بسم الله الرحمن الرحیم

دانشکده علوم زمین
پایان نامه کارشناسی ارشد زمین شناسی
گرایش زیست محیطی

ارزیابی آلودگی باطله‌های فرآوری معدن سرب و روی آهنگران، جنوب شرق همدان

نگارنده: ماهرخ قنبری مهذب

استاد راهنما

دکتر گیتی فرقانی تهرانی

استاد مشاور

دکتر افشین قشلاقی

پایان نامه جهت اخذ درجه‌ی کارشناسی ارشد

شهریور ۱۳۹۶

شماره: ۱۲۸۳۵
تاریخ: ۹۶/۸/۲

باسمه‌تعالی

دانشگاه صنعتی شاهرود

مدیریت تحصیلات تکمیلی

فرم شماره (۳) صورتجلسه نهایی دفاع از پایان نامه دوره کارشناسی ارشد

با نام و یاد خداوند متعال، ارزیابی جلسه دفاع از پایان نامه کارشناسی ارشد خانم **ماهرخ قنبری مهذب** با شماره دانشجویی **۹۳۱۳۷۲٤** رشته **زمین‌شناسی** گرایش **زیست محیطی** تحت عنوان ارزیابی آلودگی باطله های فرآوری معدن سرب و روی آهنگرن، جنوب شرق همدان که در تاریخ **۹٦/٦/۱۵** با حضور هیأت محترم داوران در دانشگاه صنعتی شاهرود برگزار گردید به شرح ذیل اعلام می گردد:

قبول (با امتیاز ۱۹ درجه عالی) ☒ **مردود** ☐

نوع تحقیق: نظری ☐ **عملی** ☒

عضو هیأت داوران	نام ونام خانوادگی	مرتبهٔ علمی	امضاء
۱ـ استاد راهنمای اول	دکتر گیتی فرقانی تهرانی	استادیار	
۲- استاد راهنمای دوم	-	-	
۳- استاد مشاور	دکتر افشین قشلاقی	استادیار	
۴- نماینده تحصیلات تکمیلی	دکتر مهدی رضایی کهخائی	استادیار	
۵- استاد ممتحن اول	دکتر غلامحسین کرمی	دانشیار	
۶ـ استاد ممتحن دوم	دکتر رحیم باقری	استادیار	

نام و نام خانوادگی رئیس دانشکده: دکتر پرویز امیدی

تاریخ و امضاء و مهر دانشکده: ۹۶/۷/۱۱

وزارت علوم، تحقیقات و فناوری — دانشکده علوم زمین

تبصره: در صورتی که کسی مردود شود حداکثر یکبار دیگر (در مدت مجاز تحصیل) می تواند از پایان نامه خود دفاع نماید (دفاع مجدد نباید زودتر از ۴ ماه برگزار شود).

تقدیم به:

خدای را بسی شاکرم که از روی کرم، پدر و مادری فداکار نصیبم ساخته تا در سایه درخت پربار وجودشان بیاسایم و از ریشه آن ها شاخ و برگ گیرم و از سایه وجودشان در راه کسب علم و دانش تلاش نمایم. والدینی که بودنشان تاج افتخاری است بر سرم و نامشان دلیلی است بر بودنم، چرا که این دو وجود، پس از پروردگار، مایه هستی ام بوده اند، دستم را گرفتند و راه رفتن را در وادی زندگی پر از فراز و نشیب به من آموختند.

این پایان نامه را ضمن تشکر و سپاس بیکران و در کمال افتخار و امتنان تقدیم می نمایم به:

- محضر ارزشمند پدر و مادر مهربانم به خاطر همه ی تلاش های محبت آمیزی که در دوران مختلف زندگی ام انجام داده اند و با مهربانی، چگونه زیستن را به من آموخته اند، که هرچه بکوشم قطره ای از دریای بی کران مهربانیشان را سپاس نتوانم گفت.

- به همسر عزیزم که در تمام طول تحصیل با شکیبایی هایش، همراه و همگام من بوده است.

- به آنان که نفس خیرشان و دعای روح پرورشان بدرقه ی راهم بود.

- الها به من کمک کن تا بتوانم ادای دین کنم و به خواسته ی آنان جامه ی عمل بپوشانم.

- پروردگارا حسن عاقبت، سلامت و سعادت را برای آنان مقدر نما.

سپاسگزاری

سپاس مخصوص خداوند مهربان که به انسان توانایی و دانایی بخشید تا به بندگانش شفقت ورزد، مهربانی کند و در حل مشکلاتشان یاری شان نماید.

سپاس ایزد منان که به من این فرصت را داد تا به این مرحله از علم رسیده و از هیچ محبتی دریغ نکرد و در تمام مراحل زندگیم مراقبت قلب بود.

بسی شایسته است از استاد راهنمای فرهیخته و فرزانه ام سرکار خانم دکتر گیتی فرقانی تهرانی که با کرامتی چون خورشید، سرزمین دل را روشنی بخشید و گلشن سرای علم و دانش را با راهنمایی های کارساز و سازنده بارور ساختند تقدیر و تشکر نمایم. همچنین از استاد گرانقدرم جناب آقای دکتر افشین قشلاقی که راهنمایی و مشاوره این پایان نامه را بر عهده داشتند تشکر و قدردانی می نمایم. از اساتید محترم جناب آقای دکتر غلامحسین کرمی و دکتر رحیم باقری که داوری این پایان نامه را بر عهده گرفتند، قدردانی می نمایم و همچنین از جناب آقای دکتر امیدی و دکتر جعفری نیز کمال تشکر را دارم. همچنین از همه اساتید و دوستان عزیزی که همراه و یاری رسان من در انجام این پژوهش بودند، صمیمانه قدردانی می کنم.

تعهدنامه

اینجانب **ماهرخ قنبری مهذب** دانشجوی دوره کارشناسی ارشد رشته **زمین‌شناسی زیست‌محیطی** دانشکده علوم زمین دانشگاه صنعتی شاهرود نویسنده پایان نامه **ارزیابی آلودگی باطله‌های فرآوری معدن سرب و روی آهنگران، جنوب شرق همدان** تحت راهنمائی **دکتر گیتی فرقانی تهرانی** متعهد می‌شوم:

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

تاریخ امضای دانشجو

مالکیت نتایج و حق نشر

- کلیه حقوق معنوی این اثر و محصولات آن (مقالات مستخرج، کتاب، برنامه‌های رایانه‌ای، نرم افزارها و تجهیزات ساخته شده است) متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می‌باشد. این مطلب باید به نحو مقتضی در تولیدات علمی مربوطه ذکر شود .
- استفاده از اطلاعات و نتایج موجود در پایان نامه بدون ذکر مرجع مجاز نمی‌باشد.

چکیده

معدن آهنگران یکی از مهم‌ترین معادن سرب و روی ایران است که در فاصله ۹۵ کیلومتری جنوب شرقی استان همدان واقع شده است. هدف از این پژوهش، ارزیابی غلظت عناصر بالقوه سمّی در باطله‌های فرآوری معدن آهنگران می‌باشد. به این منظور، تعداد ۱۴ نمونه از محدوده‌ی مورد مطالعه برداشت شد. ویژگی‌های فیزیکوشیمیایی نمونه‌ها شامل pH، مقدار کربنات کلسیم، بافت و CEC، با استفاده از روش-های استاندارد اندازه‌گیری شد. غلظت عناصر بالقوه سمّی با استفاده از دستگاه ICP-OES تعیین گردید. کانی شناسی نمونه‌ها با استفاده از دستگاه XRD مورد بررسی قرار گرفت. بر اساس نتایج بدست آمده، غلظت عناصر بالقوه سمّی سرب، روی، کادمیم، مس، نقره و آرسنیک در نمونه‌ها به ترتیب در محدوده‌ی بین ۱۲۲۰۲-۵۵۳۰، ۲۸۶۱۲-۳۰۰، ۵۱۵-۱/۱، ۲۲۹-۵۶، ۴۰/۵-۱۴/۵، ۱۲/۴-۸/۲ میلی‌گرم بر کیلوگرم قرار دارد. میانگین غلظت عناصر بالقوه سمّی مورد مطالعه، بالاتر از مقدار آن‌ها در ترکیب میانگین پوسته‌ای است. محاسبه‌ی ضریب زمین انباشت (I_{geo})، ضریب غنی شدگی (EF)، ضریب آلودگی (CF)، درجه آلودگی اصلاح شده (MC_d)، ضریب بار آلودگی (PLI)، شاخص آلودگی تجدید نظر شده (PI)، شاخص آلودگی یکپارچه نمرو (NIPI)، ضریب خطر (HQ) و همچنین شاخص خطرپذیری کل (HI) برای عناصر بالقوه سمّی نشان دهنده‌ی آلودگی شدید نمونه‌های مورد مطالعه به عناصر بالقوه سمّی است. تحلیل آماری داده‌ها بین عناصر بالقوه سمّی مؤید همبستگی بالای آهن، گوگرد، آنتیموان، مولیبدن، روی، نقره، مس و آرسنیک نشانگر حضور عناصر بالقوه سمّی در کانی‌های سولفیدی است. این نتیجه‌گیری با نتایج آنالیز XRD تأیید می‌شود. با توجه به غلظت بالای عناصر بالقوه سمّی در باطله‌های فرآوری معدن آهنگران، پاکسازی این مواد به منظور کاهش اثرات منفی آن‌ها بر روی محیط زیست ضروری است.

کلمات کلیدی: معدن آهنگران، باطله فرآوری، عناصر بالقوه سمّی، آلودگی

مقاله‌های برگرفته شده از پایان‌نامه:

۱- ارزیابی میزان آلودگی باطله فرآوری معدن آهنگران، هشتمین همایش ملی و نمایشگاه تخصصی مهندسی محیط زیست، دانشگاه تهران، ۱۳۹۵.

۲- پاکسازی خاک‌های آلوده به عناصر بالقوه سمی توسط ماده کلات ساز EDTA، هشتمین همایش ملی و نمایشگاه تخصصی مهندسی محیط زیست، دانشگاه تهران، ۱۳۹۵.

فهرست

عنوان **صفحه**

چکیده..... خ

مقاله‌های برگرفته شده از پایان‌نامه:..... د

فهرست شکل‌ها..... ط

فهرست جدول‌ها..... ع

فصل اول: کلیّات..... ۱

۱-۱- مقدمه و بیان مسأله..... ۲

۱-۲- موقعیت جغرافیایی منطقه‌ی مورد مطالعه..... ۳

۱-۳- زمین شناسی منطقه..... ۴

۱-۴- واحدهای زمین‌شناسی..... ۶

۱-۴-۱- واحد تریاس بالایی-ژوراسیک..... ۶

۱-۴-۲- واحدهای کرتاسه زیرین..... ۶

۱-۴-۲-۱- واحدهای کنگلومرا، ماسه سنگ و دولومیت ماسه‌ای..... ۶

۱-۴-۲-۲- واحد آهک پلیتی (ورقه‌ای)..... ۷

۱-۴-۲-۳- واحد آهک تودهای فاقد اوربیتولین..... ۷

۱-۴-۲-۴- واحد پادگانه آبرفتی و واریزه‌های سخت نشده..... ۷

۱-۴-۲-۵- واحد دایک آندزیتی..... ۷

۱-۵- آب و هوای منطقه ۸
۱-۶- ژئومورفولوژی منطقه ۸
۱-۷- پوشش گیاهی منطقه ۸
۱-۸- زمین‌شناسی اقتصادی منطقه ۹
۱-۹- فرآوری ماده معدنی ۹
۱-۱۰- نحوه‌ی تخلیه باطله‌ها و اثرات زیست محیطی احتمالی ۱۰
فصل دوم: مروری بر پژوهش‌های پیشین ۱۱
۲-۱- مقدمه ۱۲
۲-۲- آلودگی ۱۲
۲-۳- منابع آلودگی محیط زیست ۱۲
۲-۴- عناصر بالقوه سمّی ۱۳
۲-۴-۱- سرب ۱۴
۲-۴-۲- روی ۱۴
۲-۴-۳- کادمیم ۱۵
۲-۴-۴- نیکل ۱۵
۲-۴-۵- آرسنیک ۱۶
۲-۴-۶- مس ۱۶
۲-۴-۷- کروم ۱۷
۲-۵- اثرات زیست محیطی معدنکاری ۱۷

۲-۶- تولید باطله در مراحل مختلف معدنکاری ۱۸
۲-۷- اثر سدهای ذخیره‌ی باطله بر محیط زیست ۱۹
۲-۸- انواع روش‌های پاکسازی ۱۹
۲-۹- پاکسازی با EDTA ۲۰
۲-۱۰- تاثیر پارامترهای کیفی خاک بر رفتار عناصر بالقوه سمّی در خاک ۲۲
۲-۱۰-۱- pH ۲۲
۲-۱۰-۲- ماده آلی ۲۳
۲-۱۰-۳- کربنات ۲۴
۲-۱۰-۴- بافت خاک ۲۴
۲-۱۰-۵- ظرفیت تبادل کاتیونی ۲۵
۲-۱۱- مروری بر پژوهش‌های پیشین ۲۶
فصل سوم: روش انجام تحقیق ۳۳
۳-۱- مقدمه ۳۴
۳-۲- نمونه برداری ۳۴
۳-۳- آماده سازی نمونه‌ها ۳۵
۳-۴- اندازه‌گیری پارامترهای فیزیکی-شیمیایی نمونه‌ها ۳۶
۳-۴-۱- اندازه‌گیری pH نمونه‌ها ۳۶
۳-۴-۲- اندازه‌گیری درصد کربنات کلسیم نمونه‌ها ۳۷
۳-۴-۳- بررسی بافت نمونه‌ها ۳۸

۳-۴-۴- اندازه‌گیری ظرفیت تبادل کاتیونی (CEC) نمونه‌ها ۴۰
۳-۵- ارزیابی آلودگی فلزی نمونه‌های باطله ۴۰
۳-۵-۱- ضریب زمین انباشت (Geoaccumulation Index) ۴۱
۳-۵-۲- ضریب غنی‌شدگی(Enrichment factor) ۴۲
۳-۵-۳- ضریب آلودگی (Contamination factor) ۴۳
۳-۵-۴- ضریب بار آلودگی (Pollution Load Index) ۴۴
۳-۵-۵- درجه آلودگی اصلاح شده (modify Contamination Degree) ۴۴
۳-۵-۶- شاخص آلودگی تجدید نظر شده (Revised Pollution Index) ۴۵
۳-۵-۷- شاخص آلودگی یکپارچه نمرو (Nemerow Integrated Pollution Index) ۴۶
۳-۵-۸- ضریب خطر و شاخص خطرپذیری کل (Hazard Quotient and Hazard Index) ۴۶
۳-۵-۹- ارزیابی خطر بالقوه زیست محیطی (Potential Ecological Risk Assessment) ۴۸
۳-۶- تحلیل آماری داده‌ها ۴۹
۳-۶-۱- ضریب همبستگی ۴۹
۳-۶-۲- آنالیز خوشه‌ای ۵۰
۳-۷- ارزیابی پاکسازی نمونه‌ها با استفاده از محلول EDTA ۵۰
فصل چهارم: نتایج و بحث ۵۳
۴-۱- مقدمه ۵۴
۴-۲- بررسی پارامترهای فیزیکوشیمیایی نمونه‌ها ۵۴
۴-۲-۱- pH نمونه‌ها ۵۵

۴-۲-۲- درصد کربنات کلسیم نمونه‌ها ۵۷
۴-۲-۳- بافت نمونه‌ها ۵۸
۴-۲-۴- ظرفیت تبادل کاتیونی (CEC) نمونه‌ها ۵۹
۴-۳- آنالیز XRD نمونه‌ها ۶۱
۴-۴-آمار توصیفی داده‌های غلظت عناصر بالقوه سمّی ۶۲
۴-۵- ارزیابی کمی شدت آلودگی خاک به عناصر بالقوه سمّی ۶۷
۴-۶- شاخص‌های ژئوشیمیایی ۶۹
۴-۶-۱- ضریب زمین انباشت ۷۰
۴-۶-۲- ضریب غنی‌شدگی ۷۲
۴-۶-۳- ضریب آلودگی ۷۳
۴-۶-۴- ضریب آلودگی اصلاح شده ۷۵
۴-۶-۵- ضریب بار آلودگی (PLI) ۷۵
۴-۶-۶- شاخص آلودگی تجدید نظر شده ۷۶
۴-۶-۷- شاخص آلودگی یکپارچه نمرو ۷۷
۴-۶-۸- ضریب خطر و شاخص خطرپذیری کل ۷۸
۴-۷- ارزیابی خطر بالقوه زیست محیطی ۷۸
۴-۸- ماتریس همبستگی ۷۹
۴-۹- آنالیز خوشه‌ای ۸۲
۴-۱۰- بهینه‌سازی همزمان غلظت و زمان با استفاده از محلول EDTA ۸۳

فصل پنجم: نتیجه‌گیری و پیشنهادها ۸۷

۵-۱- مقدمه ۸۸

۵-۲- نتایج ۸۸

۵-۳- پیشنهادهایی برای مطالعات آینده ۹۲

فهرست منابع ۹۳

References ۹۴

فهرست شکل‌ها

عنوان **صفحه**

شکل۱-۱- راه‌های دسترسی به منطقه مورد مطالعه (برگرفته از اطلس راه‌های ایران، ۱۳۹۰) ۳

شکل ۱-۲- نقشه زمین‌شناسی منطقه آهنگران (برگرفته از نقشه ۱:۲۵۰۰۰۰ همدان) ۲

شکل ۲-۱- ساختار EDTA ۲۱

شکل ۳-۱- موقعیت نقاط نمونه برداری ۳۵

شکل۳-۲: اندازه‌گیری pH باطله‌های فرآوری در آزمایشگاه ۳۷

شکل ۳-۳- اندازه‌گیری درصد کربنات کلسیم باطله‌های فرآوری ۳۸

شکل ۳-۴- اندازه‌گیری بافت باطله‌های فرآوری ۳۹

شکل ۴-۱- مثلث رده بندی خاک و موقعیت نمونه‌های مورد مطالعه بر روی آن ۵۹

شکل ۴-۲- نمودار XRD نمونه شماره ۶ باطله‌ی فرآوری ۶۱

شکل ۴-۳- نمودار XRD نمونه شماره ۴ باطله‌ی فرآوری ۶۲

شکل ۴-۴- نمودارهای ستونی توزیع عناصر در نمونه‌های مورد مطالعه ۶۷

شکل ۴-۵-مقایسه میانگین غلظت عناصر در نمونه‌های مورد مطالعه با میانگین پوسته‌ای ۶۹

شکل ۴-۶- مقادیر شاخص زمین انباشت (I_{geo}) عناصر بالقوه سمّی نمونه‌های باطله فرآوری ۷۰

شکل ۴-۷- نمودار جعبه‌ای ضرایب زمین انباشت عناصر در نمونه‌های باطله‌ی فرآوری ۷۱

شکل ۴-۸- میانگین ضرایب غنی‌شدگی فلزات مورد مطالعه در باطله‌های فرآوری ۷۳

شکل ۴-۹- ضریب آلودگی باطله‌های فرآوری معدن آهنگران ۷۴

شکل ۴-۱۰- ضریب آلودگی اصلاح شده نمونه‌های باطله‌ی فرآوری ۷۵

شکل ۴-۱۱- ضریب بار آلودگی نمونه‌های باطله‌ی فرآوری ۷۶

شکل ۴-۱۲- دندوگرام حاصل از آنالیز خوشه‌ای در نمونه‌های باطله‌ی فرآوری ۸۳

شکل ۴-۱۳- میزان سرب و روی استخراج شده بر حسب (٪) از باطله‌ی فرآوری، توسط غلظت‌های مختلف محلول EDTA: الف) زمان ۱۵ دقیقه، ب) زمان ۳۰ دقیقه، ج) زمان ۶۰ دقیقه ۸۵

فهرست جدول‌ها

عنوان **صفحه**

جدول ۳-۱- موقعیت جغرافیایی نقاط نمونه برداری ۳۴

جدول ۳-۲- شدت آلودگی در نمونه‌های خاک بر اساس شاخص زمین انباشت..... ۴۱

جدول ۳-۳- رده بندی ساترلند بر مبنای مقادیر ضریب غنی‌شدگی..... ۴۲

جدول ۳-۴- ارزیابی آلودگی عناصر بالقوه سمّی بر اساس ضریب آلودگی..... ۴۳

جدول ۳-۵- رده بندی درجه آلودگی اصلاح شده (Abrahim and Parker, 2008)..... ۴۴

جدول ۳-۶- مقادیر Xa، Xc **و** Xp بر حسب kg/mg (Yu *et al*., 2004)..... ۴۵

جدول ۳-۷- رده بندی شاخص آلودگی یکپارچه نمرو ۴۶

جدول ۳-۸- مقادیر RfD بر حسب (mg/kg)..... ۴۸

جدول ۳-۹- رده بندی شاخص خطر بالقوه زیست محیطی ۴۸

جدول ۴-۱- مقادیر pH نمونه‌های باطله فرآوری ۵۶

جدول ۴-۲- رده بندی خاک‌ها بر اساس میزان pH..... ۵۶

جدول ۴-۳- کربنات کلسیم در نمونه‌های سد باطله ۵۷

جدول ۴-۴- بافت نمونه‌های باطله فرآوری ۵۸

جدول ۴-۵- رده بندی کیفی CEC خاک (Metson, 1956) ۶۰

جدول ۴-۶- مقادیر CEC در نمونه‌های انتخابی باطله‌های فرآوری ۶۰

جدول ۴-۷- نتایج حاصل از آنالیز XRD نمونه شماره ۶..... ۶۱

جدول ۴-۸- نتایج حاصل از آنالیز XRD نمونه شماره ۴..... ۶۲

جدول ۴-۹- آمار توصیفی غلظت عناصر بالقوه سمّی در نمونه‌های باطله فرآوری..... ۶۳

جدول ۴-۱۰- غلظت عناصر بالقوه سمّی در نمونه‌های باطله‌ی فرآوری معدن ۶۸

جدول ۴-۱۱- شدت آلودگی نمونه‌های باطله‌ی فرآوری بر اساس ضریب زمین انباشت..... ۷۱

جدول ۴-۱۲- آمار توصیفی ضرایب غنی‌شدگی فلزات در باطله‌های معدن ۷۲

جدول ۴-۱۳- ضریب آلودگی عناصر Pb، Zn، Cu، As، Cd و Ag نمونه‌های باطله ۷۴

جدول ۴-۱۴- شاخص آلودگی تجدید نظر شده (PI) عناصر نمونه‌های باطله فرآوری ۷۷

جدول ۴-۱۵- شاخص آلودگی یکپارچه (NIPI) برای عناصر بالقوه سمّی ۷۷

جدول ۴-۱۶- مقادیر خطر بالقوه زیست محیطی (PI) عناصر نمونه‌های باطله‌ی معدن ۷۹

جدول۴-۱۷: ماتریس همبستگی اسپیرمن عناصر مورد مطالعه نمونه های باطله‌ی فرآوری ... ۷۹

