Eigenvalues		
	Total	% of Variance	Cumulative %
1	10.310	57.279	57.279
2	4.134	22.964	80.243
3	1.115	6.196	86.439

Extraction Method: Principal Component Analysis

جدول ۶. عوامل استخراج‌شده از داده‌های اصلی (غلظت عناصر در نمونه‌های خاک اطراف معدن ایرانکوه)

Table 6. Extracted factors from the main data (the concentration of elements in soil samples around the Irankuh Mine)

	component		
	1	2	3
Al	0.936	-0.259	-0.172
As	-0.253	0.89	0.21
Cd	-0.193	0.922	0.184
Cr	0.925	0.049	0.149
Cu	-0.568	0.53	0.338
Fe	-0.345	0.047	0.746
Mn	-0.921	0.24	-0.01
Pb	-0.275	0.93	-0.001
Sb	-0.16	0.871	0.047
Sc	0.946	-0.261	-0.129
Sr	0.551	0.326	0.634
Ti	0.933	-0.263	-0.195
V	0.951	-0.216	-0.166
Zn	-0.072	0.953	0.082
Zr	0.962	-0.182	-0.094

جدول ۷. نتایج تحلیل واریانس بین خاک‌های کشاورزی و خاک‌های معدنی منطقه ایرانکوه

Table 7. Results of the variance analysis between agricultural and mine soil samples of the Irankuh district

Ag	Sig.	F	Mean Square	df	Sum of Squares
Al	0.003	11.198	1.077	1	1.077
As	0.010	7.636	0.150	1	0.150
Ba	0.001	14.632	1.777	1	1.777
Cd	0.003	10.384	1.760	1	1.760
Co	0.001	14.588	4.166	1	4.166
Cr	0.000	32.401	0.063	1	0.063
Cu	0.310	1.073	0.043	1	0.043
Fe	0.607	0.271	0.004	1	0.004
Mn	0.149	2.216	0.224	1	0.224
Ni	0.008	8.176	0.042	1	0.042
Pb	0.279	1.223	0.015	1	0.015
Sb	0.000	15.814	5.369	1	5.369
Sc	0.496	0.490	0.395	1	0.395
Sr	0.008	8.327	0.193	1	0.193
Ti	0.289	1.172	0.334	1	0.334
V	0.085	3.209	0.045	1	0.045
Zn	0.030	5.276	0.065	1	0.065
Zr	0.000	16.046	5.848	1	5.848
	0.115	2.655	0.041	1	0.041

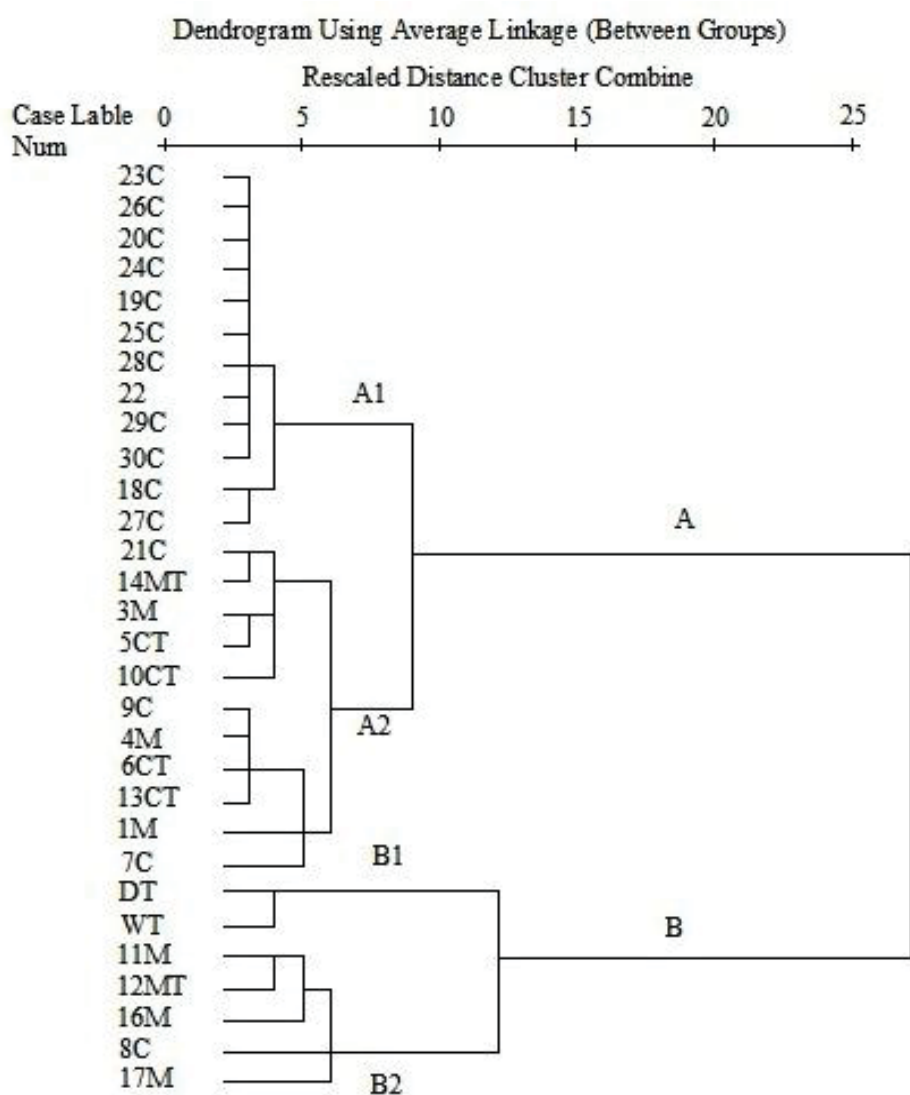
توزیع ژئوشیمیایی عناصر در نمونه‌های باطله

با بررسی غلظت کل، اطلاعاتی درباره تحرک، دسترس پذیری و سمناکی عناصر بالقوه سمی به دست نمی‌آید. فرایند استخراج ترتیبی با شبیه‌سازی شرایط محیطی (مانند شرایط اسیدی، قلیایی، اکسند و کاهنده) بر روی نمونه‌ها، امکان پیش‌بینی رفتار ژئوشیمیایی عناصر بالقوه سمی را فراهم می‌کند (Favas et al., 2011). این روش تا حدی نیز به تعیین منشأ (طبیعی یا انسان‌زاد) عناصر بالقوه سمی در نمونه‌ها کمک می‌کند و سهم هر یک از

فازهای اصلی (کربنات‌ها، مواد آلی، اکسیدها و هیدروکسیدها و سیلیکات‌ها) را در نگهداشت عناصر تعیین می‌کند (Nannoni et al., 2011). در جدول ۸، مجموع غلظت فازهای استخراج شده و غلظت کل در نمونه‌های باطله ارائه شده است. برای بررسی قابلیت اطمینان نتایج، درصد بازیافت عناصر در طی مراحل استخراج ترتیبی محاسبه شد. نتایج به دست آمده نشان می‌دهند که مجموع فازهای اول تا پنجم، سازگاری خوبی با نتایج هضم کلی دارد و بازیافت‌ها رضایت‌بخش هستند (بین

(F4) حضور دارند. این امر احتمالاً ناشی از عدم تفکیک عناصر متصل به ماده آلی و سولفید در روش استخراج ترتیبی تسیر است (Anju and Banerjee, 2010). بنابراین با توجه به ماهیت باطله‌های فراوری، عناصر استخراج شده در مرحله چهارم فرایند استخراج ترتیبی تسیر و همکاران (Tessier et al., 1979) نشان‌دهنده حضور این عنصر در سولفیدها و نه در ماده آلی است.