جدول ۴-۱۸- میزان استخراج سرب و روی بر حسب (٪) توسط غلظت متفاوت EDTA ۸۴

فصل اوّل

کلیّات

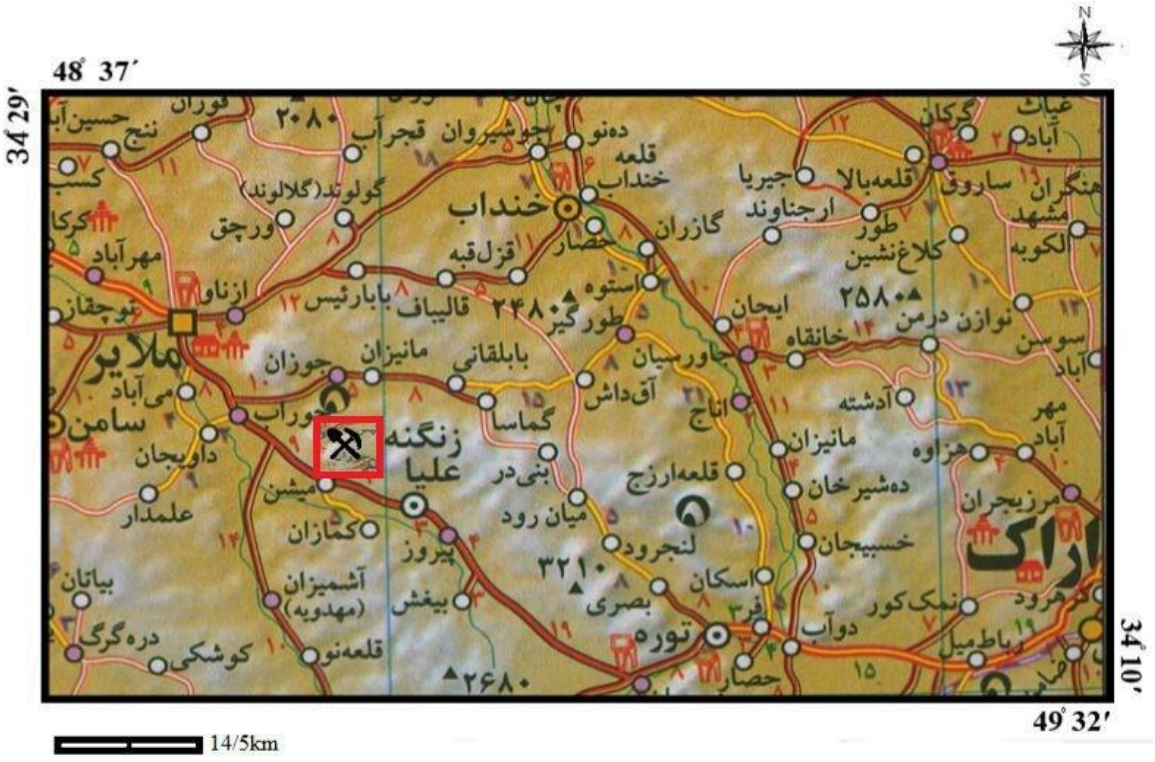
۱-۱- مقدمه و بیان مسأله

عناصر بالقوه سمّی به دلیل اثرات فیزیولوژیکی منفی بر موجودات زنده، حتی در غلظت‌های کم از مهم‌ترین آلاینده‌های محیط زیست به شمار می‌روند (Facchinelli *et al*., 2001). تمرکز عناصر بالقوه سمّی در خاک تحت تاثیر عوامل طبیعی (همچون ترکیب سنگ مادر و فعالیت آتشفشانی) و عوامل انسانزاد (همچون کاربرد کودهای آلی و شیمیایی در کشاورزی، استفاده از پساب‌های صنعتی و شهری در آبیاری و فعالیت معدنکاری) قرار دارد (Woitke *et al*., 2003). فعالیت‌های معدنکاری و فرآوری مواد معدنی مهمترین منابع ورود عناصر بالقوه سمّی به محیط زیست بوده و باعث آلودگی بخش‌های مختلف محیط زیست (شامل منابع آب، خاک، هوا و پوشش گیاهی) می‌شوند. همزمان با رشد جمعیت و پیشرفت صنایع، فعالیت‌های معدنی جهت استخراج فلزات نیز گسترش یافته و در نتیجه محیط پیرامون معادن، بیشتر تحت تاثیر آلاینده‌های فلزی قرار گرفته است. به طور کلی باطله‌های معدنی و زهاب‌های اسیدی حاوی غلظت‌های زیاد عناصر بالقوه سمّی هستند و تخلیه‌ی این مواد از از معادن بدون رعایت استانداردهای زیست محیطی، باعث آلودگی آب، خاک، هوا و محصولات زراعی در محیط-های پیرامون می‌شود و از این طریق آلاینده‌های فلزی وارد زنجیره غذایی انسان و دام می‌شوند. با توجه به موارد ذکر شده، مطالعه و بررسی اثرات زیست محیطی غلظت عناصر بالقوه سمّی در مناطق معدنی از اهمیت زیادی برخوردار است.

معدن آهنگران یکی از بزرگترین معادن سرب و روی کشور است که در ۲۳ کیلومتری شهرستان ملایر، استان همدان واقع شده است. باطله‌های حاصل از فرآوری ماده‌ی معدنی در معدن آهنگران، یکی از مهم‌ترین عواملی هستند که می‌توانند باعث ورود آلاینده‌های عنصری به خاک اطراف معدن شوند. با توجه به این‌که در معدن آهنگران، در اثر فعالیت‌های معدنکاری و عملیات فرآوری حجم زیادی از باطله‌های معدنی تولید می‌شود و همچنین با توجه به نزدیکی محل دپوی باطله‌ها به زمین‌های کشاورزی منطقه، ارزیابی آلودگی باطله‌های فرآوری این معدن اهمیت زیادی دارد.

۱-۲- موقعیت جغرافیایی منطقه‌ی مورد مطالعه

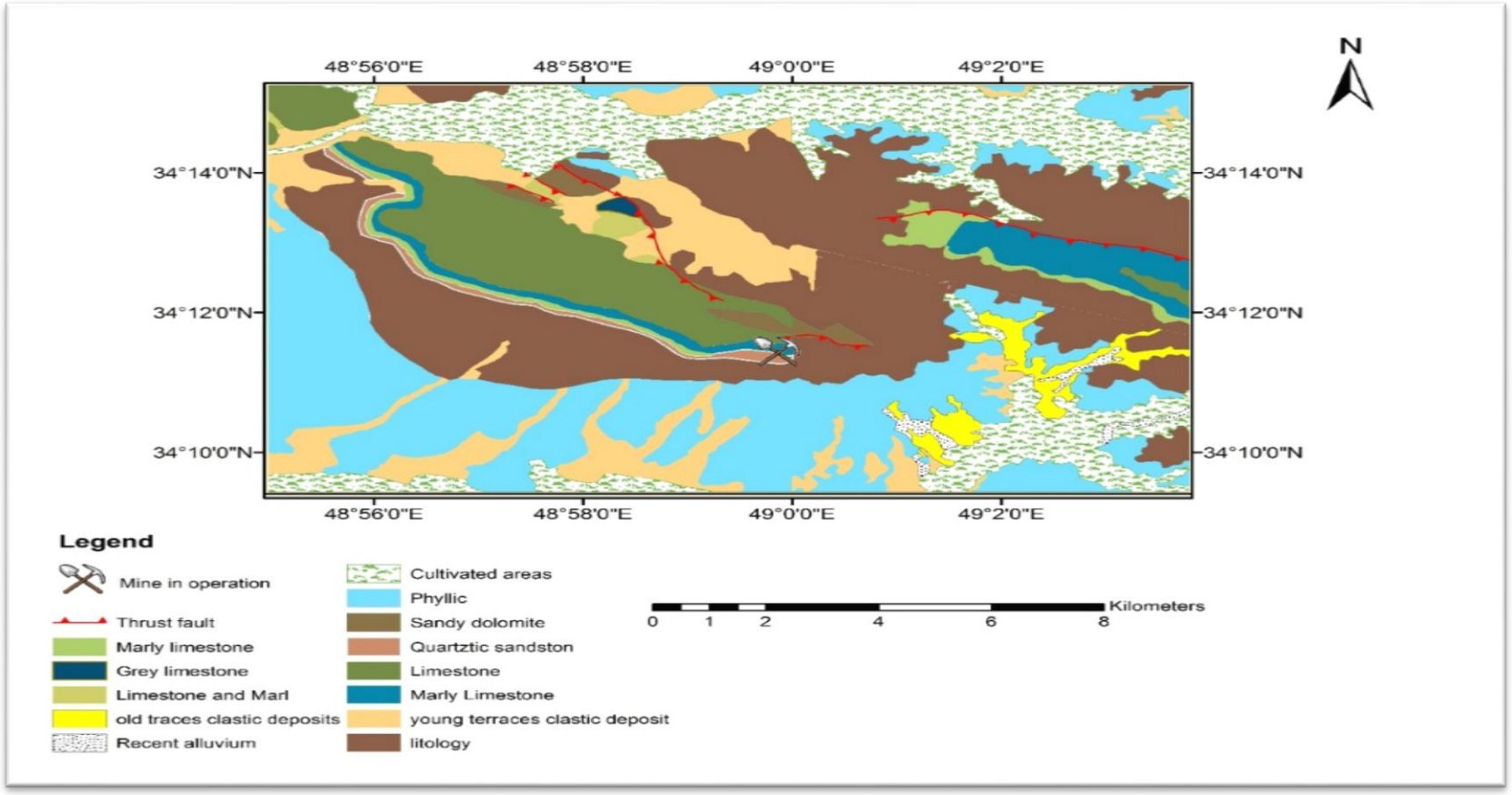
معدن آهنگران با مساحتی حدود ۲۹ کیلومتر مربع در غرب ایران و در فاصله ۹۵ کیلومتری جنوب شرقی استان همدان و ۲۳ کیلومتری شرق شهرستان ملایر ″۳ ´۵۸ °۴۸ طول شرقی و ″۴۹ ´۱۲ °۳۴ عرض شمالی قرار دارد. بلندترین نقطه در محدوده این معدن ۲۷۵۰ متر از سطح دریا و پست‌ترین نقطه در این ناحیه ۲۰۴۵ متر ارتفاع دارد. نزدیکترین روستا به معدن، روستای زنگنه می‌باشد که در فاصله‌ی ۲ کیلومتری آن واقع است. راه‌های دسترسی اصلی به این معدن از طریق جاده همدان – ملایر می‌باشد. این معدن توسط جاده ای آسفالته به طول ۲۷۰۰ متر به جاده اصلی ملایر - اراک متصل است (شکل ۱-۱). راه‌های دسترسی در داخل معدن برای ارتباط و حمل مواد معدنی به صورت خاکی بوده که با بلدوزر احداث شده است. ملایر نزدیک‌ترین و پرجمعیت‌ترین شهر به این معدن است که جمعیت آن حدود ۱۰۵/۰۰۰ نفر است.



شکل۱-۱- راه‌های دسترسی به منطقه مورد مطالعه (برگرفته از اطلس راه‌های ایران، ۱۳۹۰)

۱-۳- زمین شناسی منطقه

منطقه‌ی آهنگران از لحاظ تقسیم بندی زون‌های زمین‌شناسی ایران، در زون سنندج - سیرجان قرار می‌گیرد. زون سنندج - سرجان به صورت یک نوار طویل به موازات روراندگی زاگرس قرار دارد. در جنوب‌غربی پهنه سنندج سیرجان، زون زاگرس مرتفع و در شمال آن، پهنه‌ی ایران مرکزی واقع شده است. درازای زون سنندج – سیرجان حدود ۱۵۰۰ کیلومتر و پهنای آن ۱۵۰ تا ۲۵۰ کیلومتر است که از غرب دریاچه‌ی ارومیه آغاز می‌شود و در یک راستای شمال غرب- جنوب شرقی تا گسل میناب، در شمال بندرعباس ادامه می‌یابد. زون سنندج - سیرجان فعال‌ترین زون ساختمانی از نظر فعالیت ماگمایی و دگرگونی در ایران می‌باشد و از پهنه‌های ساختاری بسیار مهم ایران زمین بوده که ویژگی‌های خاصی (از لحاظ زمین‌شناسی، چینه شناسی، تکتونیک، دگرگونی، زمین ریخت‌شناسی) بر آن حکم فرماست. همچنین از دید زمین‌شناسی اقتصادی به ویژه از نظر وجود کانسارهای فلزی مانند سرب، روی، طلا، نقره و مس از غنی‌ترین پهنه‌های ساختاری ایران زمین به شمار می‌آید. به علاوه، این ناحیه جزء ایالت فلز زایی ملایر – اصفهان می‌باشد. محدوده‌ی مورد مطالعه در جنوب شرق ورقه زمین‌شناسی همدان به مقیاس ۱/۲۵۰۰۰۰ می‌باشد که توسط مجیدی و همکاران (۱۹۹۷) تهیه شده است (شکل ۱-۲).



شکل ۱-۲- نقشه زمین‌شناسی منطقه آهنگران (برگرفته از نقشه ۱:۲۵۰۰۰۰ همدان)

۱-۴- واحدهای زمین‌شناسی

واحدهای زمین‌شناسی معدن آهنگران به واحدهای مزوزوییک محدود می‌شود. در زیر به تقسیم‌بندی این واحدها پرداخته شده است:

۱-۴-۱- واحد تریاس بالایی-ژوراسیک

سنگ‌های این واحد معادل سازند شمشک در البرز و متشکل از میکاشیست‌هایی است که تحت تاثیر دگرگونی ناحیه‌ای درجه پایین قرار گرفته‌اند (Momenzadeh, 1976). در منطقه‌ی آهنگران رخساره-های دگرگونی شامل اسلیت، شیست، فیلیت و کوارتزیت و گاهی پاراگنیس حضور دارند (Hushmamdzadeh, 1972). این واحد توسط رسوبات کرتاسه زیرین با دگرشیبی فرسایشی پوشیده شده است.

۱-۴-۲- واحدهای کرتاسه زیرین

این واحدها به صورت دگرشیب روی میکاشیست‌های تریاس بالایی-ژوراسیک قرار دارد و به پیشروی دریای کرتاسه زیرین (پارمین) نسبت داده شده است (Seyed Emami *et al*., 2003)، که قابل تقسیم به مجموعه‌های زیر است:

۱-۴-۲-۱- واحدهای کنگلومرا، ماسه سنگ و دولومیت ماسه‌ای

این واحد به طور عمده از جنس ماسه سنگ با میان لایه‌های شیل است که در بالا به دولومیت سیلتی، دولومیت آهکی و در پایان آهک دولومیتی می‌رسد. این واحد از لحاظ کانه‌سازی، مهمترین واحد لیتواستراتیگرافی در معدن آهنگران می‌باشد. زمینه این سنگ از کوارتزهای تخریبی و یا چرت می‌باشد. علاوه بر کانی‌های فوق، اکسید آهن ثانویه، پیریت و گالن به مقدار فراوان در زمینه‌ی این سنگ دیده

می‌شود. از لحاظ کانی‌شناسی، این واحد در اصل یک لایه سولفید توده‌ای است که شامل کانی‌های مختلف سولفیدی نظیر پیریت، کالکوپیریت و گالن می‌باشد که به شدت تحت تاثیر فرایند اکسیداسیون قرار گرفته است و کانی‌های پیریت و کالکوپیریت آن دچار اکسیداسیون آبدار شده‌اند. گالن‌های این واحد نیز تحت تاثیر هوازدگی قرار گرفته‌اند و قسمت‌هایی از آن‌ها تبدیل به انگلزیت و سروزیت شده است.

۱-۴-۲-۲- واحد آهک پلیتی (ورقه‌ای)

این واحد از آهک‌های نازک لایه با میان لایه‌های شیل و مارن به رنگ خاکستری متمایل به زرد تشکیل شده است. فسیل‌های اوربیتولینا و رودسیت در این واحد گزارش شده است.

۱-۴-۲-۳- واحد آهک توده‌ای فاقد اوربیتولین

این واحد متشکل از آهک میکرایتی به رنگ خاکستری تیره بوده که با درز و شکستگی فراوان مشخص است.

۱-۴-۲-۴- واحد پادگانه آبرفتی و واریزه‌های سخت نشده

این واحد شامل رسوبات کواترنری و کنگلومرای سیمان نشده است.

۱-۴-۲-۵- واحد دایک آندزیتی

این دایک با ترکیب آندزیتی واحدهای کرتاسه را قطع کرده است و مرتبط با کانی‌سازی نیست.

۱-۵- آب و هوای منطقه

منطقه‌ی آهنگران ناحیه‌ای کوهستانی بوده که دارای زمستان‌های سرد، همراه با ریزش برف سنگین می‌باشد. هوا در تابستان نسبتاً معتدل بوده و به ندرت به ۳۵ درجه‌ی سانتی‌گراد می‌رسد. بطور کلی تغییرات درجه‌ی حرارت سالانه‌ی منطقه آهنگران بین ۵- تا ۳۵+ درجه‌ی سانتی‌گراد است و میزان بارندگی در این ناحیه معمولاً بیش از ۳۰۰ میلی‌متر در سال است که بیشترین آن مربوط به فصل زمستان بوده که به صورت ریزش برف می‌باشد. رودخانه‌ی کمازان تنها رودخانه‌ی دائمی در این منطقه می‌باشد (گزارش سالانه سازمان هواشناسی ایران، ۱۳۹۴).

۱-۶- ژئومورفولوژی منطقه

معدن آهنگران در منطقه‌ی کوهستانی محور ملایر – همدان – شازند قرار دارد که با عنوان پهنه‌ی ملایر – همدان، ژئومورفولوژی ویژه‌ای بر آن حاکم است. شرایط ویژه‌ی اقلیمی این منطقه سبب شده است که ریخت‌ها تحت تأثیر فرسایش‌های نوع هوازدگی شیمیایی و مکانیکی قرار گیرند به نحوی که قطعات بزرگ و کوچکی که از صخره‌های آهکی جدا شده، در پای دامنه فرو افتاده و نهشته‌های نوع تالوس را تشکیل داده‌اند. این فرسایش بر نهشته‌های زمان ژوراسیک نیز اثر نموده و به صورت قشر نازکی از مواد فرسوده که حاصل تجزیه و تخریب سازندهاست بر جای مانده است. نهشته‌هایی که حاصل فرسایش سیلاب‌ها هستند به صورت رسوبات نرم در مخروط افکنه‌ها و آبراهه‌ها انباشته شده‌اند (گزارش سازمان حفاظت محیط زیست استان همدان، ۱۳۹۰).

۱-۷- پوشش گیاهی منطقه

با توجه به تغییرات زیاد ژئومورفولوژی، تغییرات قابل توجهی در پوشش گیاهی منطقه دیده می‌شود. شرایط مناسب اقلیمی باعث رونق کشاورزی و دامداری در این منطقه گردیده است. میزان اراضی منابع

طبیعی در شهرستان ملایر ۱۷۰۰۰۰ هکتار است (گزارش اداره‌ی منابع طبیعی استان همدان، ۱۳۸۹). محصولات عمده این ناحیه گندم، جو، چغندر، کشمش و حبوبات می‌باشد. درختچه‌های مهم منطقه، شامل گونه‌های زالزالک، انجیر، بنه، سماق، زرشک و بادام کوهی می‌باشد. علاوه بر این حدود ۲۶۶ گونه‌ی گیاهی نیز در منطقه‌ی حفاظت شده لشکر در، شناسایی شده‌اند.

۱-۸- زمین‌شناسی اقتصادی منطقه

سنگ معدن آهنگران به طور عمده شامل کانی‌های هماتیت، لیمونیت، گالن و سیدریت می‌باشد. سنگ میزبان این ذخیره، آهکی، کوارتزیتی و ماسه سنگی می‌باشد. ذخیره‌ی معدن آهنگران ۱ میلیون تن کانسنگ آهن، و ۲۴۵۸۰۰ تن کانسنگ سرب و روی می‌باشد. عیار آهن ۳۵ درصد، سرب ۶-۱۳ درصد، روی ۲۵-۳۵ درصد و نقره ۲۰۰ گرم در تن است. سالانه حدود ۴۰۰۰۰ تن سنگ آهن و ۲۰۰۰ تن سنگ سرب و روی استخراج می‌شود. روش استخراج در این معدن به روش روباز و پلکانی است.

۱-۹- فرآوری ماده معدنی

در کارخانه‌ی فرآوری معدن آهنگران، کانسنگ در مرحله‌ی اول خرایش، در سنگ شکن فکی خرد می‌شود. در دومین مرحله‌ی خردایش، مواد معدنی توسط سنگ شکن مخروطی خرد شده و وارد آسیا می‌شود. در مرحله‌ی آسیا، مواد عبور کرده از سرند دو طبقه‌ی لرزان تر، پس از خردایش در آسیای گلوله‌ای، وارد هیدروسیکلون می‌شود. پس از طبقه‌بندی، سرریز هیدروسیکلون وارد مرحله‌ی فلوتاسیون می‌شود. مرحله‌ی فلوتاسیون شامل سلول‌های رافر ۱ و۲ و سلول‌های کلینز ۱ و ۲ می‌باشد. مواد شیمیایی مورد مصرف در مدار فلوتاسیون کارخانه آهنگران شامل آهک به عنوان تنظیم کننده pH، سولفور سدیم به عنوان فعال کننده سروزیت، اتیل اگزانتات پتاسیم به عنوان کلکتور کانی سرب و MIBC و روغن

کاج به عنوان کف ساز می‌باشد. در این مرحله کنسانتره کربنات سرب با ۵۵ درصد سرب و کنسانتره کربنات روی با ۳۸-۴۰ درصد روی تولید می‌شود (دهقانی و همکاران، ۱۳۹۳).

۱-۱۰- نحوه‌ی تخلیه باطله‌ها و اثرات زیست محیطی احتمالی

باطله‌های مدار فلوتاسیون در چند سد باطله در اطراف معدن انباشته شده‌اند. سدهای باطله‌ی آهنگران به شکل دره‌ای چندگانه و با خاکریزهای شنی و خاکی می‌باشند. منطقه‌ای پیرامون کارخانه‌ی آهنگران، موسوم به لشکرگاه می‌باشد که در سال‌های اخیر، جزء مناطق حفاظت شده از لحاظ حیات وحش است.

فصل دوّم

مروری بر پژوهش‌های پیشین

۲-۱- مقدمه

آلودگی بخش‌های مختلف محیط زیست به عناصر بالقوه سمّی (PTEs) یکی از مهم‌ترین معضلات زیست محیطی به شمار می‌رود. افزایش روزافزون جمعیت در قرن بیست‌و یکم، صنعتی شدن جوامع، و کارخانه-ها و مناطق صنعتی و افزایش بهره‌برداری از معادن منجر به آلودگی خاک، آب و هوا، توسط عناصر بالقوه سمّی شده است. این عناصر به دلیل مقاومت و ماندگاری بالا و عدم تجزیه بیولوژیکی، فیزیکی یا شیمیایی به راحتی در محیط تجمع پیدا کرده و به سطوح سمّی می‌رسند. با توجه به اهمیت آلودگی محیط زیست به عناصر بالقوه سمّی، شناخت منابع آلودگی و بررسی کارایی روش‌های مختلف برای پاکسازی (Remediation) این منابع، اهمیت بسیار زیادی دارد (Irene and Yang, 1997). در این فصل ابتدا مروری بر تعاریف آلودگی، عوامل آلودگی محیط زیست، عناصر بالقوه سمّی، اثرات زیست محیطی معدنکاری و در پایان به مطالعات و تحقیقات انجام گرفته با موضوع مشابه در برخی نقاط جهان و ایران پرداخته می‌شود.

۲-۲- آلودگی

هر گونه ماده شیمیایی یا بیولوژیکی که غلظت آن بیش از زمینه طبیعی بوده و باعث تغییر در کیفیت فیزیکی و شیمیایی خاک، آب و یا هوا گردد را آلودگی می‌نامند. در این میان عناصر بالقوه سمّی به علت سمناکی، پایداری و ماندگاری بالا از اهمیت ویژه‌ای برخوردار هستند (Kabata-Pendias, 2007).

۲-۳- منابع آلودگی محیط زیست

عناصر بالقوه سمّی می‌توانند به صورت طبیعی (زمین‌زاد) و همچنین در اثر فعالیت‌های انسان، وارد محیط زیست شوند. میزان ورود این فلزات توسط انسان بسیار بیشتر از فرآیندهای طبیعی می‌باشد.

منابع طبیعی عناصر بالقوه سمّی عمدتاً شامل هوازدگی سنگ‌های آتشفشانی، رسوبی، دگرگونی و فعالیت‌های آتشفشانی می‌باشد. منابع غیر طبیعی عناصر بالقوه سمّی شامل فعالیت‌های معدنکاری، کشاورزی و فعالیت‌های صنعتی است (Bradl, 2005).

۲-۴- عناصر بالقوه سمّی

اصطلاح "عناصر بالقوه سمّی" به گروهی از فلزت و شبه فلزات با چگالی بین ۳/۵ تا ۷، وزن اتمی ۲۳ تا ۴۰ و عدد اتمی ۲۰ تا ۹۲ به استثنای فلزات قلیایی و فلزات قلیایی خاکی اطلاق می‌شود. این فلزات بر خلاف سایر آلاینده‌ها غیر قابل تجزیه هستند و می‌توانند در محیط تجمع یابند. این فلزات ترکیبات طبیعی از پوسته زمین هستند (Sharifuzzaman *et al.*, 2016). از دیدگاه بیولوژیکی آن‌ها را می‌توان به دو گروه تقسیم کرد: گروه اول ریز مغزی‌های مورد نیاز و ضروری برای عملکرد فیزیولوژیکی سلول‌ها در جانداران (مانند آهن، کروم ۳ ظرفیتی، کبالت، مس، منگنز، مولیبدن و روی) و گروه دیگر شامل عناصری است که باعث ایجاد اثرات منفی بر روی سلامتی موجودات زنده و محیط زیست می‌شوند (مانند جیوه، کادمیم، سرب، کروم و آرسنیک). عناصر بالقوه سمّی از جمله آلاینده‌های مهم زیست-محیطی هستند. از آنجا که این فلزات به راحتی توسط فرآیندهای فیزیکی یا شیمیایی قابلیت اکسید شدن، تخریب، حذف یا تبدیل به اجزای با سمیت کمتر را ندارند باعث بروز مشکلات جدی در محیط زیست می‌شوند. در واقع این فلزات به دلیل ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی خاص همچون سمیت، عدم تجزیه پذیری و تجمع زیستی باعث ایجاد تخریب اکوسیستم طبیعی و تهدید جدی برای سلامت انسان می‌شوند (Sharifuzzaman *et al.*, 2016). در ادامه به توصیف برخی از این عناصر پرداخته می‌شود.

۲-۴-۱- سرب

غلظت سرب (Pb) در خاک‌های طبیعی از ۱۵ تا ۳۰ میکروگرم بر لیتر تغییر می‌کند. سرب فلزی سمّی با خاصیت تجمعی در بدن است. مهمترین ترکیبات معدنی آن در پوسته زمین گالن، آنگلزیت و سروزیت می‌باشد (Kabata-Pendias, 2011). احتراق بنزین‌های سرب‌دار، کوره‌های ذوب کانسنگ‌های فلزی و کارخانه‌های باطری‌سازی و احتراق زغال‌سنگ مهمترین منابع انسان‌زاد این عنصر در طبیعت هستند. این عنصر از طریق دستگاه تنفسی وارد سیستم گردش خون شده و به تدریج به همراه کلسیم و استرانسیم در استخوان‌ها انباشته می‌شود. همچنین سرب از سنتز هموگلوبین در سلول‌ها جلوگیری می‌کند. مسمومیت مزمن با عنصر سرب، عوارضی چون کم خونی و ناراحتی‌های گوارشی، سردرد، کاهش وزن، خستگی مفرط، دردهای عضلانی و کاهش ضریب هوشی و یا ایجاد بیماری التهاب مغز را به همراه دارد (Adriano, 2001).

۲-۴-۲- روی

متوسط غلظت (Zn) در خاک‌های غیر آلوده ۶۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم است (Kabata-Pendias, 2011). مهم‌ترین کانی‌های روی شامل اسفالریت، ورتزیت، اسمیت‌زونیت، ویلمنیت و زینکیت است. احتراق سوخت‌های فسیلی، ذوب فلزات غیر آهنی و دفن پسماندهای شهری مهمترین منابع انسان‌زاد عنصر روی در طبیعت به حساب می‌آید. روی در غلظت‌های پایین یک عنصر ضروری برای گیاهان و حیوانات می‌باشد. اما در غلظت‌های بالا این عنصر می‌تواند باعث جلوگیری از جذب عناصر مغذی دیگری چون آهن و مس شود و بر غلظت کلسترول خون نیز اثر منفی داشته باشد. همچنین این عنصر می‌تواند بر عملکرد سیستم تنفسی و گیرنده‌های عصبی بینی اثر بگذارد (ATSDR, 2007).

۲-۴-۳- کادمیم

غلظت کادمیم (Cd) درخاک‌های غیر آلوده بین ۰/۱ تا ۱/۵ میلی‌گرم بر گرم متغیر است (Kabata-Pendias, 2011). کادمیم غالباً همراه با ترکیبات روی دیده می‌شود. بیش از ۶۰ درصد کل کادمیم وارد شده به اتمسفر از طریق ذوب و استخراج معدن است (Adriano, 2001). جذب بیش از حد کادمیم در بدن انسان باعث بروز علائمی چون تهوع، مشکلات تنفسی، کم‌خونی، بیهوشی و انقباض عضلانی می‌شود. عوارض مزمن در معرض قرارگیری کادمیم نیز شامل بیماری‌های کلیوی، از دست دادن حس بویایی و بیماری‌های قلبی-عروقی، تشنج و بیماری‌های اسکلتی از جمله نرمی استخوان می‌باشد.

۲-۴-۴- نیکل

غلظت نیکل (Ni) در خاک‌های غیر آلوده، از کمتر از ۰/۲ تا حداکثر ۴۵۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم در خاک‌های رسی و آهکی تغییر می‌کند (Kabata-Pendias, 2011). کانی سولفید نیکل (پنتلاندیت) فراوان‌ترین کانی این عنصر در طبیعت است. احتراق زغال سنگ و نفت، نیروگاه‌های گرمایی، کارخانه-های فولادسازی و آب‌کاری و کارخانه‌های تولید سیمان مهمترین منابع انسان‌زاد نیکل در محیط به شمار می‌آیند. برخی ترکیبات نیکل مانند نیکل کربونیل در غلظت‌های بسیار بالا سمّی هستند. عوارض حاد جذب نیکل کربونیل شامل: سردرد، ضعف، تهوع، بی‌خوابی، ذات‌الریه، خون‌ریزی و ادم است. برخی عوارض دیگر چون سینوزیت، از بین رفتن مخاط بینی، آسم و اگزما نیز ممکن است در طولانی مدت بروز نماید. در گیاهان این عنصر نیز به عنوان یک عنصر ضروری عمل می‌کند، اما غلظت بالای این عنصر در گیاهان باعث زردی برگ گیاهان و کاهش میزان تولید می‌شود.

۲-۴-۵- آرسنیک

غلظت آرسنیک (As) در خاک‌های طبیعی از ۱ تا ۴۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم متغیر است (Kabata-Pendias, 2011). آرسنیک در بیش از ۲۰۰ ترکیب معدنی وجود دارد که مهمترین آن‌ها کانی آرسنوپیریت است. فعالیت‌های آتشفشانی مهمترین منبع طبیعی آرسنیک به حساب می‌آید، اما منابع انسان‌زاد این عنصر متنوع بوده و شامل معدنکاری، ذوب فلزات غیر آهنی، احتراق سوخت‌های فسیلی و آفت‌کش‌های حاوی آرسنیک (Adriano, 2001) است. آرسنیک عنصری بالقوه سمّی است و تا کنون هیچ گونه نقش زیست‌شناختی مفیدی برای این عنصر تشخیص داده نشده است. به طور کلی ترکیبات غیر آلی آرسنیک سمّی‌تر از ترکیبات آلی آن بوده و آرسنیک ۳ ظرفیتی نیز سمّی‌تر از آرسنیک ۵ ظرفیتی می‌باشد. جذب آرسنیک بیشتر از راه مصرف آب آشامیدنی آلوده صورت می‌گیرد. در معرض آرسنیک بودن برای مدت طولانی باعث سرطان پوست، ریه و مثانه در انسان خواهد شد. از جمله اثرات حاد قرار گرفتن در معرض آرسنیک، اختلال شدید در عملکرد سیستم‌های عصبی و گوارش و در نهایت مرگ می‌باشد (ATSDR, 2007).

۲-۴-۶- مس

میانگین غلظت مس (Cu) در خاک‌های غیر آلوده جهان حدود ۳۰ میلی‌گرم در کیلوگرم است (Kabata-Pendias, 2011). مس در غلظت‌های پایین برای اکثر موجودات زنده و انسان یک عنصر ضروری به حساب می‌آید، با این حال این عنصر در غلظت‌های بالا باعث ایجاد مسمومیت می‌شود. عوارضی چون دردهای شکمی، سردرد، سرگیجه، تهوع و اسهال، تپش قلب و کم خونی، خون‌ریزی دستگاه گوارش و نقص عملکرد کلیه‌ها و کبد، از عوارض مصرف طولانی مدت ترکیبات مس می‌باشد (Adriano, 2001).

۲-۴-۷- کروم

غلظت (Cr) در خاک طبیعی بین ۲ تا ۶ میلی‌گرم بر کیلوگرم متغیر است (Kabata-Pendias, 2011). این عنصر عمدتاً به صورت کانی کرومیت در طبیعت یافت می‌شود. کارخانه‌های تولید فولاد و تا حدی احتراق زغال سنگ و زباله‌سوزها مهمترین منبع انسان‌زاد کروم در طبیعت هستند. کروم در غلظت‌های اندک، یک عنصر مغذی برای حیوانات و انسان به شمار می‌آید، چرا که در سوخت و ساز گلوکز در بدن شرکت می‌کند. کروم در دوزهای بالا (بیش از ۵۰ تا ۶۰ گرم بر کیلوگرم) به ویژه نوع ۶ ظرفیتی آن، باعث بروز عوارض کلیوی و کبدی و آسیب رساندن به اندام‌های خون‌ساز بدن می‌شود. از بین رفتن مخاط بینی یا التهاب آن، برونشیت و التهاب ریه می‌تواند در اثر جذب تنفسی و طولانی مدت کروم ۶ ظرفیتی ایجاد شود (Wright and Welboum, 2002).

۲-۵- اثرات زیست محیطی معدنکاری

معدنکاری، باطله‌های معدنی مختلفی تولید می‌شوند که شامل سنگ‌های در بر گیرنده مواد معدنی و مواد حاصل از فرآوری و ذوب ماده‌ی معدنی می‌باشند. کانی‌های تشکیل دهنده این باطله‌های معدنی تابع ترکیب سنگ‌شناسی و کانی شناسی سنگ میزبان می‌باشد (Ye *et al.*, 2002). این مواد از مهمترین منابع آلودگی محیط زیست به عناصر بالقوه سمّی به شمار می‌آیند. بالا بودن عناصر بالقوه سمّی در باطله‌های معدنی باعث می‌شود که این مواد در سدهایی با عمق حداکثر ۱۰ متر به طور مصنوعی نگهداری شوند تا از انتقال آلودگی جلوگیری شود (Lottermoser, 2010). از جمله خطرات زیست محیطی باطله‌های معدنی می‌توان به آلودگی زمین‌های کشاورزی اطراف محل دور ریزی، آلودگی آب-های سطحی و زیرزمینی منطقه در اثر تولید زهاب‌های معدنی، آلودگی هوا ناشی از پراکنده شدن مواد دانه ریز موجود در سطح باطله‌ها، احتمال خرابی و شکست سد و حوادث فاجعه بار ناشی از آن اشاره کرد. به عبارت دیگر پیامد فرایندهای مختلف به کار گرفته شده در صنایع معدنی، علاوه بر تولید فلز

مورد نظر، تولید مقدار متنابهی مواد باطله است که بایستی به طریقی از کارخانه خارج و در محلی ذخیره شوند. صنایع معدنی بیش از ۲/۳ میلیارد تن باطله معدنی در سال تولید می‌کنند (Ye *et al.*, 2002). افزایش حجم باطله‌های تولیدی لزوم توجه به انباشت باطله، احداث و پایداری سد باطله و جلوگیری از آلودگی محیط زیست و آب‌های زیرزمینی را ایجاب می‌کند. بی توجهی در انباشت باطله ممکن است موجب بروز مشکلات غیر قابل حل یا حوادث غیر مترقبه‌ای گردد (Siegel, 2002).

۲-۶- تولید باطله در مراحل مختلف معدنکاری

باطله‌های معدنی یکی از اصلی‌ترین منابع ورود فلزات و دیگر آلاینده‌ها به بخش‌های مختلف محیط هستند. به طور کلی سه مرحله عملیات معدنکاری شامل استخراج، فرآوری و استحصال (ذوب و پالایش)، باطله‌های مختلف (جامد، مایع و گاز) تولید می‌کنند. سنگ‌های باطله[۱] حاصل از استخراج و همچنین باطله‌های حاصل از فرآیند فرآوری[۲]، رایج‌ترین باطله‌های معدنی هستند (Lottermoser, 2010). توده-های سنگ باطله شامل باطله‌های حاصل از عملیات استخراج و یا بهره برداری مواد روباره هستند. ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی این باطله‌ها به کانی‌شناسی و ژئوشیمی آن‌ها، نوع عملیات معدنکاری، اندازه ذرات و درصد رطوبت بستگی دارد. همچنین میزان سنگ باطله تولید شده بسته به عمق ذخیره، عیار کانسنگ، نوع سنگ میزبان و روش استخراج متغیر است. در معادنی با سنگ میزبان کربناته (مانند بسیاری از معادن سرب و روی) و همچنین در معادن روباز، به طور معمول مقادیر زیادی سنگ باطله تولید می‌شود (Ye *et al.*, 2002).

فرآوری و کانه‌آرایی کانسنگ بزرگترین مشکل زیست محیطی مربوط به معدنکاری را به وجود می‌آورد. در طی مرحله کانه آرایی، فلزات اقتصادی و کانی‌های مفید توسط فرآیندهای جدایش فیزیکی (مانند روش‌های الکتریکی و مغناطیسی) و شیمیایی (اضافه کردن مواد شیمیایی برای شکستن پیوند فلزات و

---

[۱] - Waste rocks

[۲] - Mineral processing wastes

مواد در برگیرنده) از مواد معدنی جدا می‌شوند. باطله‌های کانه‌آرایی شامل نرمه‌های ناشی از عملیات کانه‌آرایی و بخش‌هایی از سنگ‌های خرد شده، آسیاب شده، پودر شده و یا شسته شده که تصفیه بیشتر آن‌ها امکان‌پذیر نیست، می‌باشد (Lottermoser, 2010). در مرحله‌ی استحصال یا ذوب فلز از کانسنگ، از یک یا چند روش تغلیظ چون شناورسازی، ذوب در کوره و یا استفاده از محلول‌های شیمیایی، فلز یا فلزات اصلی از کانسنگ خارج شده و به محصول نهایی با عیار مناسب تبدیل می‌شود. باطله‌های حاصل از عملیات فرآوری معمولاً به شکل یک دوغاب رسوبی در پشت سدهای باطله و یا در حوضچه‌های مخصوص انباشته می‌شوند (Lottermoser, 2010).

۲-۷- اثر سدهای ذخیره‌ی باطله بر محیط زیست

شکست سدهای باطله، نفوذ مواد سمی به آب‌های سطحی و زیرزمینی و فرسایش بادی توده‌های باطله از اصلی‌ترین مشکلات زیست محیطی سدها به شمار می‌رود که بر روی بهداشت و سلامت جامعه، گیاهان و جانوران اثرات نامطلوبی خواهد گذاشت. استفاده از آب‌های آلوده به مواد موجود در سدهای باطله، جهت زراعت و تولید محصول، باعث تجمع عناصر رادیواکتیو و فلزات بالقوه سمّی در گیاهان می‌شود که در نهایت به سلامت جامعه آسیب وارد خواهد کرد. افزایش غلظت مواد در آب سدهای باطله می‌تواند باعث تلف شده حیوانات و از بین رفتن پوشش گیاهی منطقه شود (سمیعی و خدادادی، ۱۳۸۶).

۲-۸- انواع روش‌های پاکسازی

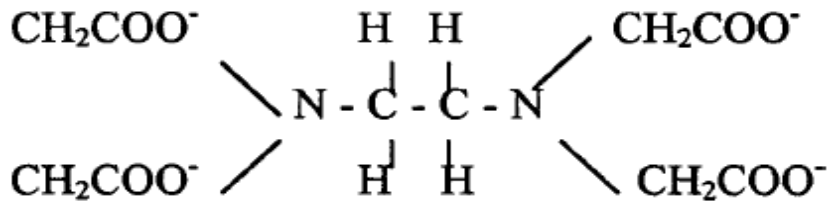
روش‌های گوناگونی برای پاکسازی خاک‌ها و باطله‌های معدنی آلوده به عناصر بالقوه سمّی وجود دارد که به طور کلی به صورت زیر دسته‌بندی می‌شوند: ۱- پاکسازی فیزیکی (جایگزینی خاک، حفر خاک، وارد کردن خاک جدید) ۲- پاکسازی شیمیایی (پاکسازی شیمیایی، تثبیت شیمیایی، پاکسازی الکتروکینتیک، روش شیشه‌ای کردن) ۳- پاکسازی بیولوژیکی (پاکسازی گیاهی، پاکسازی بیولوژیکی،

پاکسای به وسیله جانوران). یکی از روش‌های پاکسازی، روش استخراج شیمیایی می‌باشد. از آنجا که انحلال پذیری آلاینده، اصلی‌ترین عامل تعیین کننده کارایی حذف محسوب می‌شود، برای انتقال فلزات از خاک به محلول، از افزودنی‌های گوناگونی برای این منظور می‌توان استفاده نمود. این افزودنی‌ها می‌توانند شامل سورفاکتانت‌ها، اسیدهای آلی و غیر آلی، نمک‌ها، حلال‌های محلول در آب مانند متانول، ترکیبات کیلیت‌ساز و کمپلکس‌ساز مانند EDTA و واکنش‌گرهای رداکس باشند (Dermond *et al*., 2008). انتخاب این افزودنی‌ها به عوامل متعددی بستگی دارد که برخی از آن‌ها عبارتند از خصوصیات فیزیکوشیمیایی خاک (مانند هدایت الکتریکی (EC)، pH، ظرفیت تبادل کاتیونی، بافت، نفوذپذیری، ماده آلی)، نوع آلاینده و حضور آلاینده‌های خاص در فازهای کانیایی مختلف. انتخاب یک روش مناسب پاکسازی، بر میزان بازدهی پاکسازی اثر می‌گذارد. بنابراین شناخت ویژگی نمونه و نوع پیوند آلاینده‌ها در انتخاب روش پاکسازی اهمیت زیادی دارد (Mulligan *et al*., 2001).

۲-۹- پاکسازی با EDTA

یکی از راه‌های مناسب جهت کارایی بالاتر در زدودن آلاینده‌های فلزی از خاک، استفاده از عوامل کلات‌ساز مصنوعی نظیر EDTA برای افزایش غلظت عناصر بالقوه سمّی در محلول است. اگر دسترس پذیری فلزات برای جذب توسط گیاه در حد قابل قبولی نباشد، می‌توان از عوامل کلات‌ساز، جهت آزاد و متحرک کردن فلزات به خاک استفاده نمود. عوامل کلات‌ساز متعددی برای متحرک کردن و در نتیجه افزایش استخراج آنها از خاک‌های آلوده به عناصر بالقوه سمّی وجود دارد که برخی از آن‌ها عبارت است از EGTA، EDDHA، EDDS و NTA. این عوامل کلات‌ساز، میل ترکیبی زیادی با کاتیون‌های فلزی مختلف داشته و تشکیل کمپلکس کلات-فلز می‌دهند. کلات‌ها برای طیف وسیعی از انواع خاک‌ها مورد استفاده قرار می‌گیرد و برخی از آنها نظیر EDTA قابل بازیابی می‌باشند. لذا عوامل کلات‌ساز به طور همزمان جذب و جابجایی عناصر بالقوه سمّی را به وسیله ریشه‌های گیاه به سمت اندام‌های هوایی،

افزایش می‌دهند و نیز، به واسطه تشکیل کمپلکس با یون‌های فلزی، باعث کاهش سمیت کاتیون‌های فلزی آزاد در اندام‌های فتوسنتزی گیاه می‌شود (Hang *et al.*, 1999). EDTA (اتیلن‌دی‌آمین‌ترا استیک‌اسید)، یک ماده کمپلکس‌ساز قوی و به صورت لیگاند شش دندانه است و توانایی تشکیل پیوند با کاتیون‌های فلزی در شش محل مختلف را دارد و تشکیل کمپلکس‌های محلول و پایدار را می‌دهد، شکل(۲-۱). EDTA در مقایسه با ترکیبات، کمترین اثر را روی ویژگی‌های خاک دارد ولی نسبتاً گران می‌باشد (Hu *et al.*, 2014).



شکل ۲-۱- ساختار EDTA

EDTA یک کیلیت بیولوژیکی پایدار و بسیار سخت است و با فلزات در طیف گسترده‌ای از pH تشکیل کمپلکس‌های پایدار می‌دهد، بنابراین یکی از کارامدترین عوامل کیلیتی کننده برای استخراج عناصر بالقوه سمّی است. برخی از کمپلکس‌های EDTA-فلزات در خاک باقی می‌ماند و با اکسیدهای آهن موجود در خاک مانند گوتیت پیوند تشکیل می‌دهد (Hu *et al.*, 2014). ضمن اینکه عوامل کیلیتی، فرایندی نسبتاً جدید است و برای استخراج و حذف عناصر بالقوه سمّی از خاک آلوده استفاده می‌شود، با این حال یک مشکل عمده‌ای که پیش می‌آید، بازیابی و استفاده‌ی مجدد از عوامل کیلیت کننده می‌باشد. استفاده‌ی مجدد از کیلیت (حداقل سه تا چهار بار) برای اینکه فرایند پاکسازی مقرون به صرفه باشد امری ضروری است. بدین ترتیب، تست‌های آزمایشگاهی که تاکنون انجام شده، نشان داده است که استخراج کیلیت مناسب برای پاکسازی خاک، تنها از کلات‌های با مقاومت متوسط قابل بازیابی هستند. EDTA یک کیلیت نسبتاً زیست پایدار است و در شرایط خیلی خاصی ممکن است تا حدی تخریب شود. برای مثال در سایت‌های واقعی، میکروارگانیسم‌های خاک که ناسازگار با EDTA هستند، قابلیت بسیار کمی برای تجزیه زیستی خواهد داشت و به نظر می‌رسد که بتوان از آن استفاده‌ی مجدد

نمود. به این دلیل پتانسیل استفاده‌ی مجدد از EDTA برای استخراج فلز از خاک بالا است و این امر از لحاظ اقتصادی مطلوب است (Hang *et al*., 1999). به کار گیری غلظت‌های زیاد EDTA باعث کاهش pH سیستم خاک شده و موجب انحلال کربنات و کاهش ظرفیت نگهداری خاک می‌شود و استفاده از EDTA زیاد را نامناسب می‌سازد (Hu *et al*., 2014).