حداقل ۸۲/۹ درصد برای عنصر آهن و حداکثر ۱۱۵/۹ درصد برای عنصر کادمیم). بنابراین، دقت نتایج به دست آمده قابل قبول است. شکل ۵-A و B گونه‌سازی عناصر مورد بررسی را در نمونه‌های باطله (خشک و تر) نشان می‌دهد. به طور کلی، در نمونه باطله خشک (قدیمی)، درصد بیشتری از عناصر با فاز اکسیدی همراه هستند. همچنین مقدار ماده آلی در نمونه‌های مورد بررسی کمتر از ۱ درصد است، با این وجود بخشی از عناصر (به‌ویژه مس، آرسنیک و نیکل) در فاز متصل به ماده آلی



شکل ۴. آنالیز خوشه‌ای نمونه‌های خاک و باطله معدن ایرانکوه بر اساس میانگین غلظت کل عناصر مورد بررسی

Fig. 4. The cluster analysis diagram of soil and tailing samples of the Irankuh mine on the basis of the total concentration of the studied elements

جدول ۸. غلظت کل، مجموع غلظت عناصر استخراج شده در فازهای مختلف استخراج ترتیبی (بر حسب mg/kg) و درصد بازیافت در نمونه‌های باطله فراوری معدن ایرانکوه

Table 8. The total concentration, sum of elements concentration in different fractions of sequential extraction analysis (mg/kg), and the recovery percent in tailing samples of the Irankuh Mine

Element		DT	WT	Element	DT	WT	
	sum	53.9	145.2	sum	6242	6676	
As	total	50.9	141.5	Mn	total	6062	7327
	recovery	105.9	102.8		recovery	103	91.1
	sum	7.3	29.8	sum	13.2	13.5	
Cd	total	6.3	29.5	Ni	total	11	12
	recovery	115.9	101		recovery	120	112.5
	sum	7.4	6.5	sum	2686	3001	
Cr	total	8	6	Pb	total	2889	2801
	recovery	92.5	108.3		recovery	93	107.1
	sum	53.3	95.3	sum	16.1	24	
Cu	total	52	96	Sb	total	15.6	23.2
	recovery	102.5	99.3		recovery	103.2	103.4
	sum	26820	29126	sum	3589	9745	
Fe	total	26349	35119	Zn	total	3986	9393
	recovery	101.8	82.9		recovery	90	103.7

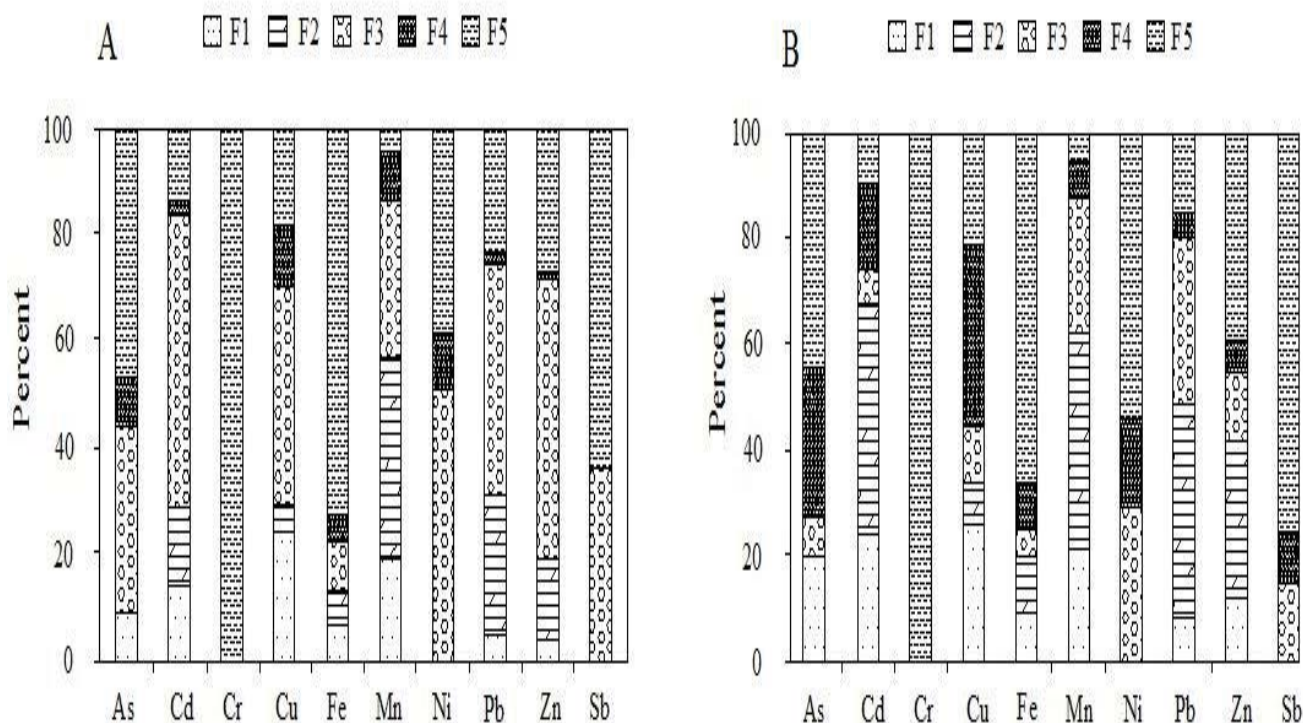
مناطق معدنی، آرسنیک معمولاً به شکل As^{3+} در کانی‌های سولفیدی (مانند پیریت و گالن) جای می‌گیرد؛ بنابراین، حضور آرسنیک در فاز F5 نشان‌دهنده رخداد As^{3+} به صورت جایگزینی ایزومورفی در کانی‌های پیریت، مارکازیت، آرسنوپیریت و گالن است (Kreidie et al., 2011; Favas et al., 2011). همراهی بیش از ۱۸ درصد آرسنیک کل با ماده آلی نیز نشان‌دهنده حضور این عنصر در فازهای سولفیدی است.

آرسنیک: آرسنیک به شکل زیر در فازهای مختلف نمونه‌های باطله حضور دارد:

F5 (45.85%) > F3 (20.29%) > F4 (18.68%) > F1 (15.16%)
 بنابراین، در نمونه‌های باطله آرسنیک اغلب با فاز باقی‌مانده همراه است. در روش استخراج ترتیبی مورد استفاده، فاز باقی‌مانده نشان‌دهنده سیلیکات‌ها و برخی مواد دیرگداز مثل سولفیدهای اولیه مقاوم است (Tessier et al., 1979). در

As^{5+} تبدیل می‌شود که خاصیت سمی کمتری دارد (Kreidie et al., 2011). بنابراین، در خاک‌های نواحی معدنی، آرسنیک اغلب با فازهای اکسیدی (به صورت As^{3+} و نیز As^{5+}) همراه است. درصد نسبتاً بالایی از عنصر آرسنیک به صورت فاز تبادل پذیر حضور دارد. این امر نشان‌دهنده توانایی باطله های فراوری در آلوده کردن خاک‌های کشاورزی مجاور می است (Forghani et al., 2015).

همراهی آرسنیک با فازهای اکسیدی، ناشی از تمایل ژئوشیمیایی این عنصر به اکسیدهای آهن و منگنز است. اصولاً در خاک‌های با pH بالاتر از ۷، اکسیدهای آهن و منگنز به عنوان جاذب‌های مهم عناصر بالقوه سمی به ویژه آرسنیک عمل می‌کنند (Kreidie et al., 2011; Anju and Banerjee, 2010). اکسیداسیون سولفیدها باعث رهاشدن As^{3+} ، سولفات و هیدروکسیدهای آهن می‌شود. سپس As^{3+} به



شکل ۵. A: گونه‌سازی عناصر بالقوه سمی در باطله خشک معدن ایرانکوه و B: گونه‌سازی عناصر بالقوه سمی در باطله تر معدن ایرانکوه. F2, F1, F3 و F4, F5 به ترتیب به فازهای تبادل پذیر، متصل به کربنات، متصل به اکسید، متصل به ماده آلی و فاز باقی مانده اشاره می‌کند.

Fig. 5. A: The speciation of potentially toxic elements in dry tailing sample of Irankuh Mine, and B: The speciation of potentially toxic elements in wet tailing sample of Irankuh Mine. F1, F2, F3, F4 and F5 refer to the exchangeable, carbonate bound, oxide bound, organic matter bound and residual fractions, respectively.

کربنات (۴۸/۴۳ درصد) در نمونه‌های باطله نشان‌دهنده تحرک بالقوه بسیار بالای کادمیم در باطله فراوری است. حضور مقادیر قابل توجه کادمیم به شکل تبادل پذیر، متأثر از pH قلیایی نمونه‌های باطله است؛ چرا که جذب سطحی کادمیم به شدت وابسته به pH است و با قلیایی شدن محیط به شدت افزایش

کادمیم: کادمیم به شکل زیر در فازهای مختلف نمونه‌های باطله حضور دارد:
 $F3 (29.91\%) = F2 (29.84\%) > F1 (18.59\%) > F5 (11.88\%) > F4 (9.75\%)$
 حضور بخش قابل توجهی از کادمیم تبادل پذیر و متصل به

فاز اول یافت می‌شود:

F3 (25.97%) > F1 (24.94%) > F4 (22.38%) > F5 (20.38%) > F2 (6.45%)

غلظت کل بالاتر این عنصر در باطله‌های فراوری (در مقایسه با نمونه‌های خاک) و حضور قابل توجه این عنصر در فازهای غیرباقی‌مانده (۷۹/۶۲ درصد) نشان‌دهنده منشأ عمدتاً انسان‌زاد مس است که احتمالاً ناشی از کاربرد ترکیب سولفات مس در مراحل فلوتاسیون است. همراهی مس با فازهای F4 و F5 احتمالاً مرتبط با حضور آن در ساختار کانی‌های سولفیدی اولیه به‌ویژه کالکوپیریت است. اکسیداسیون سولفیدها باعث خروج مس از ساختار سولفیدها و ته‌نشست این عنصر همراه با فازهای اکسیدی شده است. همراهی این عنصر با فاز کربنات باطله‌های فراوری بر حضور این عنصر در کانی‌های کربناتی مانند مالاکیت و آزوریت دلالت دارد.

سرب: در باطله‌های فراوری بخش قابل توجهی از سرب با فاز اکسیدی و کربناتی همراه است:

F3 (37.81%) > F2 (32.92%) > F5 (19.28%) > F1 (6.49%) > F4 (3.48%)

حضور درصد بالای سرب در فاز اکسیدی به این دلیل است که اساساً سرب با افزایش pH جذب هیدروکسیدهای آهن می‌شود. همچنین سرب با اکسیدها و هیدروکسیدهای آهن مانند هماتیت و گوتیت شکل‌های پایداری را تشکیل می‌دهد (Arias et al., 2008) و اکسیدهای آهن و منگنز در مقادیر $\text{pH} > 7$ عمل تثبیت سرب را انجام می‌دهند.

همراهی سرب با فاز کربناتی نیز ناشی از ویژگی‌های ژئوشیمیایی این عنصر و تشابه شعاع و بار یونی آن با عناصر قلیایی خاکی، به‌ویژه Sr, Ba, و Ca است. با توجه به کربناتی‌بودن سنگ میزبان و ژئوشیمی عنصر سرب، همراهی قابل ملاحظه این عنصر با فاز کربناتی، دور از انتظار نیست. از سوی دیگر، همراهی سرب با فاز کربناتی باطله‌ها را می‌توان به حضور کانی سروزیت (PbCO_3) نسبت داد. این کانی از هوازدگی کانی گالن حاصل می‌شود. برخی یافته‌ها نیز نشان‌دهنده همراهی سرب با فاز کربناتی در باطله‌های فراوری سرب و روی است (Anju and Banerjee, 2010). به‌طور کلی CaCO_3 یکی از جاذب‌های

می‌یابد. همچنین حضور این عنصر در فاز کربناتی، ناشی از تشابه شعاع یونی این عنصر با کلسیم و در نتیجه، جای‌گیری آن در ساختار کلسیت است (Ghayoraneh and Qishlaqi, 2017). همان‌گونه که پیش از این اشاره شد، به دلیل تفکیک نبودن ماده آلی و سولفید در روش استخراج ترتیبی تسیر و همکاران (Tessier et al., 1979)، همراهی عناصر با فاز F4 را می‌توان به حضور آنها در سولفیدها نسبت داد. کادمیم یکی از نشانگرهای ژئوشیمیایی کانه‌زایی سرب و روی است. بر این اساس می‌توان حضور کادمیم در جزء باقی‌مانده را نیز به حضور آن در کانی‌های سولفیدی (به‌ویژه اسفالریت و آرسنوپیریت) نسبت داد که در مراحل قبلی استخراج، از نمونه جدا نشده‌اند. حضور کادمیم در فاز اکسیدی نیز ناشی از رخداد فرایند اکسایش سولفیدها و ته‌نشست این عنصر همراه با فازهای اکسیدی است.

کروم: در نمونه‌های باطله فراوری، کروم تنها در فاز باقی‌مانده حضور دارد؛ زیرا کروم عنصری به‌شدت لیتوفیل است که در شکل سه ظرفیتی خود، جانشین Fe^{+3} و Al^{+3} موجود در ساختار کانی‌های سیلیکاتی می‌شود (Forghani et al., 2012). سایر بررسی‌ها نیز نشان داده‌اند که کروم اغلب در فاز باقی‌مانده حضور می‌یابد (Nannoni and Protano, 2016; Hu and Cheng, 2016). همراهی کروم با فاز باقی‌مانده نشان می‌دهد که در شرایط طبیعی، زیست‌دسترس‌پذیری کروم پایین است و تنها در شرایط بسیار اسیدی، این عنصر می‌تواند از فاز باقی‌مانده جدا و متحرک شود. نبود این عنصر در فازهای غیرباقی‌مانده و نیز غلظت کل پایین این عنصر (میانگین 7 mg/kg) در نمونه‌های باطله فراوری نشان می‌دهد که کروم از فرایند کانه‌زایی سولفیدی و یا مراحل فراوری و تغلیظ کانسنگ، منشأ نگرفته است و حضور آن اغلب مرتبط با کانی‌های سیلیکاتی به‌ویژه کانی‌های رسی است (Chen et al., 2005; Li et al., 2007).