۲-۱۰- تاثیر پارامترهای کیفی خاک بر رفتار عناصر بالقوه سمّی در خاک

با وجود تاثیر گذاری ویژگی‌های ژئوشیمیایی ذاتی عناصر (پتانسیل یونی) در تحرک عناصر بالقوه سمّی، عواملی چون (pH)، مقدار ماده آلی خاک (OM)، کربنات، بافت خاک و ظرفیت تبادل کاتیونی (CEC)، نقش کنترلی بسیار قوی در تحرک و نگهداشت فلزها در خاک‌ها ایفا می‌نمایند (Zhao *et al*., 2007).

pH -۱-۱۰-۲

تحرک و قابلیت جذب فلزات سگین در خاک، یک فرایند پیچیده است که به ترکیب پارامترهای فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیکی خاک بستگی دارد(Peijnenburg and Jager, 2003; Panuccio, *et al*., 2009). pH تاثیر زیادی بر توزیع و تحرک‌پذیری و دسترس‌پذیری غلظت فلزات در خاک دارد (Akkajit and Tongcumpou, 2010). در pH اسیدی به علت بار سطحی مثبت اغلب کانی‌های رسی در pH کمتر از pzc، جذب فلزات کاهش یافته و در مقابل بر انحلال پذیری آن‌ها افزوده می‌شود و در pH قلیایی به علت بار سطحی منفی کانی‌های رسی در pH بالاتر از pzc، جذب فلزات افزایش یافته و در نتیجه انحلال‌پذیری آن‌ها کاهش می‌یابد (Bohn *et al*.. 2015). از نظر pH، ثابت شده که با افزایش این پارامتر در خاک، حلالیت و حرکت کادمیم در خاک کاهش می‌یابد. مقدار آهن موجود در محلول خاک نیز تحت تاثیر pH خاک است و با افزایش pH خاک، مقدار این عنصر و در نتیجه تحرک آن در خاک

کاهش می‌یابد (Pais and Jones, 1997). و در واقع کمبود این عنصر بیشتر در خاک‌های قلیایی رخ می‌دهد. فلز مس در خاک غیر متحرک بوده، پراکندگی آن در پروفیل خاک به نسبت یکنواخت است (Pais and Jones, 1997). سرب کم تحرک‌ترین فلز سنگین در خاک است و بنابراین عدم تحرک آن در لایه‌های خاک نیز غیر قابل توجیه است. قابلیت استفاده از این عنصر نیز مثل کادمیم و آهن، با افزایش pH خاک کاهش می‌یابد (Pais and Jones, 1997). این رفتار سرب در برابر شرایط قلیایی خاک باعث شده که از افزودن آهک به خاک، به عنوان یکی از راه‌های کاهش قابلیت دسترسی گیاه به سرب موجود در خاک، استفاده کرد. در مورد فلز روی باید اشاره کرد که این عنصر اساساً در لایه‌های سطحی خاک‌ها تجمع می‌یابد و همبستگی منفی غلظت این عنصر با عمق خاک، مربوط به pH خاک و تحرک کم این عنصر در شرایط قلیایی می‌باشد. فعالیت روی در محلول خاک در شرایط تعادل، به ازای هر واحد افزایش pH، ۱۰۰ برابر کاهش می‌یابد. اثرات سمی روی را می‌توان با آهک‌دهی و بالا بردن pH خاک تا حدود ۶ به میزان زیادی کاهش داد. آهک دهی یک روش تثبیت عناصر بالقوه سمّی مثل روی و نیکل در خاک‌های اسیدی است که از طریق افزایش مکان‌های باندی فلز روی، این تثبیت را انجام می‌دهد (Pais and Jones, 1997). در مورد منگنز نیز شرایط مانند سایر فلزات است و حلالیت آن وابسته به pH و شرایط اکسیداسیون و احیا می‌باشد. با کاهش pH خاک، قابلیت استفاده از این عنصر افزایش می‌یابد. قابلیت استفاده از منگنز، بیشتر در خاک‌های اسیدی و در شرایط بی‌هوازی رخ می‌دهد (Pais and Jones, 1997).

۲-۱۰-۲- ماده آلی

مواد آلی به طور مستقیم بر قابلیت جذب عناصر بالقوه سمّی تاثیر می‌گذارند (Zhou and Wong, 2007) . این مواد قابلیت تشکیل پیوند با عناصر بالقوه سمّی موجود در خاک را دارند و بر میزان جذب و گونه سازی فلزات تاثیر می‌گذارند که باعث افزایش حلالیت و تحرک فلزات می‌شوند (Almas *et al*., 2000).

مقدار مواد آلی یک پیش‌نشانگر مناسب برای تحرک فلزات در خاک است، به این گونه که ترکیبات آلی موجود در خاک، باعث افزایش فازهای جذبی خاک، افزایش قدرت تثبیت و همچنین کاهش قابلیت دسترسی عناصر بالقوه سمّی توسط گیاه می‌شود (Merrington *et al*., 2003; Hooda and Alloway, 1993). اسیدهای آلی (مانند اسید هومیک و اسید فولیک) نقش مهمی در کلیتی شدن فلزات و تحرک پذیری آنها در محیط خاک ایفا می‌کنند (Alloway, 1995).

۲-۱۰-۳- کربنات

کاهش تحرک فلزات در خاک با استفاده از افزودنی‌های آلی و غیر آلی، به مکانیسم‌های مختلفی نسبت داده شده است که شامل: جذب سطحی، رسوب با سولفیدها، فسفات‌ها، هیدروکسیدها یا کربنات‌ها و تشکیل کمپلکس‌های نامحلول فلز-ماده آلی می‌باشد (Adriano *et al*., 2004). کربنات جزء آنیون‌های خاک محسوب می‌گردد و بر روی برخی از خصوصیات خاک همچون pH خاک و قابلیت حلالیت برخی عناصر موثر می‌باشد (Panuccio *et al*., 2009). خاک‌هایی که درصد آهک و pH بالایی دارند، منجر به تثبیت و عدم تحرک عناصر بالقوه سمّی در خاک می‌گردد. در واقع شرایط قلیایی خاک مانع از حرکت عناصر بالقوه سمّی در طول پروفیل خاک می‌شود. تحرک و قابلیت جذب عناصر بالقوه سمّی در خاک یک فرایند پیچیده است که به ترکیب پارامترهای فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیکی خاک بستگی دارد (Peijnenburg and Jager, 2003).

۲-۱۰-۴- بافت خاک

یکی از ویژگی‌های فیزیکی رسوبات شامل اندازه رسوبات می‌باشد که نقشی اساسی در زیست فراهمی عناصر بالقوه سمّی و سمیت رسوبات برای محیط هستند، چرا که توزیع غلظت این فلزات در ذرات رسوب با اندازه‌های مختلف، همگن نیست (Singh *et al*., 2005). رابطه میان اندازه ذرات خاک و توان

جذب عناصر بالقوه سمّی، یک رابطه نمایی و معکوس است، به طوری که با کاهش اندازه رسوب، غلظت عناصر بالقوه سمّی بالا می‌رود (Houng and Lin, 2003). بیشترین مقدار عناصر بالقوه سمّی در مواد آلی و ذرات با اندازه سیلت و رس دیده می‌شود. این امر به دلیل سطح ویژه بالای رس و مواد آلی، توان جذب و چسبندگی ذرات و همچنین سطوح دارای بار و ظرفیت تبادل کاتیونی زیاد این ذرات می‌باشد (Salomonas and DeGoort, 1987). در نتیجه غلظت‌های بالایی از فلزات سنگین می‌توانند در رسوبات و به‌خصوص ذرات دانه ریز خاک که دارای سطح تماس زیاد هستند تجمع پیدا کنند (Lai *et al.*, 2013). مقدار عناصر بالقوه سمّی موجود در رسوبات همبستگی معنی داری با بخش سیلت ریز دارد که این امر می‌تواند نشان دهنده تاثیر گذاری توزیع اندازه ذرات رسوبات در میزان غلظت عناصر بالقوه سمّی باشد (Lai *et al.*, 2013).

۲-۱۰-۵- ظرفیت تبادل کاتیونی

ظرفیت تبادل کاتیونی (CEC) عبارت از حداکثر مقدار کاتیونی که وزن معینی خاک، قادر است جذب سطحی یا نگهداری نماید. این ظرفیت را بر حسب سانتی‌مول بار بر یک کیلوگرم خاک خشک (kg $cmol^{+}$/ soil) نشان می‌دهند (Saidian *et al.*, 2014). ظرفیت تبادل کاتیونی یکی از ویژگی‌های شیمیایی خاک است و در جذب و رهاسنجی عناصر غذایی مورد نیاز گیاه و برآورد پتانسیل خطر عناصر بالقوه سمّی و برخی آلاینده‌های آلی کاتیونی نقش موثری دارد. این ویژگی شاخص خوبی برای تعیین کیفیت و بهره‌وری خاک بوده و مقدار آن بسته به میزان مواد آلی، مقدار و نوع رس و شرایط خاک متغیر است. رس‌ها و مواد آلی خاک به علت دارا بودن سطح ویژه زیاد و باردار بودن، نقش مهمی در ظرفیت تبادل کاتیونی دارند و با افزایش مقدار رس و مواد آلی خاک، مقدار ظرفیت تبادل کاتیونی آن افزایش می‌یابد. pH خاک نیز در خاک‌های دارای بار وابسته به pH با تاثیر بر گروه‌های عامل، در مقدار CEC موثر می‌باشد. محدوده تغییرات ظرفیت تبادل کاتیونی در خاک‌ها از کمتر از یک سانتی‌مول بر کیلوگرم برای خاک‌های شنی با مواد آلی کم تا بیش از ۲۵ سانتی‌مول بر کیلوگرم برای خاک‌های رسی با مواد

آلی زیاد متغیر می‌باشد (Mirkhani *et al*., 2005). رابطه ظرفیت تبادل کاتیونی با پارامترهای فیزیکی و شیمیایی خاک به این صورت است که با افزایش درصد رس، pH و مواد آلی، میزان بارهای منفی کلوئیدهای خاک افزایش و در نتیجه میزان ظرفیت تبادل کاتیونی خاک افزایش می‌یابد. با افزایش CEC که در نتیجه افزایش بارهای سطحی مواد آلی و رس می‌باشد توانایی خاک در نگهداری عناصر بالقوه سمّی در شکل‌هایی که زیست فراهمی بالایی دارند، افزایش می‌یابد. از این رو CEC را می‌توان به عنوان یک عامل کلیدی در کنترل مقدار زیست‌فراهمی عناصر بالقوه سمّی محسوب کرد (Hankanson and Jansson, 1983).

۲-۱۱- مروری بر پژوهش‌های پیشین

پژوهشی توسط لو و یانگ (Irene and Yang, 1997) با عنوان استخراج عناصر بالقوه سمّی با EDTA از جزءهای مختلف خاک و خاک‌های ترکیبی، به بررسی اثر زمان تماس و غلظت‌های مختلف EDTA به استخراج عناصر بالقوه سمّی از جزءهای مختلف خاک‌های آلوده (کربنات، اکسیدهای آهن و منگنز، ماده‌ی آلی و خاک رس معدنی) پرداختند. در این آزمایش، استخراج بعد از حدود ۳۰ دقیقه به حال تعادل رسید و به اثبات رسید که حدود ۹۰٪ فلزات با EDTA ۰,۰۵ یا ۰,۱ مولار، از خاک‌های آلوده حذف شدند ولی EDTA ۰,۰۱ مولار کمتر کارآمد بود و شستشو با آب مقطر به تنهایی برای حذف عناصر بالقوه سمّی بی اثر بود. و همچنین استخراج سرب از بخش کربنات‌های آلوده، احتمالا به خاطر شکل گیری کربنات سرب تاثیر پذیرفته بود. راندمان حذف فلزات از خاک، به نوع خاک نیز وابسته بود، زیرا اصلاح خاک‌های آلوده ریز دانه، راندمان حذف پایین تری نسبت به خاک‌های درشت دانه تر داشت. مقاله ای که توسط هانگ و همکاران (Hang *et al*., 1999) با عنوان استخراج، بازیافت و پایدار سازی EDTA، برای پاکسازی عناصر بالقوه سمّی خاک آلوده ارائه داد به این موضوع اشاره کردند که EDTA یک عامل کیلیتی قوی برای استخراج عناصر بالقوه سمّی به شمار می‌رود، ولی برای اینکه فرایند استخراج مقرون به صرفه باشد استفاده‌ی مجدد از عوامل کیلیت امری ضروری به نظر می‌رسد. در این مطالعه

مشخص شد که استخراج سرب از خاک با استفاده از EDTA موثر بود و با استفاده از ته‌نشست‌های کاتیون و آنیون مانند سولفید کلسیم در محدوده‌ی pH قلیایی قابل بازیابی است و قادر است با اتمام فعالیت استخراج، چندین بار مورد استفاده مجدد قرار گیرد.

چانگ و همکاران (Chang *et al*., 2007) در مقاله ای که به بررسی توزیع گونه‌های روی در باقی مانده‌ی استخراج با EDTA از خاک آلوده به روی صورت گرفت، از نمونه‌های خاک به شدت آلوده‌ی روی (بیش از ۱۰٪ وزنی) برای استخراج عناصر بالقوه سمّی از نسبت‌های مایع به جامد مختلف (EDTA به خاک) مورد استفاده قرار گرفت، نشان داد که EDTA یک معرف موثر برای پاکسازی خاک‌های آلوده به روی است زیرا نیمی از مولکول‌های EDTA در محلول استخراج، با روی واکنش داد و فلز روی را از خاک آلوده به روی حذف کرد. در باقی مانده‌ی استخراج همه‌ی گونه‌های روی با نسبت‌های مختلف یافت شد اما نشان نمی‌دهد که EDTA در طول استخراج بیشتر برای کدام گونه‌ی خاص روی موثر است و توزیع گونه‌های روی در نمونه‌های خاک، شبیه به تمام باقی مانده‌ی جامد استخراج شده با EDTA است.

آنتانیو و همکاران (Antonio *et al*., 2009) طی مطالعاتی به منظور بررسی زیست‌دسترس‌پذیری عناصر بالقوه سمّی سد باطله غنی از پیریت آلماجررا که بر اساس یک روش استخراج متوالی (BCR) بود به این نتیجه رسیدند که بخشی از این آلاینده‌ها محدود به سولفیدها هستند که تحت شرایط اکسیدی توسط فرایندهای زهکشی معدن اسید (AMD) می‌باشد. بخش دیگر آن در فازهای جامد توسط ته-نشینی کانی‌های ثانویه محلول در دوره گرم است. این مواد معدنی به راحتی قابلیت انحلال در دوره‌های بارانی را دارند و به صورت زیست‌دسترس پذیر، جذب بدن انسان می‌شوند.

طی مطالعه‌ی دیگری توسط آنجو و بانرجه (Anju and Banerjee, 2010) مقایسه دو روش استخراج متوالی BCR و Tessier را برای تفکیک کردن عناصر بالقوه سمّی در باطله‌های معدنی (جدید و قدیمی) استفاده کردند. به این نتیجه رسیدند که محتوای فلز در بخش باقی مانده توسط روش Tessier بالاتر از روش BCR بود. استخراج درصد کادمیم، مس و سرب در بخش آلی توسط استخراج BCR همیشه بالاتر از روش استخراج Tessier است. همچنین راندمان استخراج در باطله‌های قدیمی در مقایسه با

باطله‌های جدید پایین‌تر بود، که این را می‌توان با تشکیل کانی‌های ثانویه سرب با حلالیت کم توضیح داد. به عنوان مثال Zn در بخش اکسایش باطله‌های جدید و Pb در باطله‌های قدیمی وجود داشت.

ژانگ رو همکاران (Zhang *et al*., 2010) طی مطالعاتی، به تاثیر شستشو با EDTA به نوع گونه و تحرک فلزات باقی مانده در خاک‌ها پرداختند. در این مطالعه با بررسی تاثیر دوره‌ی تماس و غلظت EDTA بر روی تحرک فلز و گونه‌ها در خاک اصلاح شده بوسیله شستشو با EDTA، به این نتیجه رسیدند که شستشو به مدت نیم ساعت با ترکیب EDTA رقیق شده ۰,۰۰۰۵ مولار باعث افزایش استخراج عناصر Pb, Cu, Niو Zn می‌شود. این به دلیل تشکیل کمپلکس فلز با EDTA و بی ثبات شدن آن‌ها می‌باشد. یک رابطه خطی بین فلزات استخراج شده و بخش قابل تبادل، به طور غیر مستقیم تاکید بر این دلیل است.

پژوهش دیگری توسط آکوستا و همکاران (Acosta *et al*., 2011) با عنوان روش آماری چند متغیره و مبتنی بر GIS با هدف بررسی عملکرد عناصر بالقوه سمّی در معدن برای احیاء آینده، نشان داد که غلظت بالایی از فلزات سمّی در دو سد باطله Lirio و Gorguel بود که این فلزات می‌تواند باعث آلوده کردن خاک یا حتی آب‌های زیرزمینی زیر سد و مناطق اطراف آن شود. تجزیه و تحلیل آماری نشان داد که غلظت فلزات Cd، Zn و Pb با حضور مواد آلی افزایش یافته بود به احتمال زیاد با تشکیل کمپلکس‌های فلز-لیگاندهای آلی و همچنین ترکیب با خاک رس و هدایت الکتریکی بالا، افزایش یافته بود. با اقداماتی مانند کاهش شوری و افزایش pH می‌توان تحرک فلزی را کاهش داد. تجزیه و تحلیل توزیع فضایی در سد باطله Lirio، نشان داد که غلظت تمام فلزات بخصوص محلول Cd و Zn در ضلع شمالی است و برای سد باطله Gorguel بالاترین غلظت کل برای همه فلزات در لبه غرب پیدا شد.

لیلتر و همکاران (Leleyter *et al*., 2012) مقایسه ای که برای استخراج فلزات (Cu, Mn, Pb, Zn) از خاک‌ها و رسوبات رودخانه ای و دریایی با EDTA، HCL و استخراج ترتیبی انجام دادند، به این نتیجه رسیدند که برای خاک‌هایی که دارای فلزات با تحرک زیاد هستند و عمدتا منشا انسانی دارند، برای ارزیابی تحرک فلز سرب، شستشو با EDTA مناسب است، در حالی که برای برآورد تحرک فلزات روی

و مس روش استخراج ترتیبی (متوالی) مناسب تر می‌باشد ولی برای HCL حتی با افزایش محتوا (غلظت HCL)، مقدار کمی از فلزات استخراج می‌شود که شاید به دلیل تشکیل رسوب PbCl2 توسط سرب با کلر باشد.

مارتینز و همکاران (Martínez *et al*., 2013) در مطالعه‌ای به ارزیابی محتویات سرب و روی در خاک طبیعی و استخر باطله کارتاگنا در جنوب غربی اسپانیا پرداختند. نتایج نشان داد که خاک طبیعی به شدت توسط سرب و روی آلوده شده بودند. خاک‌های با سنگ آهک آهن‌دار آلوده‌تر از خاک تشکیل شده از سنگ آهگ بود و نمونه‌های سطحی با فلزات غنی‌تر از نمونه‌های زیر سطحی بودند. با استفاده از آنالیز استخراج ترتیبی سرب و روی می‌توان نتیجه گرفت که سطوح بالایی از سرب و روی در هر دو خاک‌های با سنگ آهک چند لایه و آهن‌دار ممکن است ریشه انسانی داشته باشد. با توجه به غلظت بالا و در دسترس بودن سرب و روی در باطله‌های حوضچه توصیه می‌شود عملیات احیاء به منظور کاهش تحرک سرب و روی صورت گیرد.

مطالعه‌ای توسط کلمنس و همکاران (Clémence *et al*., 2014) با عنوان ارزیابی خطرات زیست محیطی مرتبط با خاک‌های دو سد باطله معدن لایونیون-کارتاگنا بود به این نتیجه رسیدند که این دو سد منبع مهم آلودگی برای مناطق اطراف هستند. با تعیین پارامترهای فیزیکی و شیمیایی، غلظت عناصر کمیاب (TE)، حلالیت و سمیت خاک دو سایت مشخص شد که غلظت یون‌های آزاد، فلز، سولفات و کمپلکس-های ارگانو-فلز غالب بودند و سمیت بالایی برای گونه‌های گیاهی مختلف و موجودات آبزی داشتند. با توجه به شوری و محتوای TE بالای این مناطق، نیاز به اصلاح به منظور کاهش خطر زیست محیطی وجود دارد.

خراسان‌پور (Khorasanipour, 2015) مقاله‌ای با عنوان کانی‌شناسی زیست محیطی باطله معدن مس پورفیری سرچشمه، ارائه داد. با استفاده از آنالیز XRD نمونه‌های کانی اولیه‌ی باطله تازه، به علت اکسیداسیون و هوازدگی، مواد معدنی سولفیدی به ویژه پیریت تشکیل شده است. شرایط اسیدی آب و هوایی منطقه، سازگار با ته نشست ژوراسیت، هیدرونیوم ژوراسیت، ناتریو ژوراسیت، آلونیت، بوتلریت و

ژیپس بوده است. در شرایط محیط خشک و نیمه خشک لایه‌های تبخیری در بالای باطله‌های قدیمی توسعه یافته‌اند. این مواد معدنی پس از تشکیل به سمت بالا مهاجرت کرده‌اند و غنی از Al، Ca، Cl، Cu، Mg، Na، K، Fe3+، Fe2+، S، H، O، Mn و Zn می‌باشد و به طور عمده عبارت هستند از (۱) نمک سولفات هیدراته از کاتیون‌های دو ظرفیتی فلزی (۲) نمک هیدراته ساده سه ظرفیتی (۳) مخلوط نمک دو و سه ظرفیتی (۴) کلرید حاوی مواد معدنی. نتایج کانی شناسی توسط هیدروژئوشیمیایی و استخراج ترتیبی داده‌ها، برای پیش بینی پتانسیل آلودگی باطله و سرنوشت محیط زیست و همچنین استراتژی-های پاکسازی مفید هستند.

شو و همکاران (Shu *et al.*, 2016) در پژوهشی ویژگی آلودگی و ارزیابی باطله معدن سولفید دابوشان را مورد مطلعه قرار دادند. استفاده از آنالیز ژئوشیمی و کانی شناسی نشان داد فلزات Cd، Cu، Zn و Pb به طور عمده در سولفید وجود داشته است و به صورت باقی مانده در نمونه‌ها می‌باشند و ضرایب خطر بالقوه این چهار فلز سنگین به این ترتیب می‌باشد:.Cd > Cu > Zn > Pb. سطح خطر عناصر بالقوه سمّی نمونه‌های باطله در این معدن بسیار و از نظر ارزیابی خطر سلامت زیست‌محیطی، سرطانزا می‌باشد. شایسته فر و رضایی در سال (۱۳۸۹) در مطالعه‌ای که راجع به ارزیابی میزان آلودگی و توزیع عناصر بالقوه سمّی در رسوبات معدن مس سرچشمه با استفاده از داده‌های ژئوشیمیایی و تحلیل‌های آماری بود، در رسوبات معدن مس سرچشمه منتهی به سد باطله، برای تعیین و ارزیابی غلظت عناصر بالقوه سمّی و شدت آلودگی پرداختند، نتایج حاکی از آن است که عناصر بالقوه سمّی (Cu، Mo، Zn، Mn ، Pb و Fe) در رسوبات منطقه مورد مطالعه، غنی شده‌اند. این آلودگی به شکل واضح ناشی از فعالیت‌های معدنی، تولید زهاب اسیدی معدن به وسیله معدن و باطله‌های حاصل از کارخانه فراوری و ذوب است. همچنین مطالعات آماری آنالیز خوشه‌ای و آنالیز فاکتوری تاکید کننده غلظت‌های بالای فلزات است که با نتایج حاصل از محاسبه ضریب آلودگی برای ایستگاه‌های نمونه برداری مطابقت کامل دارد.

در سال (۱۳۹۰) اوحدی و همکاران، طی تحقیقاتی که در رابطه با امکان استفاده از EDTA در رفع آلودگی سرب از بنتونیت انجام دادند به این نتیجه رسیدند که میزان استخراج سرب توسط EDTA ،

تقریبا در تمامی حالات، برابر با غلظت محلول کیلیت کننده است. به این صورت که استخراج توسط EDTA، تنها وابسته به نسبت بین غلظت‌های محلول شستشو و آلاینده موجود در خاک است و به تغییرات pH سوسپانسیون، ناشی از تغییر غلظت آلاینده یا محلول EDTA وابسته نیست.

پژوهشی در سال (۱۳۹۰) توسط عموئی و همکاران با عنوان، تاثیر مواد افزودنی شیمیایی مختلف از جمله EDTA بر میزان تحرک و قابلیت دسترسی سرب و کادمیم در خاک توسط گیاهان بومی استان مازندران انجام دادند، به این نتیجه رسیدند که جذب این عناصر در گیاهان مختلف متفاوت می‌باشد. این تفاوت می‌تواند مربوط به نوع ماده افزودنی، نوع گیاه و شرایط خاک مورد استفاده در این مطالعه نسبت داد.