مس: در نمونه‌های باطله فراوری، مس اغلب در فازهای غیرباقی‌مانده حضور دارد و تقریباً بیش از ۳۰ درصد آن در دو

نیکل در شرایط pH خنثی تا قلیایی، ترجیحاً با اکسیدهای آهن و منگنز همراه می‌شود (Taylor and Kesterton, 2002; Hang et al., 2009) که این امر به دلیل ویژگی زمین‌شیمیایی این عنصر و ویژگی سیدروفیلی آن است. جذب نیکل روی اکسیدهای آهن و منگنز بسیار وابسته به pH است؛ به عبارتی با افزایش pH، درصد همراهی نیکل با فاز کاهش‌پذیر به شدت افزایش می‌یابد (Forghani et al., 2012). بنابراین با توجه به pH خنثی تا قلیایی نمونه‌های مورد بررسی، حضور نیکل در این فاز قابل توجه است. نبود نیکل در دو فاز اول نمونه‌های باطله فراوری و نیز غلظت کل پایین آن (۱۱/۵ mg/kg)، نشان‌دهنده تحرک پایین و منشأ عمدتاً طبیعی این عنصر است.

آهن: در نمونه‌های مورد بررسی عنصر آهن اغلب با فاز باقی‌مانده و پس از آن با فاز اکسیدی همراه است:

F5 (69.92%) > F2 (8.58%) > F1 (7.82%) > F3 = F4 (6.83%)

سایر پژوهش‌ها، برای مثال پژوهش فاواس و همکاران (Favas et al., 2011) نشان داده است که در مناطق معدنی، بخش قابل توجهی از آهن با فاز باقی‌مانده استخراج می‌شود. این امر ناشی از وجود سولفیدهای اولیه مثل آرسنوپیریت، کالکوپیریت، پیروتیت و اسفالریت در نمونه‌های باطله است. پایین بودن درصد آهن موجود در فاز کربنات نمونه‌های خاک برخلاف درصد بالای کربنات خاک‌ها، احتمالاً مربوط به شرایط ردوکس (اکسایشی بودن نمونه‌ها) است؛ زیرا تشکیل کربنات‌های آهن در pH خنثی مستلزم شرایط کاهنده است (Karfali and Davies, 2004). با این حال همراهی بخشی از آهن با فاز کربنات در نمونه‌های مورد بررسی، ناشی از وجود کانی‌هایی مثل سیدریت و آنکریت به عنوان کانی‌های گانگ است.

منگنز: در نمونه‌های باطله فراوری عنصر منگنز اغلب با فازهای تبادل‌پذیر و کربناتی همراه است:

F2 (39.32%) > F3 (27.42%) > F1 (20.29%) > F4 (8.03%) > F5 (4.93%)

همراهی بخش عمده منگنز با فاز کربنات مربوط به زمین‌شناسی منطقه و کربناتی بودن سنگ میزبان کانسار است؛ زیرا غلظت این عنصر در سنگ‌های کربناتی بالاست (Caplat et al., 2005).

مهم سرب است که می‌تواند به صورت $\text{CaCO}_3\text{-PbCO}_3$ با این عنصر کمپلکس تشکیل دهد.

روی: در باطله‌های فراوری بخش قابل توجهی از عنصر روی در سه فاز اول حضور دارد:

F5 (33.43%) > F3 (32.63%) > F2 (22.59%) > F1 (7.7%) > F4 (3.48%)

رخداد بخش قابل توجهی از عنصر روی به شکل فاز باقی‌مانده ناشی از حضور این عنصر در برخی ساختارهای بلوری مانند کانی‌های رسی و یا سولفیدهای مقاومی است که در مراحل قبلی روش تسیر، استخراج نشده‌اند. همراهی روی با فاز کاهش‌پذیر (اکسیدها) به دلیل تمایل قوی روی به اکسیدهای آهنی است که پس از اکسایش سولفیدها ته‌نشین شده‌اند. اکسیدهای روی به سادگی به دیگر گونه‌ها (اغلب کربنات‌ها) تبدیل می‌شوند (Kabata-Pendias, 2011). بنابراین همراهی روی با فاز کربناتی را می‌توان به این تبدیل فازی، pH خنثی تا قلیایی و نیز درصد بالای کربنات نمونه‌های باطله نسبت داد؛ زیرا این شرایط (pH خنثی و درصد بالای برای ته‌نشینی فلز روی به صورت کربنات مؤثر است. با توجه به غلظت کل بالای روی در نمونه‌ها (۶۶۸۹/۵ mg/kg) و درصد بالای همراهی این عنصر با فازهای غیرباقی‌مانده (۶۶/۵۷ درصد)، زیست‌دسترسی پذیری این عنصر در باطله‌ها بسیار بالاست و می‌تواند به عنوان تهدید زیست‌محیطی در نظر گرفته شود.

نیکل: در باطله‌های فراوری نیکل اغلب با فازهای باقی‌مانده و اکسیدی همراه است و با دو فاز اول همراهی نشان نمی‌دهد:

F5 (46.35%) > F3 (39.81%) > F4 (13.82%)

سایر بررسی‌ها نیز همراهی نیکل با فازهای باقی‌مانده و اکسیدی خاک‌ها و باطله‌های معدنی مناطق کانه‌زایی سرب و روی را نشان داده‌اند (Anju and Banerjee, 2010). حضور نیکل در فاز باقی‌مانده نشان‌دهنده رخداد آن در سیلیکات‌ها و جانشینی ایزومورفی آن با Fe و Al یا به صورت میان‌بار در ایلیت و اسمکتیت است (Favas et al., 2011). Ni^{2+} در مقایسه با دیگر فلزات دو ظرفیتی رایج، دارای توانایی بالایی برای غنی‌شدگی در کانی‌های رسی است (Banerjee, 2003).

و کروم، تمامی عناصر مورد بررسی از نظر زیست‌محیطی تهدیدکننده به حساب می‌آیند و خطراتی را در ارتباط با آلودگی منابع آب و خاک‌های اطراف به وجود خواهند آورد. آنتیموان، کروم و نیکل در نمونه‌های باطله فراوری بسیار پایدار بوده و از نظر زیستی چندان در دسترس نیستند. در نمونه‌های باطله فراوری، غلظت کل دو عنصر نیکل و کروم پایین و غلظت کل عنصر آنتیموان بسیار بالاست؛ بنابراین، غلظت بالای عنصر آنتیموان در نمونه‌های باطله خطری را برای محیط‌زیست اطراف ایجاد نمی‌کند.

برای ارزیابی خطر زیست‌محیطی ناشی از آلودگی عناصر بالقوه سمی در محدوده مورد بررسی، می‌توان از کد ارزیابی خطر استفاده کرد. این کد با محاسبه نسبت فازهای F1+F2 که متحرک‌ترین و زیست دسترس پذیرترین فازهای خاک هستند، به دست می‌آید و بر حسب درصد بیان می‌شود (جدول ۹). رودریگز و همکاران (Rodriguez et al., 2009) رده‌بندی زیر را برای کد ارزیابی خطر ارائه داده‌اند:

اگر مجموع درصد فلز در فازهای کربنات و تبادل‌پذیر کمتر از ۱ باشد، بدون خطر، مقادیر بین ۱-۱۰ درصد خطر پایین، مقادیر بین ۱۱-۳۰ خطر متوسط، مقادیر بین ۳۱-۵۰ خطر بالا و مقادیر بالاتر از ۵۰ درصد نشان‌دهنده خطر بسیار بالا هستند. میانگین مجموع درصد دو فاز اول برای عناصر مورد بررسی در نمونه‌های باطله به صورت زیر تغییر می‌کند:

Mn (59.61) > Cd (48.44) > Pb (39.42) > Zn (30.29)
> Cu (31.4) > Fe (16.41) > As (15.16) > Ni, Cr, Sb
(0)

بنابراین بر مبنای RAC، منگنز دارای خطر بسیار بالا، کادمیم و سرب دارای خطر بالا و آهن، روی و آرسنیک دارای خطر متوسط هستند. به طور کلی خطر عناصر بالقوه سمی در باطله‌های تر بیشتر از باطله‌های خشک است که ناشی از حضور درصد بالاتری از عناصر در دو فاز اول (تبادل‌پذیر و کربنات) است. این امر اغلب ناشی از ماهیت آبدار نمونه‌های باطله فراوری تر است.

منگنز تا pH ۸/۵ به سادگی با ذرات کربناتی ته‌نشین می‌شود (Shen et al., 2007). دلیل دیگر حضور غلظت بالای منگنز در کربنات احتمالاً مربوط به ویژگی‌های شیمیایی این عنصر است؛ چرا که شعاع Mn^{2+} (۰/۹۱Å) مشابه شعاع Ca^{+2} (۱/۰۸Å) است (Forghani et al., 2012). با توجه به حضور منگنز تبادل‌پذیر در نمونه‌ها، باطله‌های فراوری می‌توانند در افزایش تحرک و زیست دسترس‌پذیری این عنصر در خاک‌های کشاورزی نقش داشته باشد.

آنتیموان: در نمونه باطله آنتیموان در فازهای باقی‌مانده، اکسیدی و آلی حضور دارد:

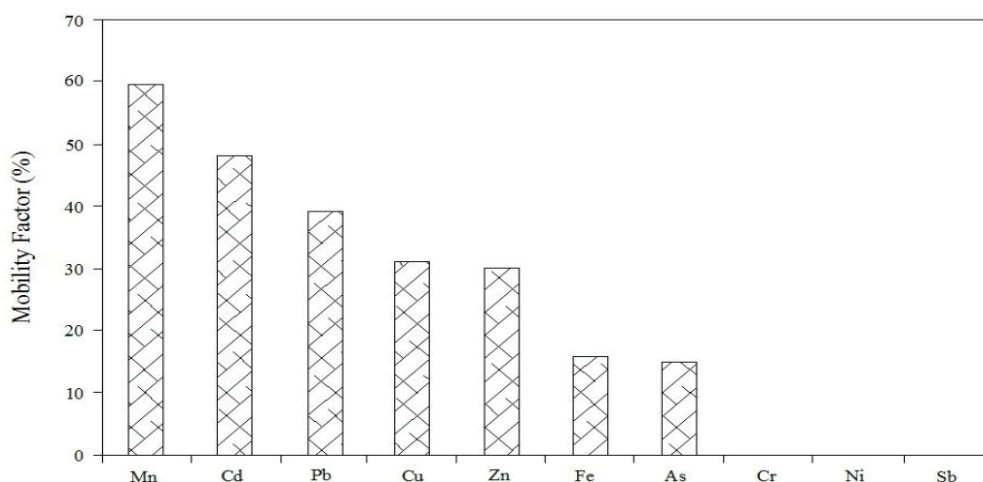
F5 (69.69%) > F3 (25.51%) > F2 (22.59%) > F1 (7.7%) > F4 (4.79%)

حضور آنتیموان در فازهای باقی‌مانده و آلی به دلیل رخداد این عنصر به صورت جایگزینی در ساختار کانی‌های سولفیدی مانند گالن (Anju and Banerjee, 2010) و حضور آن در فاز اکسیدی به دلیل افینیت ژئوشیمیایی این عنصر به اکسیدهاست. سایر بررسی‌ها نیز نشان دادند که معمولاً حدود ۵۰ درصد آنتیموان با ترکیبات Fe و Al همراه می‌شود. نبود آنتیموان به صورت فاز تبادل‌پذیر مربوط به شرایط pH نمونه‌هاست. گستره pH جذب سطحی آنتیموان بین مقادیر ۵ تا ۷ است. در مقادیر pH بالاتر از ۷، آنتیموان به سرعت واجذب می‌شود. به طور کلی رفتار ژئوشیمیایی آنتیموان بسیار شبیه به رفتار عنصر آرسنیک است (Kreidie et al., 2011).

ارزیابی تحرک و زیست دسترس‌پذیری عناصر در نمونه‌های باطله فراوری

ضریب تحرک و کد ارزیابی خطر عناصر

تحرک فلزات را می‌توان بر اساس درصد نسبی فازهایی که دارای اتصال ضعیف با اجزای خاک هستند (تبادل‌پذیر و کربناتی) ارزیابی کرد (Owor et al., 2006). در نمونه‌های باطله معدن ایرانکوه، ضریب تحرک عناصر مورد بررسی بین صفر درصد (برای آنتیموان، نیکل و کروم) تا حدود ۶۰ درصد (برای منگنز) متغیر است (شکل ۶). بنابراین به جز آنتیموان، نیکل



شکل ۶. ضریب تحرک عناصر مورد بررسی در نمونه‌های باطله فرآوری معدن ایرانکوه

Fig. 6. The mobility factor of the studied elements in the tailing samples of the Irankuh mine

جدول ۹. کد ارزیابی خطر عناصر مورد بررسی در نمونه‌های باطله فرآوری معدن ایرانکوه

Table 9. Risk assessment code of the studied elements in the tailing samples of the Irankuh Mine

	RAC									
	As	Cd	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn	
DT	9.5	28.8	0	28.7	13.2	56.4	0	30.5	19.2	
WT	20.9	68.1	0	34.1	19.6	62.9	0	48.3	41.4	