نیک‌زاد و همکاران سال (۱۳۹۴) در مقاله‌ای با عنوان مطالعات کانی شناسی به عنوان راهکاری برای تعیین عناصر بالقوه سمی در پیریت‌های دمپ باطله معدن مس سرچشمه، با بررسی‌های کانه نگاری خاک این منطقه علاوه بر پیریت که کانی سولفیدی غالب می‌باشد، کانی‌های کالکوپیریت، گالن، اسفالریت و کولیت هم دیده شدند. همچنین به منظور تعیین عناصر پتانسیل دار برای آزاد شدن در اثر پدیده زهاب اسیدی، مطالعات EPMA روی کانی پیریت انجام شد. طبق نتایج آنالیز، عناصر Ni، Zn، As، Cr، Se، Pb، Co، Cd، Mo و Cu در پیریت جای گرفته‌اند که با اکسایش کانی پیریت در باطله‌ها آزاد می‌شوند و در نتیجه پتانسیل رها سازی و آلودگی محیط را دارند.

سال (۱۳۹۰) توسط عبدلی سیلابی و همکاران، تاثیرات زیست محیطی سد باطله معدن مس سرنگون بر آب‌های پایین دست، به منظور مصرف کشاورزی مورد استفاده قرار می‌گیرند، مد نظر قرار دادند. نتایج حاکی از آن است که ایستگاه مربوط به مخزن سد باطله به عنوان منشا آلودگی در محدوده، از نظر پتاسیم و سولفات بالای حد استاندارد FAO می‌باشد. در سایر ایستگاه‌ها فقط مقدار کربنات دارای مقدار غیر مجاز می‌باشد و قابل استفاده در کشاورزی می‌باشد. به طور کلی ارتباط منطقی بین سد باطله و منابع آب پایین دست در تراز فعلی مخزن سد باطله نمی‌باشد و هیچگونه تاثیری از نظر هیدروشیمی بر کیفیت آب‌های پایین دست نگذاشته است.

فصل سوّم

روش انجام پژوهش

۳-۱- مقدمه

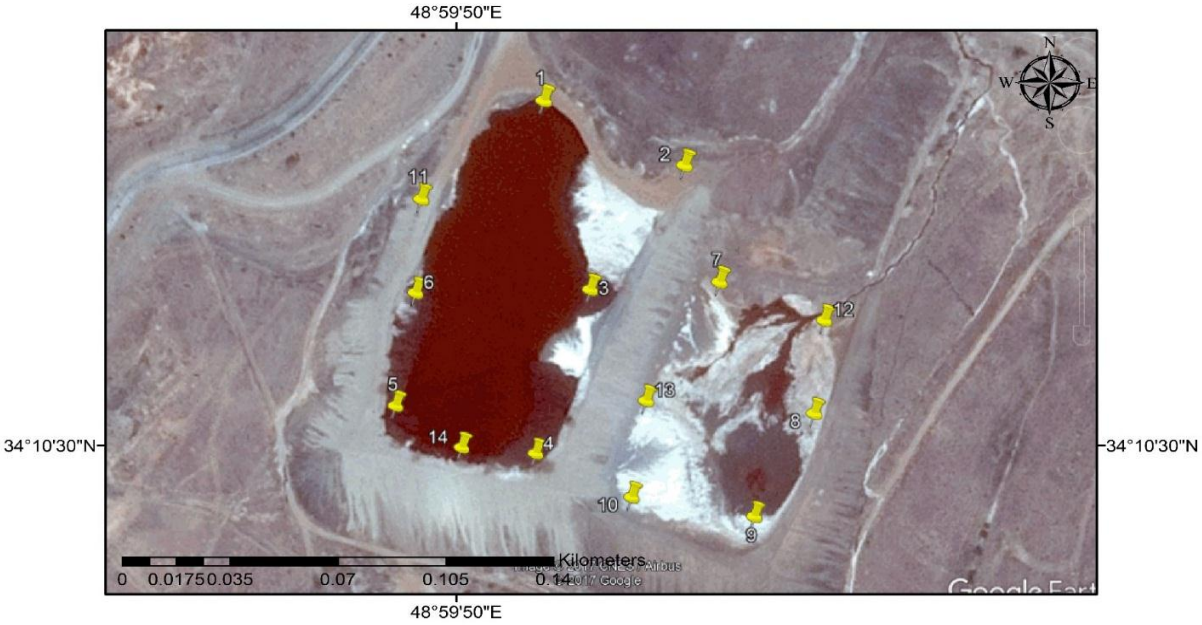
هدف اصلی این پژوهش، ارزیابی آلودگی باطله‌های فرآوری معدن سرب و روی آهنگران، واقع در جنوب شرق استان همدان و ارزیابی اثرات احتمالی آن بر آلودگی منابع آب، خاک و سلامت کارکنان و افراد محلی می‌باشد. به این منظور، پس از انجام مطالعات کتابخانه‌ای و بازدیدهای صحرایی، از ۱۴ ایستگاه نمونه برداری صورت گرفت. پس از آماده سازی نمونه‌ها در آزمایشگاه، ویژگی‌های فیزیکی-شیمیایی نمونه‌ها و غلظت عناصر بالقوه سمّی بررسی و اندازه‌گیری شد. سپس شاخص‌های ژئوشیمیایی مختلف محاسبه شدند. در نهایت کارایی روش شستشوی شیمیایی به منظور حذف سرب و روی از باطله‌ها مورد ارزیابی قرار گرفت. در این فصل به روش انجام پژوهش در این منطقه پرداخته می‌شود.

۳-۲- نمونه برداری

۱۴ نمونه از سد باطله‌های معدنی معدن آهنگران از اعماق ۱۰-۳۰ سانتی‌متری برداشت گردید. پس از برداشت هر نمونه و ثبت موقعیت آن توسط دستگاه GPS، نمونه‌ها در کیسه‌های نایلونی ریخته شده و در محل کد گذاری شدند. جدول (۳-۱) موقعیت جغرافیایی نمونه‌های برداشت شده و شکل (۳-۱) موقعیت نقاط نمونه برداری را نشان می‌دهد.

جدول ۳-۱- موقعیت جغرافیایی نقاط نمونه برداری

شماره نمونه	طول جغرافیایی	عرض جغرافیایی	شماره نمونه	طول جغرافیایی	عرض جغرافیایی
۱	″۵۱/۲۱ ′۵۹ °۴۸	″۳۳/۴۶ ′۱۰ °۳۴	۸	″۵۶/۱۸ ′۵۹ °۴۸	″۲۸/۷۵ ′۱۰ °۳۴
۲	″۵۳/۷۰ ′۵۹ °۴۸	″۳۲/۵۰ ′۱۰ °۳۴	۹	″۵۵/۱۱ ′۵۹ °۴۸	″۲۷/۱۰ ′۱۰ °۳۴
۳	″۵۲/۰۳ ′۵۹ °۴۸	″۳۰/۶۷ ′۱۰ °۳۴	۱۰	″۵۲/۸۰ ′۵۹ °۴۸	″۲۷/۴۱ ′۱۰ °۳۴
۴	″۵۱/۰۰ ′۵۹ °۴۸	″۲۸/۱۰ ′۱۰ °۳۴	۱۱	″۴۸/۹۶ ′۵۹ °۴۸	″۳۲/۰۵ ′۱۰ °۳۴
۵	″۴۸/۳۶ ′۵۹ °۴۸	″۲۸/۸۵ ′۱۰ °۳۴	۱۲	″۵۶/۳۰ ′۵۹ °۴۸	″۳۰/۲۰ ′۱۰ °۳۰
۶	″۴۸/۸۰ ′۵۹ °۴۸	″۳۰/۶۳ ′۱۰ °۳۴	۱۳	″۵۳/۰۶ ′۵۹ °۴۸	″۲۸/۹۵ ′۱۰ °۳۴
۷	″۵۴/۳۷ ′۵۹ °۴۸	″۳۰/۷۸ ′۱۰ °۳۴	۱۴	″۴۹/۶۰ ′۵۹ °۴۸	″۲۸/۱۹ ′۱۰ °۳۴



شکل ۳-۱- موقعیت نقاط نمونه برداری

۳-۳- آماده سازی نمونه‌ها

نمونه‌ها پس از انتقال به آزمایشگاه زیست محیطی دانشگاه صنعتی شاهرود، از کیسه خارج شده و در ظروف مناسب پهن و در دمای اتاق خشک شدند. برای تعیین پارامترهای فیزیکی و شیمیایی مختلف از الک‌های متفاوتی استفاده می‌شود. از این رو بخشی از هر نمونه، از الک ۲ میلی متری عبور داده شد. از این بخش برای آنالیز غلظت عناصر و تعیین بافت استفاده شد. برای تعیین کربنات از الک ۰/۱۵ میلی‌متری و برای اندازه گیری pH از الک ۰/۵ میلی‌متری استفاده شد.

۳-۴- اندازه‌گیری پارامترهای فیزیکی-شیمیایی نمونه‌ها

پارامترهای pH، درصد کربنات کلسیم، بافت خاک و CEC در آزمایشگاه زیست محیطی دانشگاه صنعتی شاهرود اندازه‌گیری شد. برای آنالیز XRD، نمونه‌ها به آزمایشگاه اشعه ایکس دانشکده مهندسی معدن دانشگاه تهران ارسال و عناصر بالقوه سمّی با استفاده از ICP-OES شرکت مطالعات مواد معدنی زرآزما در تهران اندازه گیری شد. در ادامه به طور خلاصه به چگونگی اندازه گیری این پارامترها اشاره می‌شود.

۳-۴-۱- اندازه‌گیری pH نمونه‌ها

برای اندازه‌گیری pH هر نمونه، از روش ۹۰۴۵ D سازمان حفاظت محیط زیست امریکا[1] استفاده شد. به طور خلاصه، pH هر نمونه به وسیله‌ی آب مقطر بدون یون، با نسبت جامد به محلول ۱:۱ و یا ۱:۲، پس از به تعادل رسیدن به مدت ۱ ساعت، با دستگاه pH متر کالیبره شده اندازه‌گیری شد. ابتدا مقدار ۲۰ گرم از خاک عبور داده شده از الک ۰/۵ میلی‌متر (۳۵ مش) توسط ترازوی دقیق وزن و در بشر ۵۰ میلی لیتر ریخته شد و ۲۰ میلی لیتر آب مقطر به هر نمونه اضافه گردید. بشرها به مدت ۵ دقیقه روی همزن، و پس از آن، به مدت ۱ ساعت کنار گذاشته شدند تا رس‌های معلق از محلول ته‌نشین شوند. سپس pH محلول روی نمونه‌ها با استفاده از pH متر کالیبره شده مدل YK-2001 CT اندازه‌گیری شد (شکل ۳-۲). اگر اختلاف دمای نمونه نسبت به محلول بافر کننده الکترود pH، بیش از ۳ درجه سانتیگراد باشد، باید pH ثبت شده را تصحیح کرد. به عبارت دیگر برای دماهای بیش از ۲۵ درجه سانتیگراد به اندازه ۰/۰۳ واحد به مقدار pH اضافه و برای دماهای کمتر از ۲۵ درجه سانتیگراد به اندازه ۰/۰۳ واحد از مقدار pH کم می‌شود.

1- US EPA Test Method, 1998, Method 9045 D

شکل۳-۲: اندازه‌گیری pH باطله‌های فرآوری در آزمایشگاه

۳-۴-۲- اندازه گیری درصد کربنات کلسیم نمونه‌ها

به منظور اندازه‌گیری مقدار کربنات کلسیم نمونه‌ها، ۱ گرم خاک نمونه خشک شده که از الک ۰/۱۵ میلی‌متری رد شده است، در ارلن مایر ۲۵۰ میلی‌لیتری ریخته شد. سپس ۱۰ میلی‌لیتر محلول هیدرو کلریک اسید یک نرمال به نمونه اضافه شد و ارلن مایر به آرامی تکان داده شد. سپس محلول به مدت ۲۴ ساعت به حال سکون قرار گرفت. پس از آن به نمونه ۵۰ میلی لیتر آب مقطر و ۳ قطره فنل فتالئین اضافه گردید و در مرحله‌ی بعد، نمونه با محلول سدیم هیدروکسید یک نرمال تیتر شد تا زمانی که نمونه به رنگ صورتی برسد (شکل ۳-۳). سپس حجم مصرفی سدیم هیدروکسید یادداشت شد. با هر سری خاک بایستی یک نمونه شاهد تهیه گردد. درصد کربنات کلسیم با استفاده از رابطه‌ی ۳-۱ محاسبه می‌شود (Jaiswal, 2004):

$$CaCO3\ \% = [(10 \times N_{HCl}) - (R \times N_{NaOH})] \times 0.05 \times \frac{100}{Wt} \qquad \text{(رابطه ۳-۱)}$$

در این رابطه N_{HCl} نرمالیته هیدروکلریدریک اسید، R حجم هیدروکسید سدیم مصرف شده (بر حسب میلی‌لیتر)، N_{NaOH} نرمالیته هیدروکسید سدیم و W_t وزن خاک مصرف شده (بر حسب گرم) است.

شکل ۳-۳- اندازه‌گیری درصد کربنات کلسیم باطله‌های فرآوری

۳-۴-۳- بررسی بافت نمونه‌ها

برای اندازه‌گیری بافت هر نمونه از روش هیدرومتری استفاده شد. در این روش، ابتدا یک سوسپانسیون تهیه شد، به این صورت که ۵۰ گرم از نمونه‌ی باطله در ارلن ۵۰۰ سی سی ریخته شد و سپس حدود ۵۰ میلی لیتر آب مقطر به آن اضافه و با همزن هم زده شد. سپس ۲۰ میلی لیتر نمک هگزامتافسفات سدیم ۰/۵ درصد جهت پراکنده نمودن ذرات اضافه گردید. پس از آن نمونه به مدت ۲۴ ساعت به حال خود رها شد تا واکنش بین خاک و محلول کامل شود و مواد آلی چسبیده به ذرات نمونه‌ی باطله از آن جدا شود. در مرحله بعدی نمونه سوسپانسیون در داخل استوانه‌ی یک لیتری ریخته شده و با آب مقطر به حجم یک لیتر رسانده شد. سپس با استفاده از همزن میله‌ای کاملاً سوسپانسیون هم زده شد. با گذشت ۴۰ ثانیه قرائت اول (F_a)، با گذشت ۱ ساعت قرائت دوم (F_b) و با گذشت ۲ ساعت قرائت سوم

(F_c) انجام گرفت (شکل ۳-۴). با استفاده از اعداد قرائت شده توسط هیدرومتر و پس از انجام محاسبات زیر و انجام تصحیح دمایی، درصد ماسه و سیلت و رس بدست می‌آید:

$$A \times 100/\% \text{ Sand} = 100 - F_a \quad \text{(رابطه ۳-۲)}$$

$$\% \text{ Coase Silt} = F_a - F_b / A \times 100 \quad \text{(رابطه ۳-۳)}$$

$$\% \text{ Fine Silt} = F_b - F_c / A \times 100 \quad \text{(رابطه ۳-۴)}$$

$$\% \text{ Clay} = F_c / A \times 100 \quad \text{(رابطه ۳-۵)}$$

با استفاده از مثلث طبقه بندی خاک (USDA, 1999) و در اختیار داشتن درصد ماسه و سیلت و رس می‌توان بافت را تعیین نمود.

شکل ۳-۴- اندازه‌گیری بافت باطله‌های فرآوری

۳-۴-۴- اندازه‌گیری ظرفیت تبادل کاتیونی (CEC) نمونه‌ها

جهت اندازه‌گیری ظرفیت تبادل کاتیونی نمونه‌ها از روش 9081A سازمان حفاظت محیط زیست ایالات متحده (USEPA, 1990) استفاده گردی در این روش ۴ گرم از نمونه‌ی خشک وزن شده و در لوله سانتریفوژ ریخته شد. سپس به آن ۳۳ میلی لیتر سدیم استات ۱ نرمال اضافه گردید و درب لوله بسته شد و به مدت ۵ دقیقه توسط همزن مکانیکی مخلوط شد. سپس لوله در دستگاه سانتریفیوژ با سرعت ۳۰۰۰ دور در دقیقه (rpm) قرار داده شد. بعد از مدت ۵ دقیقه محلول روی نمونه دور ریخته شد. این عمل ۳ مرتبه تکرار گردید، به این ترتیب جایگزینی یون‌های سدیم به جای کاتیون‌های موجود در کلوئیدهای خاک انجام می‌شود. در نهایت ۳۳ میلی لیتر محلول اتانول ۹۵٪ به خاک اضافه شد و درب لوله بسته و به مدت ۵ دقیقه در دستگاه سانتریفوژ با سرعت ۳۰۰۰ دور در دقیقه قرار داده شد و بعد از مدت ۵ دقیقه محلول روی نمونه بیرون ریخته شد. این عمل نیز سه بار تکرار گردید. این فرآیند باعث می‌شود اضافه سدیم استات از محیط خارج گردد. در مرحله آخر نمونه سه مرتبه و هر مرتبه با ۳۳ میلی لیتر آمونیم استات ۱ نرمال طبق روش‌های قبلی شستشو داده شد و محلول رویی در پایان کار جمع آوری و داخل یک لوله سانتریفوژ ریخته شد. این محلول با آمونیم استات به حجم رسانده شد و با استفاده از دستگاه نور سنج شعله‌ای غلظت سدیم جانشین شده اندازه‌گیری گردید. مقدار CEC از رابطه‌ی ۳-۶ به دست می‌آید:

(رابطه ۳-۶)

$$\text{CEC} = \frac{\text{غلظت سدیم بر حسب } meq/l}{\text{وزن خاک خشک بر حسب } g} \times \frac{۱}{۱۰۰۰} \times \text{حجم محلول اندازه‌گیری شده} \times ۱۰$$

۳-۵- ارزیابی آلودگی فلزی نمونه‌های باطله

معمولاً برای ارزیابی آلودگی نمونه‌های جامد زیست محیطی (خاک، رسوب و باطله‌های معدنی) از ضرایب ژئوشیمیایی مختلفی استفاده می‌شود. رایجترین این ضرایب عبارتند از ضریب زمین انباشت

(Geoaccumulation Index)، ضریب غنی‌شدگی (Enrichment factor)، ضریب آلودگی (Contamination factor)، ضریب بار آلودگی (Pollution Load Index)، درجه آلودگی اصلاح شده (modify Contamination Degree)، شاخص آلودگی تجدید نظر شده (Revised Pollution Index)، شاخص آلودگی یکپارچه نمرو (Nemerow Integrated Pollution Index)، ضریب خطر (Hazard Quotient) و شاخص خطرپذیری کل (Hazard Index) (Ghrefat *et al*., 2011).

۳-۵-۱- ضریب زمین انباشت (Geoaccumulation Index)

ضریب زمین انباشت اولین بار توسط مولر (Muller, 1969) برای تعیین و توصیف آلودگی فلزی در رسوبات پیشنهاد شد. این ضریب از رابطه (۳-۷) محاسبه می‌شود:

$$Igeo= \log_2 [(Cn)/1.5(Bn)]$$ رابطه (۳-۷)

که در آن Cn غلظت عنصر در نمونه آلوده و Bn غلظت فلز در نمونه مرجع است. ضریب ۱/۵، ضریب تغییرات ناشی از تغییرات سنگ شناختی است. در این مطالعه از ترکیب اسکاندیم به عنوان نمونه مرجع استفاده شد. مولر ضریب زمین انباشت را بر اساس جدول (۳-۲) تقسیم بندی نموده است.

جدول ۳-۲- شدت آلودگی در نمونه‌های خاک بر اساس شاخص زمین انباشت **(Muller, 1969)**

مقدارIgeo	رده	درجه آلودگی
≤۱	۱	غیر آلوده
۰-۱	۲	غیر آلوده تا آلودگی متوسط
۱-۲	۳	آلودگی متوسط
۲-۳	۴	آلودگی متوسط تا زیاد
۳-۴	۵	آلودگی زیاد
۴-۵	۶	آلودگی زیاد تا شدید
> ۵	۷	به شدت آلوده

۳-۵-۲- ضریب غنی‌شدگی(Enrichment factor)

بطور کلی ضریب غنی‌شدگی نشان دهنده مقدار یک عنصر خاص افزون بر غلظت مورد انتظار آن از یک منشاء طبیعی (سنگ یا خاک) است. این ضریب از نسبت غلظت فلز مورد نظر در نمونه‌های مورد مطالعه، به غلظت بهنجار شده همان فلز در ماده مرجع بدست می‌آید. منظور از غلظت بهنجار شده، غلظت فلز مورد نظر، تقسیم به غلظت یک عنصر مرجع که کمتر تحت تاثیر فعالیت‌های انسان قرار گرفته است، می‌باشد. در تحقیقات زیست محیطی به طور معمول از عناصر Si، Sc، Ti، Fe و Al به عنوان عنصر مرجع در بهنجار کردن غلظت فلزات استفاده می‌شود (Eby, 2004). این ضریب از رابطه (۳-۸) محاسبه می‌شود:

$$EF=\frac{(\frac{X}{RE})_{\text{نمونه}}}{(\frac{X}{RE})_{\text{پوسته}}}$$ (رابطه ۳-۸)

که در این رابطه، EF ضریب غنی‌شدگی عنصر مورد نظر، RE غلظت عنصر مرجع، و x غلظت عنصر مورد نظر می‌باشد. ضرایب غنی‌شدگی نزدیک به ۱، نشان می‌دهد که منشاء عنصر، مربوط به پوسته است (Eby, 2004)، غلظت‌های کمتر از ۱۰ نشان دهنده خاستگاه زمین‌زاد و غلظت‌های بالاتر از ۱۰ نشانگر منشاء انسان‌زاد و آلودگی می‌باشد (Abrahim and Parker, 2008). در جدول (۳-۳)، میزان آلودگی بر مبنای مقدار عددی ضریب غنی‌شدگی، بر اساس رده بندی ساترلند آورده شده است:

جدول ۳-۳- رده بندی ساترلند بر مبنای مقادیر ضریب غنی‌شدگی (Sutherland *et al*., 2000)

EF	شدت غنی شدگی
<۱	بدون غنی‌شدگی تا غنی‌شدگی اندک
۲-۵	غنی‌شدگی متوسط
۵-۲۰	غنی‌شدگی قابل توجه
۲۰-۴۰	غنی‌شدگی بسیار بالا
>۴۰	غنی‌شدگی بی‌نهایت بالا

مطابق با جدول ۳-۳، مقادیر EF کمتر از ۱، نشان دهنده این است که نمونه نسبت به فلز مورد نظر بدون غنی‌شدگی می‌باشد و EF بالاتر از ۱، نشانگر غنی شدگی است. به طور کلی EF بیشتر از ۲۰ نشانگر غنی‌شدگی بسیار بالا و نشانگر نقش فعالیت‌های انسانی در تجمع فلزات مورد نظر در نمونه می‌باشد.

۳-۵-۳- ضریب آلودگی (Contamination factor)

برای بیان وضعیت آلودگی محیط به یک فلز خاص، می‌توان از ضریب آلودگی استفاده کرد (Ahdy and Khaled, 2009). ضریب آلودگی از غلظت عنصر در نمونه به غلظت همان عنصر در ماده مرجع به دست می‌آید و بیانگر میزان آلودگی نمونه به عناصر بالقوه سمّی می‌باشد. این ضریب از رابطه ۳-۹ محاسبه می‌شود:

$$CF = \frac{C_{sample}}{C_{background}}$$ (رابطه ۳-۹)

که در این رابطه، CF ضریب آلودگی، C_{sample} غلظت عنصر در نمونه و $C_{background}$ غلظت عنصر در نمونه زمینه می‌باشد. در این رابطه از ترکیب میانگین پوسته‌ای به عنوان نمونه‌ی زمینه استفاده شد. جدول ۳-۴ رده بندی پیشنهاد شده برای ضریب آلودگی را نشان می‌دهد.

جدول ۳-۴- ارزیابی آلودگی عناصر بالقوه سمّی بر اساس ضریب آلودگی (Ahdy and Khaled, 2009)

CF	شدت آلودگی
$CF < ۱$	آلودگی کم
$۱ \leq CF < ۳$	آلودگی متوسط
$۳ \leq CF < ۶$	آلودگی زیاد
$CF \geq ۶$	آلودگی بسیار زیاد

۳-۵-۴- ضریب بار آلودگی (Pollution Load Index)

ضریب بار آلودگی توسط هاکنسون (Hakanson, 1980) ارائه شده است و به وسیله رابطه (۳-۱۰) محاسبه می‌شود:

$$PLI= \sqrt[n]{CF1 \times CF2 \times CF3 \times \dots \times CFn} \quad \text{(رابطه ۳-۱۰)}$$

در این رابطه n تعداد عناصر مورد مطالعه و CF ضریب آلودگی محاسبه شده در رابطه ۳-۹ است. اگر مقدار PLI به عدد یک نزدیک باشد، نشان دهنده نزدیک بودن غلظت به مقدار زمینه است، در حالی که PLI بالاتر از یک، آلودگی نمونه را نشان می‌دهد. در این مطالعه از ترکیب پوسته میانگین به عنوان ماده‌ی زمینه استفاده شده است.

۳-۵-۵- درجه آلودگی اصلاح شده (modify Contamination Degree)

برای بیان وضعیت آلودگی محیط از درجه آلودگی اصلاح شده نیز استفاده می‌شود. این ضریب توسط (Abrahim and Parker, 2008) ارائه شده است و به وسیله رابطه ۳-۱۱ محاسبه می‌شود:

$$mC_d = \Sigma C_f / n \quad \text{(رابطه ۳-۱۱)}$$

که در این رابطه، C_f ضریب آلودگی و n تعداد فلزات مورد مطالعه می‌باشد. جدول ۳-۵ رده بندی پیشنهاد شده برای درجه‌ی آلودگی اصلاح شده را نشان می‌دهد.

جدول ۳-۵- رده بندی درجه آلودگی اصلاح شده (Abrahim and Parker, 2008)

درجه آلودگی	mC_d
بدون آلودگی تا آلودگی کم	mC_d <۱/۵
درجه آلودگی کم	۱/۵≤ mC_d<۲
درجه آلودگی متوسط	۲≤ mC_d<۴
درجه آلودگی بالا	۴≤ mC_d<۸
درجه آلودگی خیلی بالا	۸≤ mC_d<۱۶
درجه آلودگی به شدت بالا	۱۶≤ mC_d<۳۲
درجه آلودگی بی‌نهایت	۳۲≤ mC_d

۳-۵-۶- شاخص آلودگی تجدید نظر شده (Revised Pollution Index)

برای ارزیابی درجه‌ی آلودگی عناصر بالقوه سمّی، از شاخص آلودگی تجدید نظر شده (PI) که توسط (Yu *et al*., 2004) ارائه شده است، استفاده شد. این شاخص به وسیله‌ی رابطه‌ی (۳-۱۲) محاسبه می‌شود:

(رابطه ۳-۱۲)

$$\begin{cases} PI = C / X_a & C \le X_a \\ PI = 1 + (C - X_a) / (X_c - X_a) & Xa < C \le X_c \\ PI = 2 + (C - X_c) / (X_p - X_c) & Xc < C \le X_p \\ PI = 3 + (C - X_p) / (X_p - X_c) & C > X_p \end{cases}$$

که در این رابطه C غلظت اندازه گیری شده هر فلز ، X_a غلظت آستانه‌ی غنی سازی عناصر بالقوه سمّی، X_c غلظت آستانه‌ی پایین سطح آلودگی، X_p غلظت آستانه‌ی بالای سطح آلودگی است. در جدول ۳-۶ مقادیر X_a، X_c و X_p ارائه شده است.

جدول ۳-۶- مقادیر Xa، Xc و Xp بر حسب kg/mg (Yu *et al*., 2004)

	X_a	X_c	X_p
Pb	۳۵	۲۵۰	۵۰۰
Zn	۸۵	۲۰۰	۵۰۰
Cu	۳۰	۵۰	۴۰۰
Cd	۰/۱۵	۰/۳۰	۱
As	۱۵	۲۵	۳۰
Ag	۹۰	۲۰۰	۳۰۰

۳-۵-۷- شاخص آلودگی یکپارچه نمرو (Nemerow Integrated Pollution Index)

برای ارزیابی درجه‌ی آلودگی عناصر بالقوه سمّی، از شاخص دیگری به اسم شاخص آلودگی یکپارچه نمرو (NIPI)، که توسط (Yu *et al*., 2004)، ارائه شده است استفاده شد. این شاخص به وسیله‌ی رابطه‌ی (۳-۱۳) محاسبه می‌شود:

$$NIPI = \sqrt{\frac{PIi\max 2 + PIiave2}{2}} \qquad \text{(رابطه ۳-۱۳)}$$

که در این رابطه $PI_{i\,max}$، حداکثر مقدار PI برای هر فلز و PI_{iave}، میانگین مقدار PI برای هر فلز می‌باشد. جدول ۳-۷ رده بندی پیشنهاد شده برای شاخص آلودگی یکپارچه نمرو را نشان می‌دهد.

جدول ۳-۷- رده بندی شاخص آلودگی یکپارچه نمرو

درجه آلودگی	NIPI
غیر آلوده	NIPI ≤ ۰/۷
خطر هشدار آلودگی	۰/۷ < NIPI ≤ ۱
آلودگی سطح پایین	۱ < NIPI ≤ ۲
آلودگی سطح متوسط	۲ < NIPI ≤ ۳
آلودگی سطح بالا	NIPI > ۳

۳-۵-۸- ضریب خطر و شاخص خطرپذیری کل (Hazard Quotient and Hazard Index)

عناصر بالقوه سمّی از طریق تماس پوستی، استنشاق و بلع وارد بدن انسان می‌شوند. با توجه به اثرات مطلوب این عناصر، بررسی ریسک سلامتی مرتبط با آن‌ها از اهمیت زیادی برخوردار است. به منظور

بررسی دوز در معرض قرار گیری انسان به عناصر بالقوه سمّی، متوسط دوز روزانه (ADD) بر حسب میلی‌گرم بر کیلوگرم بر روز هر عنصر از طریق بلع و تماس پوستی محاسبه شد (Aghili *et al*., 2009):

$$ADD_{ing} = \frac{c \times R_{ing} \times CF \times EF \times ED}{BW \times AT}$$ (رابطه ۳-۱۴)

$$ADD_{derm} = \frac{c \times SA \times CF \times SL \times ABS \times EF \times ED}{BW \times AT}$$ (رابطه ۳-۱۵)

در این روابط (۳-۱۴ و ۳-۱۵)، ADD_{ing} و ADD_{derm} به ترتیب مقدار در معرض قرارگیری روزانه از طریق بلع و تماس پوستی (میلی‌گرم بر کیلوگرم بر روز) می‌باشد. C غلظت عنصر در نمونه (میلی‌گرم بر کیلوگرم)، R_{ing} نرخ بلع خاک (میلی‌گرم بر کیلوگرم، برای خردسالان و بزرگسالان به ترتیب ۲۰۰ و ۱۰۰)، EF فراوانی در معرض قرار گیری (روز بر سال، برای خردسالان و بزرگسالان به ترتیب ۶ و ۲۴)، BW متوسط وزن بدن (کیلوگرم، برای خردسالان و بزرگسالان به ترتیب ۱۵ و ۵۵/۹)، AT زمان متوسط (روز، برای خردسالان و بزرسالان ED×۳۶۵)، CF ضریب تبدیل (کیلوگرم بر میلی‌گرم، برای بزرگسالان و خردسالان ۱×۱۰^{-۶})، SA مساحت سطحی پوست در معرض غبار (سانتی‌متر مکعب، برای خردسالان و بزرگسالان به ترتیب ۱۸۰۰ و ۵۰۰۰)، SL ضریب چسبندگی غبار به پوست (میلی‌گرم بر سانتی‌متر مکعب، برای بزرگسالان و خرد سالان ۱) و ABS ضریب جذب پوستی (برای خردسالان و بزرگسالان ۰/۰۰۱) می‌باشد.

پس از محاسبه ADD از دو مسیر بلع و تماس پوستی، ضریب خطر (HQ) هر مسیر از رابطه ۲-۱۶ که توسط سازمان حفاظت از محیط زیست آمریکا (USEPA, 2000) ارائه شده است، بدست آمد:

$$HQ = \frac{ADD}{RfD}$$ (رابطه ۳-۱۶)

RfD حداکثر خطر مجاز برای جمعیت انسانی حساس است. مقادیر RfD برای عناصر مورد مطالعه در جدول ۳-۸ ارائه شده است. HQ>۱ نشانگر احتمال اثرات منفی بر سلامت و HQ<۱ نشانگر عدم احتمال اثرات منفی بر سلامت است.

جدول ۳-۸- مقادیر RfD بر حسب (mg/kg)

Ag	Cd	As	Cu	Zn	Pb
۰/۰۳	۰/۰۰۱	۰/۳	۰/۰۴	۰/۳	۰/۰۳۶

خطر تجمعی عناصر بالقوه سمّی (شاخص خطرپذیری کل) (HI)، از مسیرها و منابع مختلف، از رابطه‌ی ۳-۱۷ به دست می‌آید (Aghili *et al*., 2009):

$$HI = \sum_{i=1}^{n} \mathrm{HQ}$$ (رابطه ۳-۱۷)

۳-۵-۹- ارزیابی خطر بالقوه زیست محیطی (Potential Ecological Risk Assessment)

ارزیابی خطر بالقوه زیست محیطی (RI)، توسط (Hakanson, 1980) و به وسیله‌ی رابطه‌ی (۳-۱۸) محاسبه می‌شود:

$$RI = \sum_{i=1}^{n} \mathrm{Ei} = \sum_{i=1}^{n} \mathrm{Ti} \times \mathrm{Ci}$$ (رابطه ۳-۱۸)

در این رابطه E_i عامل خطر بالقوه زیست محیطی برای یک آلاینده‌ی خاص، T_i فاکتور سم-پاسخ، برای یک آلاینده‌ی خاص (Zn=۱، Pb=۵، Cu=۵، Cd=۳۰ و As=۱۰) و C_i نسبت غلظت فلز در نمونه به مقدار زمینه می‌باشد. جدول ۳-۹ رده بندی پیشنهاد شده برای شاخص RI را توسط (Hakanson, 1980) نشان می‌دهد.

جدول ۳-۹- رده بندی شاخص خطر بالقوه زیست محیطی

درجه آلودگی	RI
خطر زیست محیطی کم	RI < ۱۵۰
خطر زیست محیطی متوسط	۱۵۰ ≤ RI < ۳۰۰
خطر زیست محیطی قابل توجه	۳۰۰ ≤ RI < ۶۰۰
خطر زیست محیطی بسیار بالا	RI > ۶۰۰

۳-۶- تحلیل آماری داده‌ها

به منظور تحلیل آماری داده‌های حاصل از مطالعات انجام شده در این پژوهشاز دو روش تحلیل ضریب همبستگی (Correlation Coefficient) و تحلیل خوشه‌ای (Clustral Analysis) استفاده شد.

۳-۶-۱- ضریب همبستگی

ضریب همبستگی (r) پارامتری آماری برای تعیین نوع و درجه رابطه یک متغیر کمّی با متغیر کمّی دیگر است و از معیارهای مورد استفاده در تعیین همبستگی دو متغیر است. ضریب همبستگی شدت رابطه و همچنین نوع رابطه (مستقیم یا معکوس) را نشان می‌دهد. این ضریب بین ۱ تا ۱- است و در صورت عدم رابطه بین دو متغیر، برابر صفر است. ضریب همبستگی پیرسون (Pearson Correlation Coefficient)، روشی پارامتریک است و برای تعداد داده‌های زیاد استفاده می‌شود. ضریب همبستگی پیرسون بین ۱- و ۱ تغییر می‌کند. اهمیت آماری این رابطه همبستگی نیز معمولاً در دو سطح اطمینان ۰/۰۱ و ۰/۰۵ مورد ارزیابی قرار می‌گیرد. اگر ضریب همبستگی برابر ۱ باشد، بیانگر رابطه مستقیم بین دو متغیر است، رابطه مستقیم یا مثبت به این معنا است که اگر یکی از متغیرها افزایش (کاهش) یابد، دیگری نیز افزایش (کاهش) می‌یابد، و اگر ضریب همبستگی برابر ۱- باشد نشان دهنده یک رابطه معکوس کامل بین دو متغیر است. رابطه معکوس یا منفی نشان می‌دهد که اگر یک متغیر افزایش یابد متغیر دیگر کاهش می‌یابد و بالعکس. زمانی که ضریب همبستگی برابر صفر است نشان می‌دهد که بین دو متغیر رابطه‌ی خطی وجود ندارد. در صورتی که تعداد داده‌ها کم و داده‌ها غیر نرمال (غیر پارامتریک) باشد از ضریب همبستگی اسپیرمن (Spearman Correlation Coefficient) استفاده می‌شود. ضریب همبستگی اسپیرمن بر اساس رتبه داده‌ها محاسبه می‌شود. در این پژوهش، به منظور تفسیر آماری روابط عناصر با یکدیگر و تعیین منشأ آن‌ها، از روش ضریب همبستگی اسپیرمن برای نمونه‌های باطله معدن آهنگران استفاده شد.

۳-۶-۲- آنالیز خوشه‌ای

آنالیز خوشه‌ای یکی از انواع تکنیک‌های آماری چند متغیره است که هدف اصلی آن طبقه‌بندی متغیرها بر اساس ویژگی مشابه آن‌ها است. در آنالیز خوشه‌ای طبقه‌بندی خوشه‌ها به گونه‌ای است که متغیرهایی که در داخل یک خوشه جای می‌گیرند بیشترین همگنی و تشابه را با یکدیگر داشته و بین خوشه‌ها حداکثر تفاوت و یا عدم شباهت وجود دارد (Anazawa, 2004 ; Baeyens, 2005). در این مطالعه به منظور تعیین منشأ عناصر، آنالیز خوشه‌ای توسط نرم افزار SPSS. 17 انجام شد.

۳-۷- ارزیابی پاکسازی نمونه‌ها با استفاده از محلول EDTA

به منظور ارزیابی پاکسازی نمونه‌های باطله توسط ماده‌ی EDTA، تأثیر دو پارامتر زمان واکنش و غلظت ماده کلیتی کننده EDTA، مورد بررسی قرار گرفت. به این منظور، ۳ محدوده‌ی غلظت EDTA در ۳ محدوده‌ی زمان مورد ارزیابی قرار گرفت. سه لوله سانتریفیوژ ۵۰ میلی‌لیتری انتخاب شد و به هر لوله ۱ گرم نمونه‌ی باطله که از الک ۶۳ میکرون عبور داده شده است اضافه گردید. به ترتیب، به نمونه‌ها ۱۰ میلی‌لیتر محلول EDTA ۰/۱، ۰/۰۵و ۰/۰۱ مولار اضافه شد و سپس به مدت ۱۵ دقیقه روی شیکر قرار داده شد. هر کدام از محلول‌ها را به مدت ۱۵ دقیقه داخل دستگاه سانتریفیوژ با سرعت ۳۰۰۰ دور در دقیقه قرار داده شد و بعد از جدا شدن فاز مایع از جامد، محلول از فیلتر ۰/۴۵ میکرون عبور داده شد و مایع در ظروف پلی‌اتیلن ریخته و شماره گذاری گردید. این آزمایش دو بار دیگر نیز تکرار شد با این تفاوت که در مراحل بعدی، مدت قرار گیری نمونه‌ها روی شیکر، به ترتیب ۳۰ دقیقه و۶۰دقیقه می‌باشد. مقدار سرب و روی موجود در فاز مایع با استفاده از دستگاه ICP-OES در نمونه‌های استخراج شده در هر مرحله شستشو اندازه‌گیری شد. با توجه به غلظت عناصر در محلول نمونه، درصد حذف از رابطه (۳-۱۸) محاسبه گردید:

$$\text{Removal Perecent} = \frac{C_L V_L}{C_S M_S} \times 100 \qquad \text{(رابطه ۳-۱۰)}$$

این رابطه C_L و C_S به ترتیب غلظت فلز مورد نظر در محلول (برحسب میلی‌گرم در لیتر) و خاک (بر حسب میلی‌گرم در کیلوگرم)، V_L حجم محلول (بر حسب لیتر) و M_S وزن خشک خاک (بر حسب کیلوگرم می‌باشد (Gzar and Gatea, 2015).

فصل چهارم

نتایج و بحث

۴-۱- مقدمه

آلودگی خاک، منابع آب سطحی و آب‌های زیرزمینی به عناصر بالقوه سمّی به عنوان یکی از مشکلات زیست محیطی مهم، در چند دهه گذشته مورد توجه محققین زیادی قرار گرفته است. در میان فعالیت-های انسانی، معدنکاری سهم قابل توجهی در ورود این عناصر به بخش‌های مختلف محیط زیست را دارا است. باطله‌های حاصل از فرآوری ماده معدنی، پتانسیل آلایندگی بسیار بالایی دارند. با توجه به نوع عملیات فرآوری در کارخانه تغلیظ، این باطله‌ها دارای ویژگی‌های خاص همچون pH نامناسب، وجود یون‌های فلزات سمی و ذرات ریز معلق هستند. دور ریزی این مواد در سدهای باطله، به ویژه در صورتی که سد فاقد طراحی مهندسی باشد، باعث نفوذ عناصر و ترکیبات سمّی به منابع آب زیرزمینی می‌شود. خشک شدن سدهای باطله‌ی حاصل از فرآوری و رخ دادن فرسایش بادی نیز آلودگی هوا، خاک و محصولات کشاورزی را به دنبال خواهد داشت. عناصر بالقوه سمّی به دلیل پایداری و تجزیه ناپذیری و همچنین مشکلات زیست‌دسترس‌پذیری، آلاینده‌های مهم و خطرناک محیط زیست هستند. به همین دلیل تعیین غلظت عناصر بالقوه سمّی در باطله‌های فرآوری برای ارزیابی کیفیت محیط زیست و ارائه راهکار برای کاهش آلودگی این مواد ضروری است. در این فصل ابتدا به بررسی ویژگی‌های فیزیکوشیمیایی نمونه‌های باطله‌ی فرآوری معدن سرب و روی آهنگران پرداخته می‌شود. سپس روابط آماری عناصر با یکدیگر و با پارامترهای فیزیکی و شیمیایی نمونه‌ها و ارزیابی شدت آلودگی باطله‌های مورد بررسی قرار می‌گیرد. در نهایت کارایی EDTA برای پاکسازی باطله‌های فرآوری معدن سرب و روی آهنگران از دو عنصر سرب و روی مورد بررسی قرار می‌گیرد.

۴-۲- بررسی پارامترهای فیزیکوشیمیایی نمونه‌ها

غلظت آلاینده‌ها و انباشت و تحرک آنها با خواص ذاتی نمونه ارتباط تنگاتنگی دارد، به همین دلیل اولین گام جهت بررسی‌های زیست محیطی، بررسی ویژگی‌های فیزیکوشیمیایی نمونه است

(Zhang *et al*., 2008). مهم‌ترین این ویژگی‌ها عبارتند از pH، درصد کربنات کلسیم، بافت و CEC (Fytianos, 2001). تغییرات این خواص باعث تغییر در غلظت کل فلزات نخواهد شد اما تأثیر زیادی در میزان زیست دسترس پذیری آنها دارد (Ge *et al*., 2000). لذا بررسی ویژگی‌های فیزیکوشیمیایی نمونه‌های زیست محیطی، اولین و مهمترین مرحله ارزیابی آلودگی عناصر بالقوه سمّی می‌باشد.

۴-۲-۱- pH نمونه‌ها

pH تاثیر زیادی بر توزیع و تحرک‌پذیری و دسترس‌پذیری غلظت فلزات دارد (Tongcumpou, 2010). به طور کلی در pHهای اسیدی، گونه‌های فلزی بیشتر به صورت کاتیونی حضور دارند و انتقال و تحرک آنها نیز بیشتر است، در حالی که در pHهای قلیایی، بیشتر فلزات تحرک پذیری کمتری دارند (Baker, 1992). تحرک شبه فلزات در pHهای قلیایی افزایش می‌یابد.

بر اساس نتایج بدست آمده (جدول۴-۱)، میزان pH نمونه‌های باطله فرآوری در محدوده بین ۷/۶۵ تا ۹/۴۰ قرار می‌گیرد. طبق استاندارد انجمن خاک آمریکا (SSSA, 1997) نمونه‌های باطله‌ی مورد مطالعه از نظر pH در رده کمی قلیایی تا به شدت قلیایی قرار می‌گیرند (جدول ۴-۲)، که این مقدار با توجه به نوع کانسنگ (کربناتی بودن توالی‌های سنگی منطقه)، از یک سو و به کار بردن مواد قلیایی مانند کربنات سدیم و هیدروکسید سدیم در طی فرآیند فرآوری کانسنگ قابل توجیه است. قلیایی بودن نمونه‌ها باعث افزایش دسترس‌پذیری شبه‌فلزاتی مانند آرسنیک و آنتیموان می‌شود و احتمال آلودگی منابع آب زیرزمینی به این عناصر را به شدت افزایش می‌دهد.

جدول ۴-۱- مقادیر **pH** نمونه‌های باطله فرآوری

شماره نمونه	pH
۱	۷/۷
۲	۸/۱
۳	۸/۶
۴	۹/۱
۵	۹/۴
۶	۹/۲
۷	۸/۹
۸	۸/۸
۹	۸/۴
۱۰	۸/۷
۱۱	۸/۸
۱۲	۸/۸
۱۳	۸/۶
۱۴	۸/۶

جدول ۴-۲- رده بندی خاک‌ها بر اساس میزان pH (Soil Science Society of America, 1997)

pHمقدار	**pHتوصیف**
<۴/۵	به شدت اسیدی
۴/۶-۵/۵	اسیدی خیلی زیاد
۵/۶-۶	اسیدی زیاد
۶/۱-۶/۵	نسبتاً اسیدی
۶/۶-۷/۳	خنثی
۷/۴-۷/۸	کمی قلیایی
۷/۹-۸/۴	نسبتا قلیایی
۸/۵-۹	قلیایی خیلی زیاد
>۹/۱	به شدت قلیایی

۴-۲-۲- درصد کربنات کلسیم نمونه‌ها

کربنات‌های کلسیم از طریق افزایش pH، بر جذب سطحی فلزات تاثیر غیرمستقیم مهمی دارند. جدول ۴-۳ مقادیر درصد کربنات کلسیم را در نمونه‌های مورد مطالعه نشان می‌دهد. میانگین مقدار کربنات کلسیم در نمونه‌ها ۵۵/۸۵ درصد است که با pH قلیایی کم تا به شدت قلیایی نمونه‌های مورد مطالعه سازگار می‌باشد.