نتیجه‌گیری

آمار چندمتغیره نشان‌دهنده تفاوت بارز خاک‌های معدنی و کشاورزی در محدوده مورد بررسی است. همچنین، نمونه‌های باطله فرآوری نسبت به عناصر آلومینیم، کروم، آهن، کبالت، نیکل، اسکاندیم، استرانسیم، تیتانیم و زیرکونیم، بدون آلودگی قابل توجه و نسبت به سایر عناصر آلوده‌اند. به‌طور کلی، باطله‌های فرآوری توانایی رهاسازی عناصر سمی آرسنیک، کادمیم، مس، سرب، آنتیموان و روی به خاک‌های مجاور سدهای باطله فرآوری را دارند. نتایج استخراج ترتیبی نشان‌دهنده تحرک و زیست‌دسترس‌پذیری بسیار بالای عناصر منگنز، کادمیم، سرب، مس، روی در باطله‌های فرآوری است. تحرک آرسنیک و آهن در این نمونه‌ها کمتر از عناصر یادشده است و عناصر کروم و نیکل بدون تحرک هستند. با توجه به غلظت کل عناصر مورد بررسی در باطله‌های فرآوری و ضرایب تحرک

بررسی غلظت کل عناصر بالقوه سمی در خاک‌های معدنی و کشاورزی اطراف معدن ایرانکوه نشان می‌دهد که غلظت عناصر (به‌جز مس) در نمونه‌های خاک معدنی بالاتر از غلظت آنها در نمونه‌های خاک کشاورزی است که این امر با مصرف کود حیوانی یا سموم دفع آفات در منطقه مرتبط است. نمونه‌های خاک منطقه نسبت به عناصر آرسنیک، کادمیم، سرب، آنتیموان و روی در رده غنی‌شدگی بی‌نهایت بالا قرار می‌گیرند؛ در حالی که نسبت به عناصر آلومینیم، کبالت، کروم، مس، آهن، منگنز، نیکل، اسکاندیم و تیتانیم بدون غنی‌شدگی یا با غنی‌شدگی اندک هستند. باال بودن ضرایب غنی‌شدگی عناصر در خاک‌های کشاورزی متأثر از باطله‌های فرآوری نشان‌دهنده تأثیرپذیری احتمالی خاک‌ها از توده‌های باطله است. کاربرد

تمهیداتی مناسب برای دورریزی باطله‌های فراوری و همچنین پاک‌سازی خاک‌های آلوده با روش‌های مناسب، ضروری است.

قدردانی

نویسندگان مقاله از دانشگاه صنعتی شاهرود برای فراهم آوردن امکانات انجام این پژوهش، از نشریه زمین‌شناسی اقتصادی به‌خاطر تلاش برای چاپ نتایج آن و از داوران فرهیخته برای نکته‌سنجی، بیان نظرات ارزشمند و تلاش جهت بهبود کیفیت مقاله قدردانی می‌نمایند.

محاسبه‌شده، به‌جز نیکل و کروم، تمامی عناصر مورد بررسی، از نظر زیست‌محیطی تهدیدکننده به حساب می‌آیند و خطراتی را در ارتباط با آلودگی منابع آب و خاک‌های اطراف به وجود خواهند آورد؛ درحالی‌که کروم و نیکل در نمونه‌های باطله فراوری بسیار پایدار بوده و از نظر زیستی چندان در دسترس نیستند. با توجه به رخدادهای کانیه‌زایی سرب و روی و نیز فعالیت‌های معدن‌کاری و تولید حجم عظیم باطله در محدوده ایرانکوه و همچنین با توجه به مجاورت زمین‌های کشاورزی با توده‌های باطله فراوری، خاک‌های کشاورزی منطقه مستعد آلودگی به این عناصر بالقوه سمی هستند. بنابراین در نظر گرفتن

References

- Abraham, G.M.S. and Parker, R.J., 2008. Assesment of heavy metal enrichment factors and the contamination in marine sediments from Tamaki Esturary, Auckland, New Zeland. *Environmental Monitoring and Assessment*, 136(1-3): 227-238.
- Acosta, J.A., Faz, A., Martinez, S., Zornoza, R., Carmona, D.M. and Kabas, S., 2011. Multivariate statistical and GIS-based approach to evalute heavy metals behavior in mine sites for future reclamation. *Journal of Geochemical Exploration*, 109(1-3): 8-17.
- Amini, M., Khademi, H., Afyuni, M. and Abbaspour, K.C., 2005. Variability of available cadmium in relation to soil properties and landuse in an arid region in Central Iran. *Water, Air Soil and Pollution*, 162(1-4): 205-218.
- Anju, M. and Banerjee, D.K., 2010. Comparison of two sequential extraction procedures for heavy metal partitioning in mine tailings. *Chemosphere*, 78(11): 1393-1402.
- Arias, R., Barona, A., Berastegi, G.I., Aranguiz, I. and Elias, A., 2008. Assessment of metal contamination in dredged sediments using fractionation and Self-organizing Maps. *Journal of Hazardous Materials*, 151(1): 78-85.
- Banerjee, A.D.K., 2003. Heavy metal levels and solid phase speciation in street dusts of Delhi, India. *Environmental Pollution*, 123(1): 95-105.
- Boularbah, A., Schwartz, C., Bitton, G. and Morel, J.L., 2006. Heavy metal contamination from mining sites in South Morocco: 1. Use of a biotest to assess metal toxicity of tailings and soils. *Chemosphere*, 63(5): 802-810.
- Cachada, A., Dias, A.C., Pato, P., Mieiro, C., Rocha Santos, T., Pereira, M.E., Ferreira da Silva, E. and Duarte, A.C., 2013. Major inputs and mobility of potentially toxic elements contamination in urban areas. *Environmental Monitoring and Assessment*, 185(1): 279-294.
- Caplat, C., Texier, H., Barillier, D. and Lelievre, C., 2005. Heavy metals mobility in harbor contaminated sediments, the case of Port-en-bessin. *Marrine Pollution Bulletin*, 50(5): 504-511.
- Chabukdhara, M. and Nema, A.K., 2013. Heavy metals assessment in urban soil around industrial clusters in Ghaziabad, India: probabilistic health risk approach. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 87(1): 57-64.
- Chen, T.B., Zheng, Y.M., Lei, M., Huang, Z.C., Wu, H.T., Chen, H., Fan, K.K., Yu, K., Wu, X. and Tian, Q.Z., 2005. Assessment of heavy metal pollution in surface soils of urban parks in Beijing, China. *Chemosphere*, 60(4): 542-551.
- Christou, A., Theologides, Ch.P., Costa, C., Kalavrouziotis, I.K. and Varnavas, S.P., 2017.