جدول ۴-۳- کربنات کلسیم در نمونه‌های سد باطله

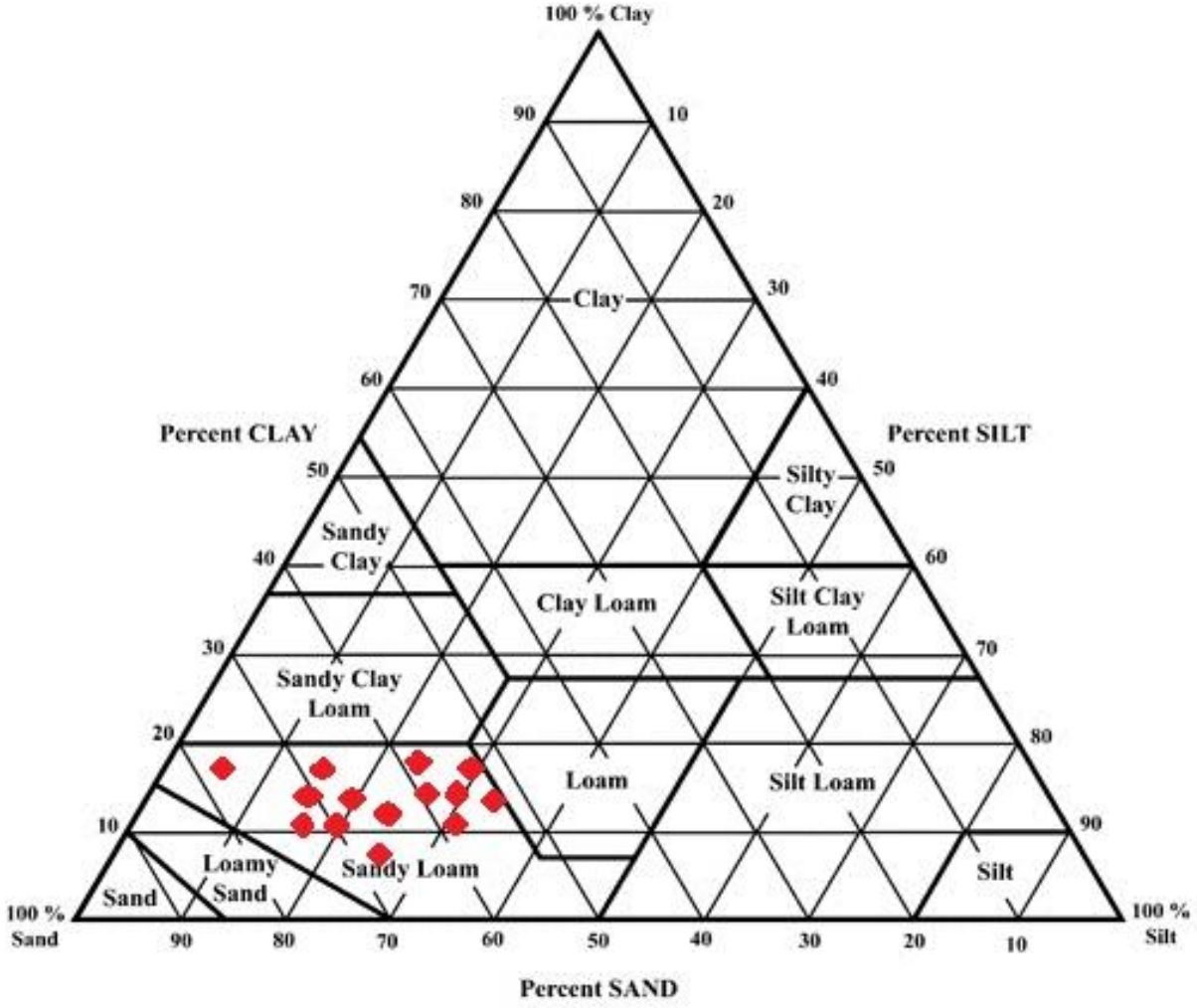
شماره نمونه	کربنات کلسیم (٪)
۱	۶۴/۵
۲	۶۲/۵
۳	۵۰/۵
۴	۵۷/۵
۵	۵۸/۰
۶	۵۵/۵
۷	۵۲/۵
۸	۵۱/۰
۹	۵۳/۵
۱۰	۵۶/۰
۱۱	۵۳/۰
۱۲	۵۳/۵
۱۳	۵۵/۵
۱۴	۵۸/۵

۴-۲-۳- بافت نمونه‌ها

میزان رس موجود در نمونه‌ها، نشانگر خوبی برای تشخیص آلودگی عناصر بالقوه سمّی می‌باشد. رس‌ها به دلیل دانه ریز بودن و داشتن سطح جذب بالا اغلب موجب انباشت و غنی‌شدگی عناصر بالقوه سمّی در خاک یا باطله می‌شوند (He *et al.*, 2000). با توجه به تعیین بافت نمونه‌ها به روش هیدرومتری (جدول ۴-۴) و همچنین بر اساس طبقه بندی USDA، بافت نمونه‌ها، لومی - ماسه‌ای (Sandy loam) است (شکل ۴-۱). با توجه به بالا بودن درصد ذرات دانه درشت در بیشتر نمونه‌ها، نمونه‌ها را می‌توان در رده میان بافت قرار داد. در خاک‌های لومی ماسه‌ای، به دلیل پایین بودن درصد رس، تبادل کاتیونی کم می‌شود و در نتیجه فلزات به راحتی وارد آب‌های بین بافتی و در نهایت وارد آب‌های زیرزمینی می‌شوند (He *et al.*, 2000).

جدول ۴-۴- بافت نمونه‌های باطله فرآوری

شماره نمونه	ماسه (٪)	سیلت (٪)	رس (٪)	بافت
۱	۵۱/۲	۳۶/۸	۱۲/۰	Sandy loam
۲	۵۹/۰	۳۰/۸	۱۰/۲	Sandy loam
۳	۶۸/۰	۱۸/۲	۱۳/۸	Sandy loam
۴	۵۸/۰	۲۷/۶	۱۴/۴	Sandy loam
۵	۵۹/۶	۲۷/۸	۱۲/۶	Sandy loam
۶	۶۵/۳	۲۵/۰	۹/۷	Sandy loam
۷	۷۰/۰	۲۱/۰	۹/۰	Sandy loam
۸	۷۷/۰	۷/۰	۱۶/۰	Sandy loam
۹	۵۰/۴	۳۵/۶	۱۴/۰	Sandy loam
۱۰	۵۵/۰	۳۰/۴	۱۴/۴	Sandy loam
۱۱	۶۷/۰	۲۵/۴	۷/۶	Sandy loam
۱۲	۷۰/۴	۲۱/۶	۸/۰	Sandy loam
۱۳	۷۳/۰	۲۱/۶	۸/۰	Sandy loam
۱۴	۷۰/۲	۱۹/۸	۱۰/۰	Sandy loam



شکل ۴-۱- مثلث رده بندی خاک و موقعیت نمونه‌های مورد مطالعه بر روی آن

۴-۲-۴- ظرفیت تبادل کاتیونی (CEC) نمونه‌ها

ظرفیت تبادل کاتیونی یکی از مهم‌ترین ویژگی‌های شیمیایی است که می‌تواند توانایی نمونه خاک یا باطله را برای جذب و رها سازی عناصر نشان دهد. ظرفیت تبادل کاتیونی عبارت است از حداکثر مقدار کاتیونی که وزن معینی از نمونه قادر است در خود جذب یا نگهداری نماید. به طور کلی می‌توان گفت که با افزایش درصد رس، ماده آلی و pH، میزان بارهای منفی کلوئیدهای خاک افزایش یافته و در نتیجه میزان ظرفیت تبادل کاتیونی خاک افزایش و در نتیجه قابلیت آن برای جذب عناصر بالقوه سمّی افزایش می‌یابد (Mirkhani, 2005). متسون (Metson, 1956)، رده بندی از CEC خاک را ارائه کرده است. بر

اساس این رده بندی (جدول ۴-۵)، CEC کمتر از ۵ و بالاتر از ۴۰ به ترتیب بیانگر ظرفیت تبادل کاتیونی بسیار پایین و بسیار بالا است.

جدول ۴-۵- رده بندی کیفی CEC خاک (Metson, 1956)

رده CEC	CEC cmol(+) kg-1
بسیار پایین	۶ >
پایین	۶-۱۲
متوسط	۱۲-۲۵
بالا	۲۵-۴۰
بسیار بالا	۴۰ <

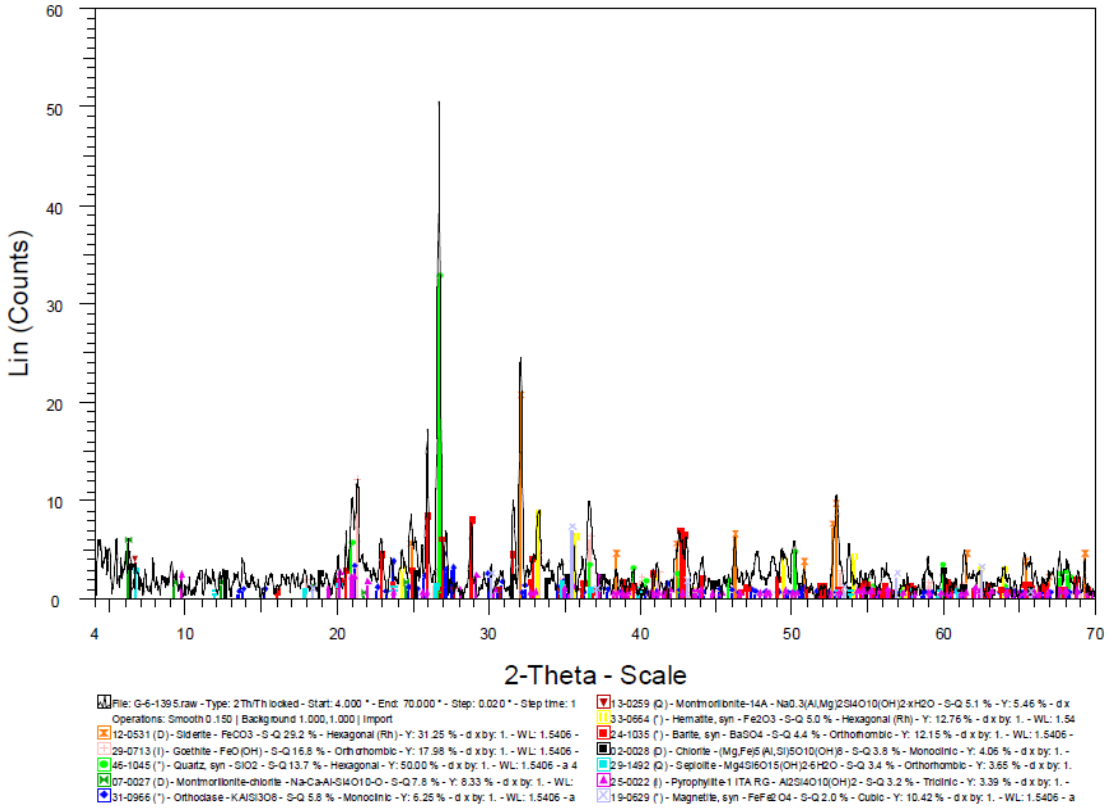
با توجه به مقادیر به دست آمده (جدول ۴-۶)، ظرفیت تبادل کاتیونی (CEC) نمونه‌های باطله‌ی فرآوری، از ۲۷/۳ تا ۳۵/۱ تغییر می‌کند و بنابراین نمونه‌ها دارای ظرفیت تبادل کاتیونی بالا می‌باشند. در بین کانی‌های رسی، کائولینیت کمترین میزان CEC (15 meq > CEC/100 gr) و مونتموریلونیت بیشترین میزان CEC (80 meq < CEC/100 gr) را دارا هستند (Deer et al, 1992). نتایج آنالیز XRDنمونه‌ها نشان می‌دهد که کانی رسی غالب در نمونه‌های مورد مطالعه مونتموریلونیت می‌باشد. این امر در کنار pH بالای نمونه‌ها، دلیل احتمالی افزایش CEC نمونه‌ها است.

جدول ۴-۶- مقادیر CEC در نمونه‌های انتخابی باطله‌های فرآوری

شماره نمونه	CEC cmol(+) kg-1
۱	۲۷/۳
۲	۳۱/۲
۴	۳۵/۱
۵	۳۳/۳
۸	۳۱/۲
۹	۳۱/۹

۴-۳- آنالیز XRD نمونه‌ها

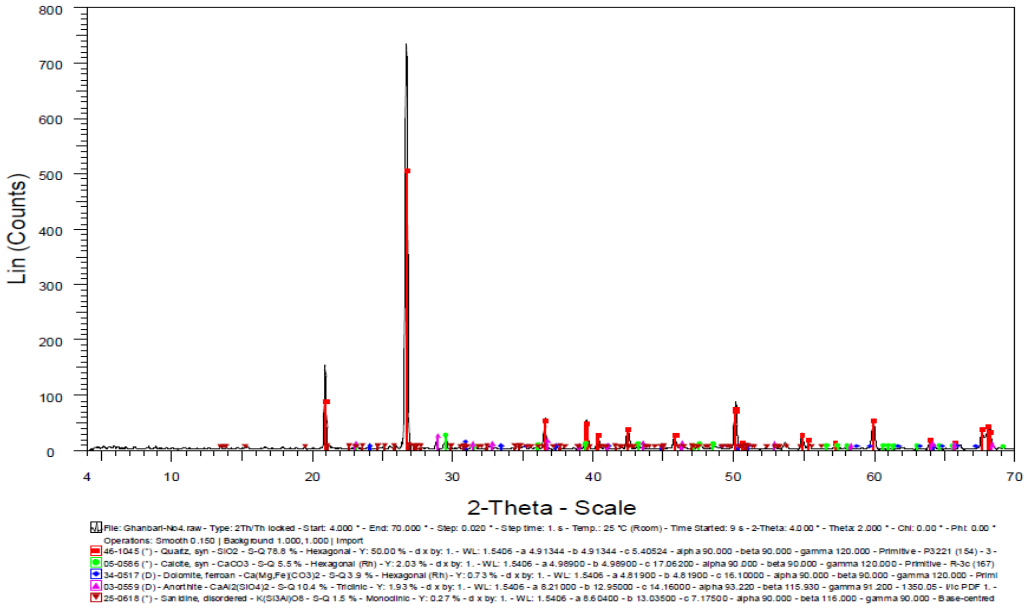
در شکل‌های ۴-۲ و ۴-۳ و جدول‌های ۴-۷ و ۴-۸ نتایج آنالیز XRD بر روی دو نمونه انتخابی ارائه شده است. داده‌های حاصل از آنالیز XRD نمونه‌های منطقه مورد مطالعه نشان می‌دهد که کانی‌های غالب در نمونه‌ها، کوارتز و سیدریت می‌باشند.



شکل ۴-۲- نمودار XRD نمونه شماره ۶ باطله‌ی فرآوری

جدول ۴-۷- نتایج حاصل از آنالیز **XRD** نمونه شماره ۶

سیدریت	گوتیت	کوارتز	مونت‌موریلوونیت	اورتوکلاز	هماتیت	باریت	کلریت	سپیولیت	پیروفیلیت	مگنتیت
۲۹/۲٪	۱۶/۸٪	۱۳/۷٪	۱۲/۹٪	۵/۸٪	۵٪	۴/۴٪	۳/۸٪	۳/۴٪	۳/۲٪	۲٪



شکل ۴-۳- نمودار XRD نمونه شماره ۴ باطله‌ی فرآوری

جدول ۴-۸- نتایج حاصل از آنالیز XRD نمونه شماره ۴

کوارتز	آنورتیت	کلریت	دولومیت	سانیدین
۷۸/۸٪	۱۰/۴٪	۵/۵٪	۳/۹٪	۱/۴٪

۴-۴-آمار توصیفی داده‌های غلظت عناصر بالقوه سمّی

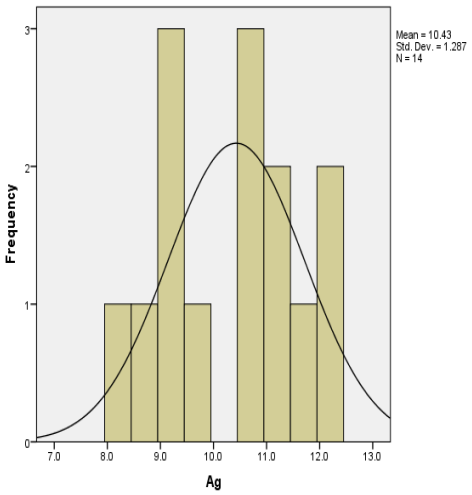
در جدول ۴-۱ آمار توصیفی نمونه‌های باطله‌ی فرآوری مورد مطالعه آورده شده است. میانگین غلظت ۲۰ عنصر در نمونه‌های مورد مطالعه در این پژوهش به ترتیب زیر کاهش می‌یابد (غلظت‌ها بر حسب kg/mg می‌باشد):

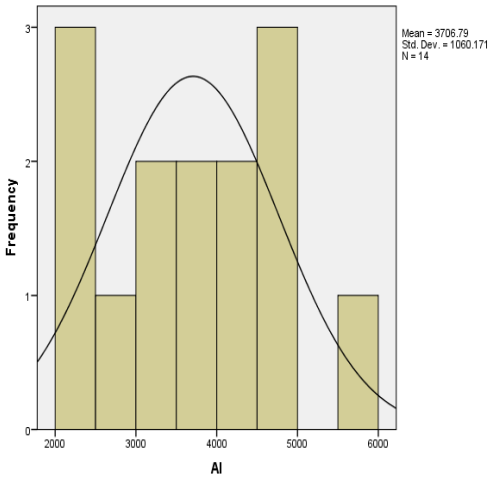
Fe (26414.21) > Mn (10690.21) > Pb (8687.57) > S (4581.36) > Al (3706.79) > Zn (3666.21) > Cu (122.57) > Sb (64.07) > Ni (33.57) > Th (26.63) > As (22.93) > Co (18.86) > V (17.86) >Cr (17.14) > Cd (12.73) > Ag (10.42) > Y (3.86) > Sc (2.15) > Yb (1.04) > Mo (1.04).

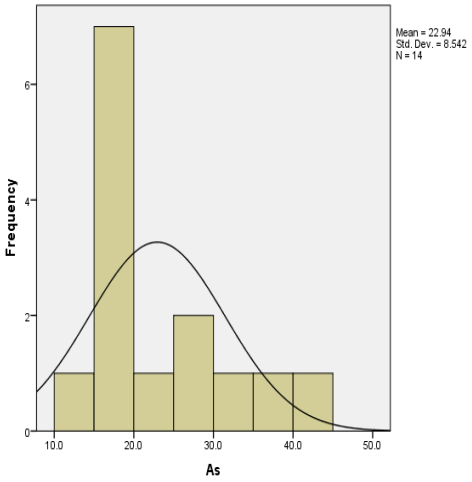
با توجه به ضریب تغییرات (نسبت انحراف معیار به میانگین مقادیر)، تیزشدگی (Kurtosis) و چولگی (Skewness) داده‌ها (جدول ۴-۱) و همچنین با توجه به شکل ۴-۴، توزیع عنصر اسکاندیم دارای بیشترین شباهت به توزیع نرمال است، و بنابراین در این مطالعه می‌توان آن را به عنوان عنصر بهنجار کننده ژئوشیمیایی در نظر گرفت.

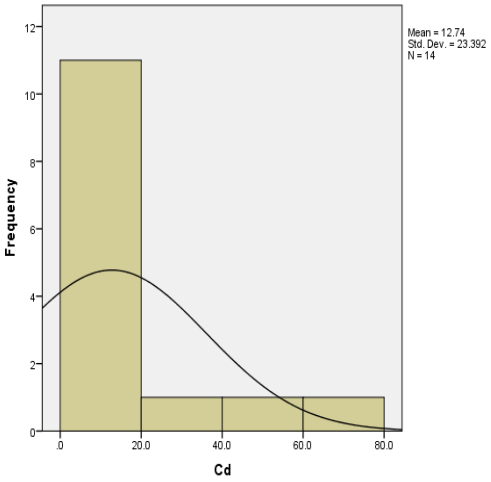
جدول ۴-۹- آمار توصیفی غلظت عناصر بالقوه سمّی در نمونه‌های باطله فرآوری معدن سرب و روی آهنگران

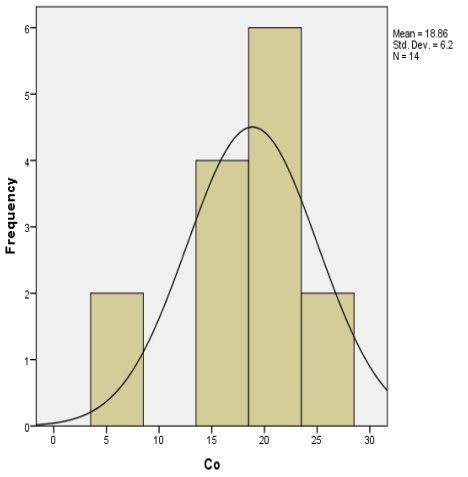
عناصر	حداقل	حداکثر	میانگین	انحراف معیار	ضریب تغییرات	چولگی	تیز شدگی
Ag	۸/۲	۱۲/۴	۱۰/۴۲	۱/۲۸	۰/۱۲	-۰/۰۸	-۰/۹۹
Al	۲۲۱۵/۰	۵۶۴۲/۰	۳۷۰۶/۷۹	۱۰۶۰/۱۷	۲/۱۸	۰/۱۰	-۰/۹۵
As	۱۴/۵	۴۰/۵	۲۲/۹۳	۸/۵۴	۰/۳۷	۱/۰۰	-۰/۳۷
Cd	۱/۱	۷۷/۵	۱۲/۷۳	۲۳/۳۹	۰/۱۲	۲/۲۷	۴/۴۷
Co	۶/۰	۲۸/۰	۱۸/۸۶	۶/۲۰	۰/۳۲	-۰/۸۵	۰/۳۳
Cr	۹/۰	۲۸/۰	۱۷/۱۴	۵/۲۶	۰/۳۰	۰/۱۲	۰/۰۹
Cu	۵۶/۰	۲۲۹/۰	۱۲۲/۵۷	۵۳/۵۴	۰/۴۳	۰/۸۱	-۰/۰۶
Fe	٪۱۰	۹۹۰۰۳/۰	۲۶۴۱۴/۲۱	۴۰۷۰۳/۸۹	۱/۵۴	۱/۱۵	-۰/۴۸
Mn	۱۴۹۰/۰	۱۴۰۷۲/۰	۱۰۶۹۰/۲۱	۴۰۴۱/۲۳	۲/۶۱	-۱/۴۰	-۱/۲۹
Mo	۰/۶۰	۲/۲	۱/۰۴	۰/۴۹	۰/۴۷	۱/۱۹	۰/۵۸
Ni	۱۴/۰	۴۷/۰	۳۳/۵۷	۸/۶۵	۰/۲۵	-۱/۲۳	۱/۸۱
Pb	۵۵۳۰/۰	۱۲۲۰۲/۰	۸۶۸۷/۵۷	۱۹۶۲/۲۰	۰/۲۲	۰/۳۴	-۰/۴۳
S	۱۴۹۸/۰	۱۰۲۷۲/۰	۴۵۸۱/۳۶	۲۷۰۸/۴۸	۰/۵۹	۰/۶۸	-۰/۲۷
Sb	۳/۱	۲۳۸/۲	۶۴/۰۶	۸۶/۴۱	۱/۸۰	۱/۴۱	۰/۳۵
Sc	۱/۸	۲/۵	۲/۱۵	۰/۱۹	۰/۶۶	۰/۲۰	۰/۳۳
Th	۷/۶	۵۲/۷	۲۶/۶۳	۱۷/۹۸	۳/۲۸	۰/۳۸	-۱/۹۰
V	۱۰/۰	۳۰/۰	۱۷/۸۶	۶/۵۹	۰/۳۶	۰/۲۳	-۱/۱۰
Y	۲/۰	۶/۰	۳/۸۶	۱/۳۵	۰/۳۴	۰/۵۱	-۰/۵۶
Yb	۰/۳	۱/۶	۱/۲۲	۰/۴۲	۰/۳۴	-۱/۰۶	۰/۲۹
Zn	۰/۳	۲۸۶۱۲/۰	۳۶۶۶/۲۱	۷۶۹۹/۰۴	۱/۷۶	۳/۰۶	۹/۷۷