- Assessment of toxic heavy metals concentrations in soils and wild and cultivated plants species in Limni abandoned copper mining site, Cyprus. *Journal of Geochemical Exploration*, 178(1): 16–22.
- Cui, Y. and Xin, D., 2011. Soil heavy metal and wheat phytotoxicity in the vicinity of an abandoned lead-zinc mine in Shangyu City, eastern China. *Environmental Earth Sciences*, 62(2): 257–264.
- Favas, P.J.C., Pratas, J., Gomez, M.E.P. and Cala, V., 2011. Selective chemical extraction of heavy metals in tailings and soils contaminated by mining activity. *Journal of Geochemical Exploration*, 111(3): 160–171.
- Fernández-Ondoño, E., Bacchetta, G., Lallena, A.M., Navarro, F.B., Ortiz, I. and Jiménez, M.N. 2017. Use of BCR sequential extraction procedures for soils and plant metal transfer predictions in contaminated mine tailings in Sardinia. *Journal of Geochemical Exploration*, 172(1): 133–141.
- Ferreira da Silva, E., Zhang, C., Serrano Pinto, L., Patinha, C. and Reis, P., 2004. Hazard assessment on arsenic and lead in soils of Castromil gold mining area, Portugal. *Applied Geochemistry*, 19(6): 887–898.
- Forghani, G., Mokhtari, A.R., Kazemi, Gh.A. and Davoodi Fard, M., 2015. Total concentration, speciation and mobility of potentially toxic elements in soils around a mining area in central Iran. *Chemie der Erde-Geochemistry*, 75(3): 323–334.
- Forghani, G., Moore, F. and Qishlaqi, A., 2012. The Concentration and Partitioning of Heavy Metals in Surface Sediments of the Maharlu Lake, SW Iran. *Soil and Sediment Contamination: An International Journal*, 21(7): 872–888.
- Ghazban, F., McNutt, R.H. and Schwarcz, H.P., 1994. Geological evidence on the genesis of carbonate-hosted Zn-Pb-Ba in Irankuh district, West Central Iran. *Economic Geology*, 89(6): 1262–1272.
- Ghayoraneh, M. and Qishlaqi, A., 2017. Concentration, distribution and speciation of toxic metals in soils along a transect around a Zn/Pb smelter in the northwest of Iran. *Journal of Geochemical Exploration*, 180(1): 1–14.
- Golia; E.E., Dimirkou, A. and Mitsios I.K., 2008. Levels of heavy metals pollution in different types of soil of central Greece. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 80(3): 206–210.
- Hang, X., Wang, H., Zhou, J., Du, C. and Chen, X., 2009. Characteristics and accumulation of heavy metals in sediments originated from an electroplating plant. *Journal of Hazardous Materials*, 163(2–3): 922–930.
- Hormozi Nejad, F., Rastmanesh, F. and Zarasvandi, A., 2016. Contamination assessment of heavy metals in the soils around Khouzestan Steel Company (KSC) (Ni, Mn, Pb, Fe, Zn, Cr). *Journal of Economic Geology*, 8(2): 415–429. (in Persian with English abstract)
- Hosseini-Dinani, H. and Aftabi, A., 2016. Vertical lithochemical halos and zoning vectors at goushfil Zn-Pb deposit, irankuh district, southwestern Isfahan, Iran: Implications for concealed ore exploration and genetic models. *Ore Geology Reviews*, 72(1): 1004–1021.
- Hu, Y. and Cheng, H., 2016. A method for apportionment of natural and anthropogenic contributions to heavy metal loadings in the surface soils across large-scale regions. *Environmental Pollution*, 214(1): 400–409.
- Jeffery, P.G. and Hutchinson, P., 1983. *Chemical Methods of Rock Analysis*. Pergamon, Oxford, 379 pp.
- Kabata-Pendias, A., 2011. *Trace Elements in Soils and Plants*. Chemical Rubber Company Press, BocaRaton, Florida, 413 pp.
- Kaiser, H.F., 1960. The application of electronic and computers to factor analysis. *Educational and Psychological Measurement*, 20(1): 141–151.
- Karfali, S.I. and Davies, B.E., 2004. Speciation of metals in sediment and water in a river underlain by limestone: rate of carbonate species for purification capacity of rivers. *Advances in Environmental Research*, 8(1–4): 599–612.
- Keskin, T., 2010. Nitrate and heavy metal pollutin resulting from agricultural activity: a case study from Eskipazar (Karaabuk, Turkey). *Environmental Earth Sciences*, 61(4): 703–721.
- Khorasanipour, M. and Aftabi, A., 2011. Environmental geochemistry of toxic heavy metals in soils around Sarcheshmeh porphyry copper mine smelter plant, Rafsanjan, Kerman,

- Iran. *Environmental Earth Sciences*, 62(3): 449–465.
- Kreidie, N., Armiento, G., Cibin, G., Cinque, G., Crovato, C., Nardi, E., Pacifico, R., Cremisini, C. and Mottana, A., 2011. An integrated geochemical and mineralogical approach for the evaluation of arsenic mobility in mining soils. *Journal of Soils and Sediments*, 11(1): 37–52.
- Li, X. and Feng, L., 2012. Geostatistical analyses and fractionation of heavy metals in urban soil from industrial district in Weinan, NW China. *Environmental Earth Sciences*, 67(7): 2129–2140.
- Li, J.X., Yang, X.E., He, Z.L., Jilani, G., Sun, C.Y. and Chen, S.M., 2007. Fractionation of lead in paddy soils and its bioavailability to rice plants. *Applied Geochemistry*, 19(3–4): 887–898.
- Lottermoser, B., 2011. *Mine Wastes: Characterization, Treatment and Environmental Impacts*. Springer, Berlin, 277 pp.
- Matong, J.M., Nyaba, L. and Nomngongo, Ph.N., 2016. Fractionation of trace elements in agricultural soils using ultrasound assisted sequential extraction prior to inductively coupled plasma mass spectrometric determination. *Chemosphere*, 154(1): 249–257.
- Mazurek, R., Kowalska, J., Siorek, M.Ga., Zadrozny, P., Jozefowska, A., Zaleski, T., Kepka, W., Tymczuk, M. and Orłowska, K., 2016. Assessment of heavy metals contamination in surface layers of Roztocze National Park forest soils (SE Poland) by indices of pollution. *Chemosphere*, 168(1): 839–850.
- Moore, F., Dehghani, Sh. and Keshavarzi, B., 2014. Trace element concentration in soils and plants in the vicinity of Miduk copper mine. *Journal of Economic Geology*, 6(2): 305–314.
- Nannoni, F. and Protano, G., 2016. Chemical and biological methods to evaluate the availability of heavy metals in soils of the Siena urban area (Italy). *Science of the Total Environment*, 568(1): 1–10.
- Nannoni, F., Protano, G. and Riccobono, F., 2011. Fractionation and geochemical mobility of heavy elements in soils of a mining area in northern Kosovo. *Geoderma*, 161(1-2): 63–73.
- Owor, M., Hartwig, T., Muwanga, A., Zachmann, D. and Pohl, W., 2006. Impact of tailings from the Kilembe copper mining district on lake George, Uganda. *Environmental Geology*, 51(6): 1065–1075.
- Qishlaqi, A., Moore, F. and Forghani, G., 2009. Characterization of metal pollution in soils under two landuse patterns in the Angouran region, NW Iran; a study based on multivariate data analysis. *Journal of Hazardous Materials*, 172(1): 374–384.
- Rastad, E., 1981. Geological, mineralogical, and ore facies investigations on the Lower Cretaceous stratabound Zn-Pb-(Ba-Cu) deposits of the IranKuh mountain range, Esfahan, west Central Iran. Ph.D. Thesis, Heidelberg University, Heidelberg, Germany, 334 pp.
- Shen, J., Liu, E., Zhu, Y., Hu, S. and Qu, W., 2007. Distribution and chemical fractionation of heavy metals in recent sediments from lake Taihu, China. *Hydrobiologia*, 581(1): 141–150.
- Sutherland, R.A., 2000. Bed sediment-associated trace metals in an urban stream, Oahu, Hawaii. *Environmental Geology*, 39(6): 611–627.
- Taylor, M.P. and Kesterton, R.G.H., 2002. Heavy metal contamination of an arid river environment: Grubon River, Namibia. *Geomorphology*, 42(3–4): 311–327.
- Taylor, S.R. and McLennan, S.M., 1985. *The Continental Crust: Its Composition and Evolution*. Blackwell Scientific Publication, Carlton, 312 pp.
- Tessier, A., Campbell, P.G.C. and Bisson, M., 1979. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analytical Chemistry*, 51(7): 844–851.
- Wang, L., Li, Y., Wang, H., Cui, X., Wang, X., Lu, A., Wang, X., Wang, Ch. and Gan, D., 2017. Weathering behavior and metal mobility of tailings under an extremely arid climate at Jinchuan Cu-Ni sulfide deposit, Western China. *Journal of Geochemical Exploration*, 173(1): 1–12.
- Xiao, R., Wang, Sh., Li, R., Wang, J.J. and Zhang, Z., 2017. Soil heavy metal contamination and health risks associated with artisanal gold mining in Tongguan, Shaanxi, China. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 141(2): 17–24.



Distribution of Potentially Toxic Elements in the Tailings, Mine and Agricultural Soils around the Irankuh Pb-Zn Mine, SW Esfahan

Mozhdeh Davoodifard¹, Giti Forghani Tehrani^{1*}, Hadi Ghorbani² and Habibollah Ghasemi³

1) Department of Environmental Geology and Hydrology, Faculty of Earth Sciences, Shahrood University of Technology, Shahrood, Iran

2) Water and Soil Department, Faculty of Agriculture, Shahrood University of Technology, Shahrood, Iran

3) Department Petrology and Economic Geology, Faculty of Earth Sciences, Shahrood University of Technology, Shahrood, Iran

Submitted: Jan. 28, 2017

Accepted: Sept. 4, 2017

Keywords: Potentially Toxic Elements, Soil, Pollution, Irankuh Mine, Esfahan

Introduction

Pollution of soils with potentially toxic elements (PTE_s) is one of the most important hazards threatening the health of natural ecosystems. In recent decades, the anthropogenic activities have led to the disruption of the geochemical and biochemical circles of these elements. Mining activities are one of the most important anthropogenic sources for PTE_s. The mine tailings are the most important pollution sources of surrounding soils and groundwater (Ferreira da Silva et al., 2004; Boularbah et al., 2006). Indeed, agricultural activities have a significant impact on the soil pollution with PTE_s (Keskin, 2010). Soil plays a vital role in human life. Thus, the monitoring and assessment of soils pollution is of great importance. The Irankuh Pb-Zn mine, located in the SW of Esfahan, is one of the most important mines of Iran. Mining and subsequent processing of ores in this region generates high volumes of mine wastes which are deposited near the mine site. On the other hand, agricultural activities in the Irankuh area are extensive and the mine's tailing ponds usually neighbor the farms. The present study aims to investigate the concentration, mobility and availability of PTE_s in the Irankuh mine tailings and to determine the source of these pollutants in the surrounding soils.

Material and Methods

After the preliminary field studies, 28 soil samples

including 8 mine- and 20 agricultural soils as well as two representative tailing samples were collected. One manure sample was also collected to identify the impact of agricultural activities on the concentration of PTE_s in the soils, if any. First, the soil samples were air-dried at room temperature. Then, the large fragments and plant residuals were removed from the samples and the remaining portion was passed through a 2 mm stainless steel sieve. The sieved samples were ground to about 0.074 mm using an agate mortar and pestle and finally stored in polyethylene bags prior to laboratory analysis. The total concentrations of elements were measured by ICP-OES instrument after digesting by strong acids. The five-stage method of Tessier et al. (1979) was employed for sequential extraction analysis. In order to assess the pollution of the soils and tailings, the enrichment factor was calculated. Having obtained the results of the analysis, descriptive and multivariate data analyses were conducted.

Results and discussion

The average concentration of Ag, As, Ba, Cd, Co, Mn, Pb, Sb and Zn in the mine soils are higher than the agricultural soils. The application of manure to the agricultural soils led to increase in Cu and Cr concentration of the soils; the high concentration of these two elements in the manure sample is indicative. The concentration of Ag, As,

*Corresponding authors Email: gforghani@gmail.com

Cd, Ba, Pb, Ni, Zn and Sb in both agricultural and mine soils are higher than the average world soil composition (Kabata-Pendias, 2011), pointing to the impact of anthropogenic activities on the PTEs concentrations in the soils. The tailing samples are highly encircled with respect to As, Cd, Cu, Sb, Mn, Pb and Zn. Enrichment factor values confirms pollution of soils with respect to Ag, As, Cd, Pb, Sb and Zn. Tailing samples are also extremely contaminated by these elements.

On the basis of the analysis of variance, there is a significant statistical difference between the element concentrations in mine and in agricultural soils. The cluster analysis indicates the impacts of mining activity on the PTEs concentrations in soils. On the basis of principal component analysis, the elements originate from three sources: 1- geogenic stable elements 2- anthropogenic elements and 3- the weathering products of carbonate units. Total concentrations of PTEs provide no information on their likely environmental impacts. The speciation studies through sequential extraction analysis could be used to determine the mobility and availability of PTEs. By employing sequential extraction procedure, it is possible to predict occurrence manner, mobility, solubility, bioavailability, toxicity and transport as well as the origin of PTEs (Favas et al., 2011). The results show that, on the average, 24.9, 20.3, 18.6, and 15.2 % of Cu, Mn, Cd and As, respectively, are present as exchangeable fraction. Therefore, the weathering of mine tailings may increase the bioavailability of these elements in agricultural soils and groundwater around the mining area. The mobility of arsenic and iron is lower than other studied elements. Chromium and nickel are not mobile.

Acknowledgement

This research has been funded by the Research Office of the Shahrood University of Technology.

References

- Boularbah, A., Schwartz, C., Bitton, G. and Morel, J.L., 2006. Heavy metal contamination from mining sites in South Morocco: 1. Use of a biotest to assess metal toxicity of tailings and soils. *Chemosphere*, 63(5): 802–810.
- Favas, P.J.C., Pratas, J., Gomez, M.E.P. and Cala, V., 2011. Selective chemical extraction of heavy metals in tailings and soils contaminated by mining activity. *Journal of Geochemical Exploration*, 111(3): 160–171.
- Ferreira da Silva, E., Zhang, C., Serrano Pinto, L., Patinha, C. and Reis, P., 2004. Hazard assessment on arsenic and lead in soils of Castromil gold mining area, Portugal. *Applied Geochemistry*, 19(6): 887–898.
- Kabata-Pendias, A., 2011. Trace Elements in Soils and Plants. Chemical Rubber Company Press, BocaRaton, Florida, 413 pp.
- Keskin, T., 2010. Nitrate and heavy metal pollutin resulting from agricultural activity: a case study from Eskipazar (Karaabuk, Turkey). *Environmental Earth Sciences*, 61(4): 703–721.
- Tessier, A., Campbell, P.G.C. and Bisson, M., 1979. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analytical Chemistry*, 51(7): 844–851.