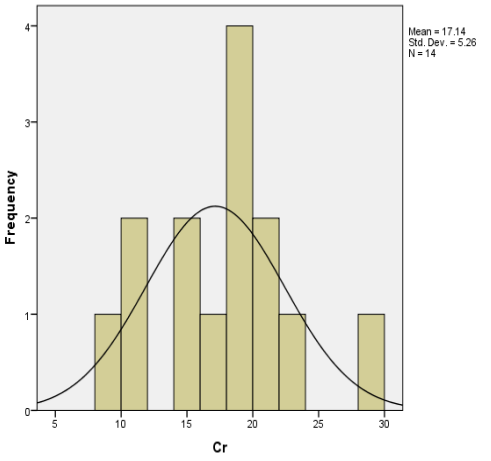

Mean = 10.43
Std. Dev. = 1.287
N = 14
Frequency
Ag

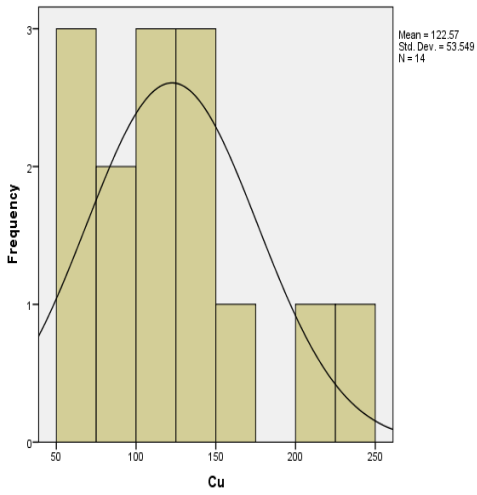

Mean = 3706.79
Std. Dev. = 1060.171
N = 14
Frequency
Al

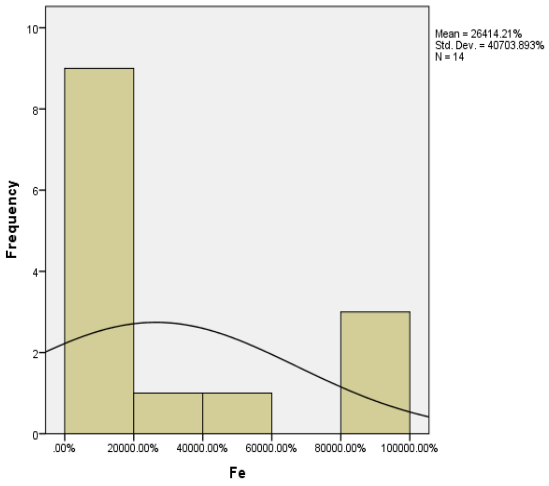

Mean = 22.94
Std. Dev. = 8.542
N = 14
Frequency
As

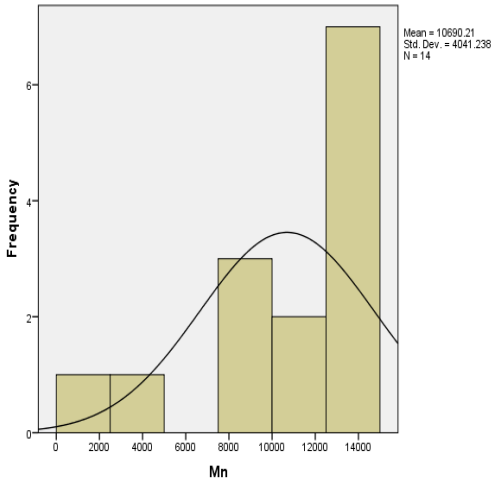

Mean = 12.74
Std. Dev. = 23.392
N = 14
Frequency
Cd

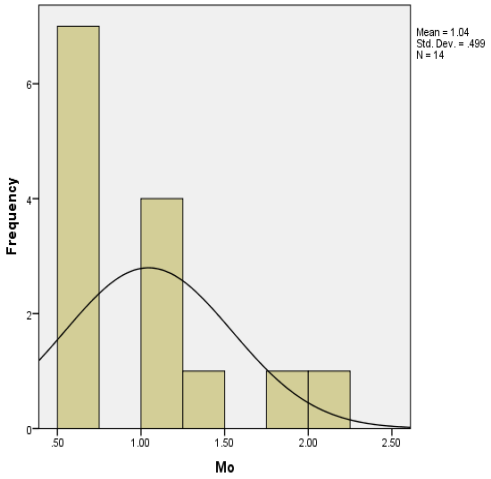

Mean = 18.86
Std. Dev. = 6.2
N = 14
Frequency
Co

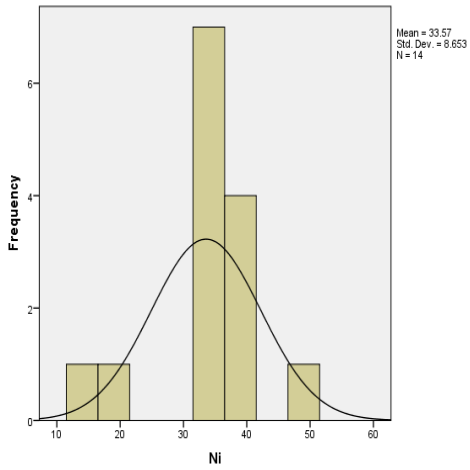

Mean = 17.14
Std. Dev. = 5.26
N = 14
Frequency
Cr

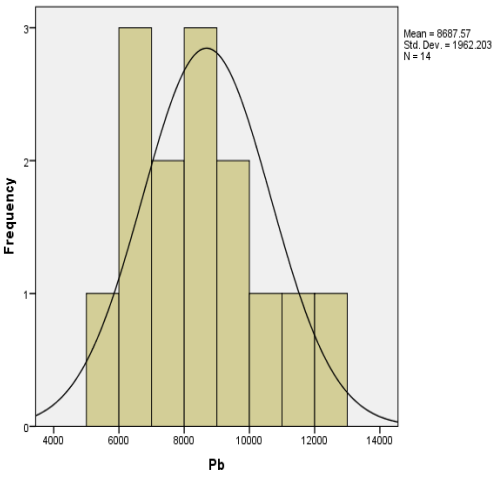

Mean = 122.57
Std. Dev. = 53.549
N = 14
Frequency
Cu

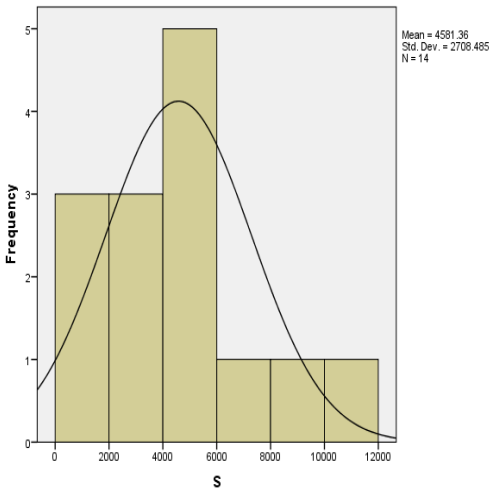

Mean = 26414.21%
Std. Dev. = 40703.893%
N = 14
Frequency
Fe

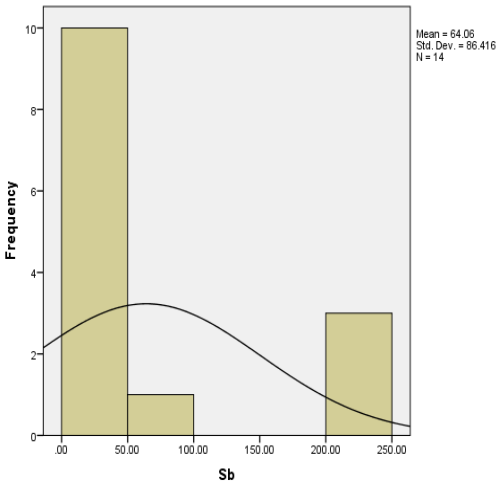

Mean = 10690.21
Std. Dev. = 4041.238
N = 14
Frequency
Mn

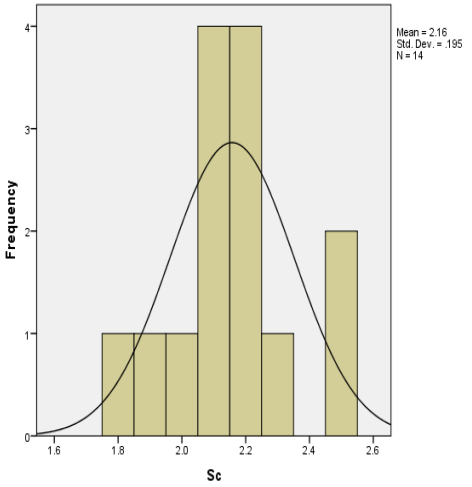

Mean = 1.04
Std. Dev. = .499
N = 14
Frequency
Mo

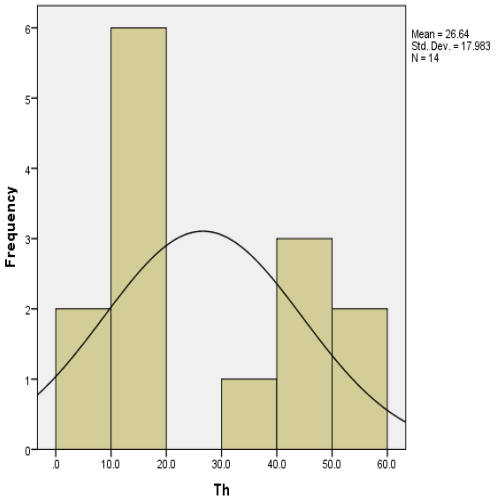

Mean = 33.57
Std. Dev. = 8.653
N = 14
Frequency
Ni

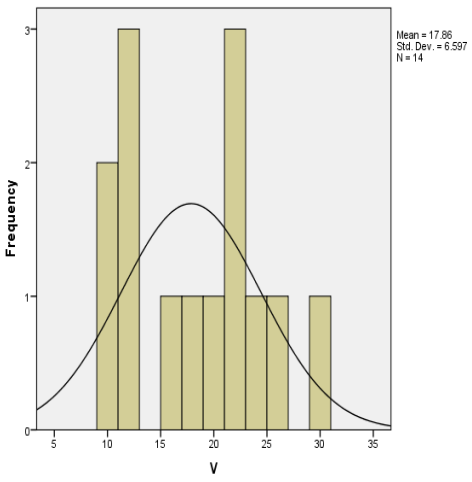

Mean = 8687.57
Std. Dev. = 1962.203
N = 14
Frequency
Pb

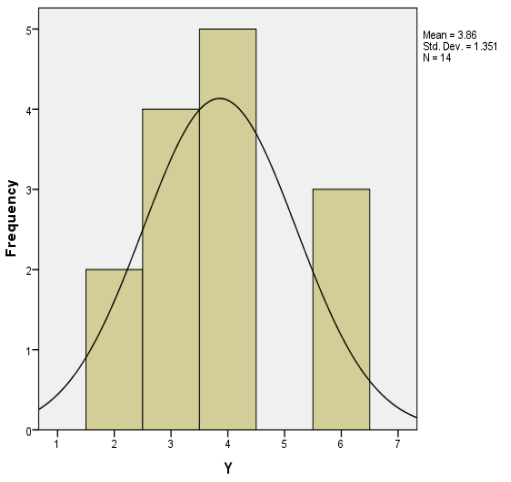

Mean = 4581.36
Std. Dev. = 2708.485
N = 14
Frequency
S

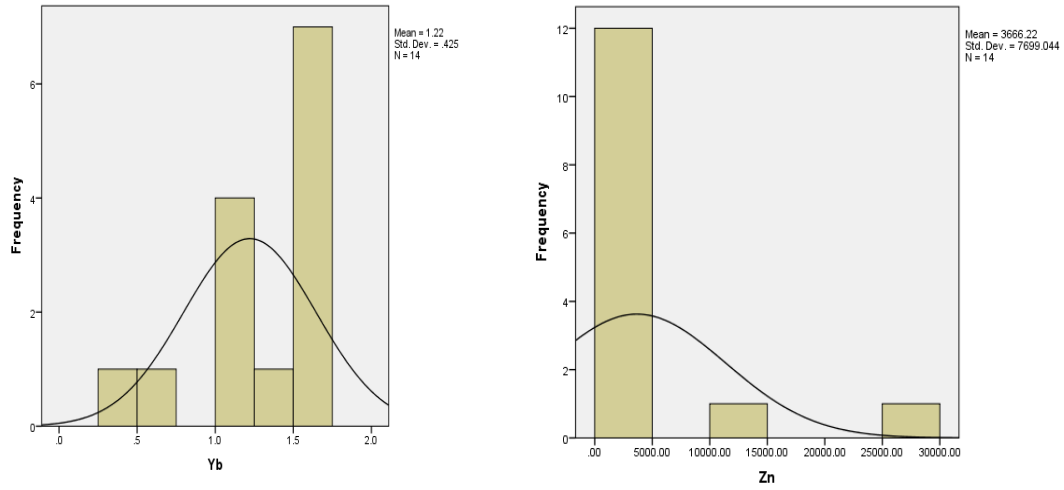

Mean = 64.06
Std. Dev. = 86.416
N = 14
Frequency
Sb


Mean = 2.16
Std. Dev. = .195
N = 14
Frequency
Sc


Mean = 26.64
Std. Dev. = 17.983
N = 14
Frequency
Th


Mean = 17.86
Std. Dev. = 6.597
N = 14
Frequency
V


Mean = 3.86
Std. Dev. = 1.351
N = 14
Frequency
Y



شکل ۴-۴- نمودارهای ستونی توزیع عناصر در نمونه‌های مورد مطالعه

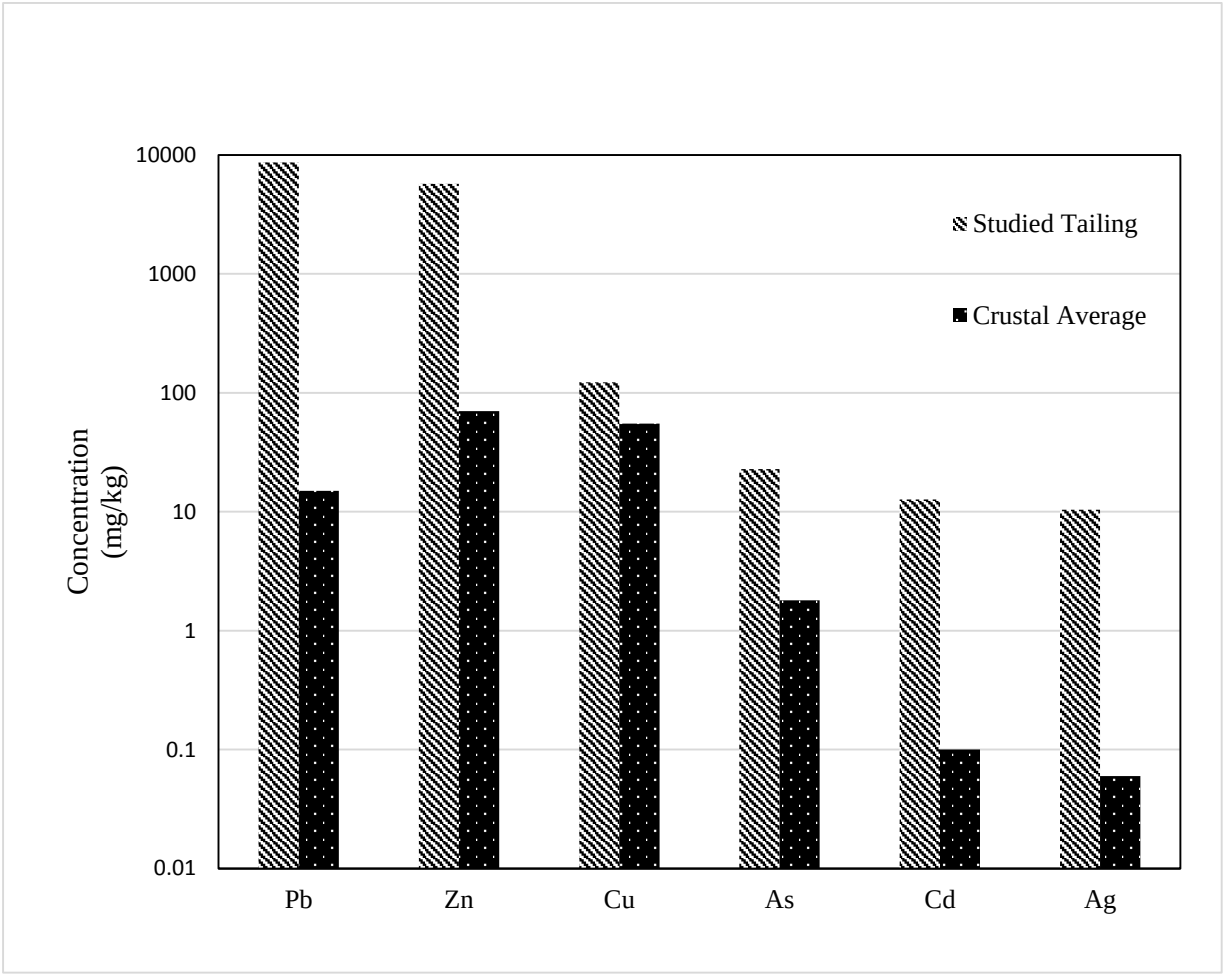
۴-۵- ارزیابی کمی شدت آلودگی خاک به عناصر بالقوه سمّی

به منظور ارزیابی درجه آلودگی نمونه‌های زیست محیطی، مقایسه‌ی غلظت عناصر بالقوه سمّی با یک نمونه مرجع غیرآلوده ضروری است. نمونه مرجع باید معرف ترکیب زمینه‌ی منطقه مورد مطالعه بوده و از هر گونه منبع آلودگی انسانی دور باشد، چرا که نمونه‌ی مرجع، مبنایی برای مقایسه و اندازه‌گیری غلظت فلزات در نمونه‌های آلوده است (Abrahim and Parker, 2008). پژوهشگران به طور معمول از ترکیب میانگین خاک جهانی، ترکیب شیل میانگین و یا ترکیب میانگین پوسته‌ای به عنوان نمونه مرجع برای ارزیابی آلودگی استفاده می‌کنند (Kabata-Pendias, 2011). برای ارزیابی آلودگی باطله‌های معدنی، استفاده از ترکیب پوسته‌ی میانگین خاک و رسوبات به عنوان نمونه مرجع، امری متداول است، بنابراین به منظور ارزیابی آلودگی باطله‌های فرآوری معدن آهنگران به عناصر Pb، Zn، Cu، As، Cd و Ag نمونه‌ها با ترکیب میانگین پوسته‌ای مقایسه شدند (جدول ۴-۱۰).

جدول ۴-۱۰- غلظت عناصر بالقوه سمّی در نمونه‌های باطله‌ی فرآوری معدن سرب و روی آهنگران (بر حسب kg/mg)

نمونه	Pb	Zn	Cu	As	Cd	Ag
۱	۶۷۲۵	۳۰۰	۲۱۶	۳۴/۳	۱/۲	۹/۴
۲	۶۹۳۲	۲۸۰	۲۲۹	۳۵/۲	۱/۲	۹/۴
۳	۹۹۶۰	۱۰۶۲	۵۶	۲۵/۱	۱/۹	۱۰/۶
۴	۶۵۹۵	۲۸۰۳۶	۸۶	۱۶/۶	۷۷/۵	۱۰/۹
۵	۵۵۳۰	۲۸۶۱۲	۷۳	۱۴/۵	۵۲/۹	۸/۹
۶	۱۰۴۸۲	۳۰۶۲	۱۳۸	۱۶/۰	۵/۵	۱۱/۲
۷	۷۹۸۶	۵۷۸	۷۹	۱۶/۶	۱/۱	۸/۲
۸	۱۲۲۰۲	۹۸۶	۱۲۵	۱۸/۹	۲/۱	۱۲/۲
۹	۸۶۸۴	۴۳۱	۱۷۲	۴۰/۵	۱/۵	۱۱/۸
۱۰	۹۲۱۳	۱۰۸۸۳	۶۴۴/۰	۲۱/۷	۲۲/۳	۱۰/۸
۱۱	۱۱۸۷۵	۲۷۶۰	۱۴۳	۲۹/۵	۵/۰	۱۲/۴
۱۲	۸۷۹۱	۸۸۴	۱۱۸	۱۶/۸	۲/۱	۹/۲
۱۳	۷۸۸۸	۷۲۴	۱۰۰	۱۶/۵	۱/۸	۹/۹
۱۴	۸۶۶۲	۷۷۵	۱۱۷	۱۸/۹	۲/۲	۱۱/۱

مقایسه میانگین غلظت عناصر بالقوه سمّی در نمونه‌های باطله‌ی معدن آهنگران با ترکیب میانگین پوسته‌ای (شکل ۴-۵) نشان می‌دهد که غلظت تمامی عناصر در نمونه‌ها بیش از متوسط آن‌ها در پوسته‌ی میانگین می‌باشد. همچنین نتایج نشان می‌دهد که در نمونه‌های باطله، غلظت عناصر Zn, Pb وCd, Ag در مقایسه با عناصر Cu, As تفاوت بیشتری با پوسته‌ی میانگین دارد. با توجه به این نتایج می‌توان چنین استنباط کرد که باطله‌های فرآوری معدن سرب و روی آهنگران به عناصر مورد مطالعه، به ویژه Cd, Zn, Pb وAg آلوده هستند و در نتیجه پتانسیل آلودگی منابع آب سطحی و زیرزمینی، خاک‌ها و محصولات زراعی اطراف معدن را دارد.



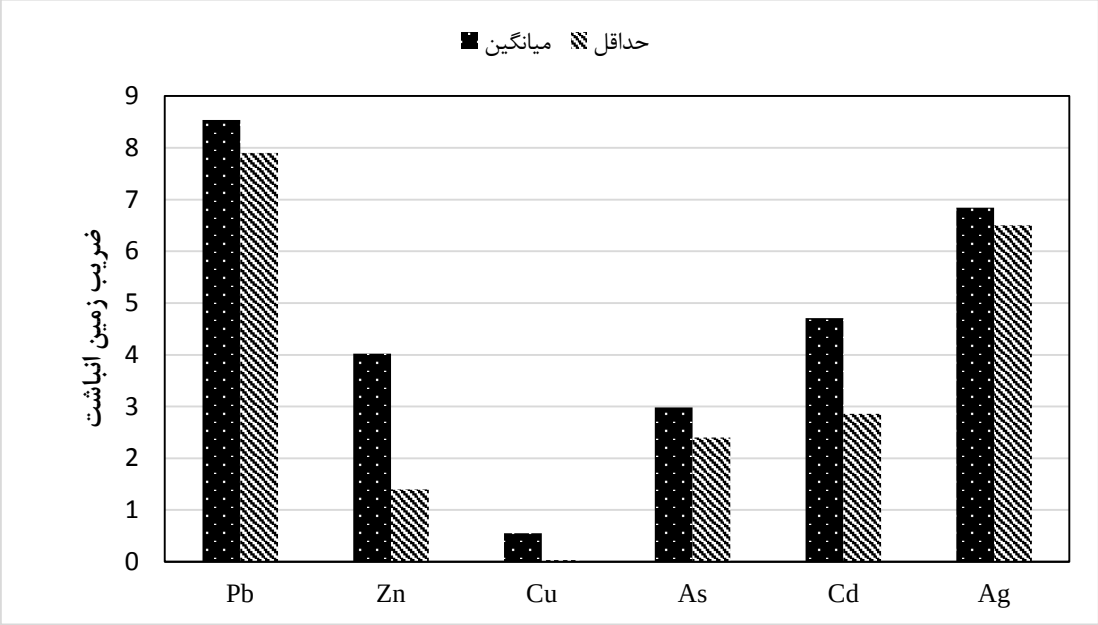
شکل ۴-۵- مقایسه میانگین غلظت عناصر بالقوه سمّی در نمونه‌های مورد مطالعه با میانگین پوسته‌ای

۴-۶- شاخص‌های ژئوشیمیایی

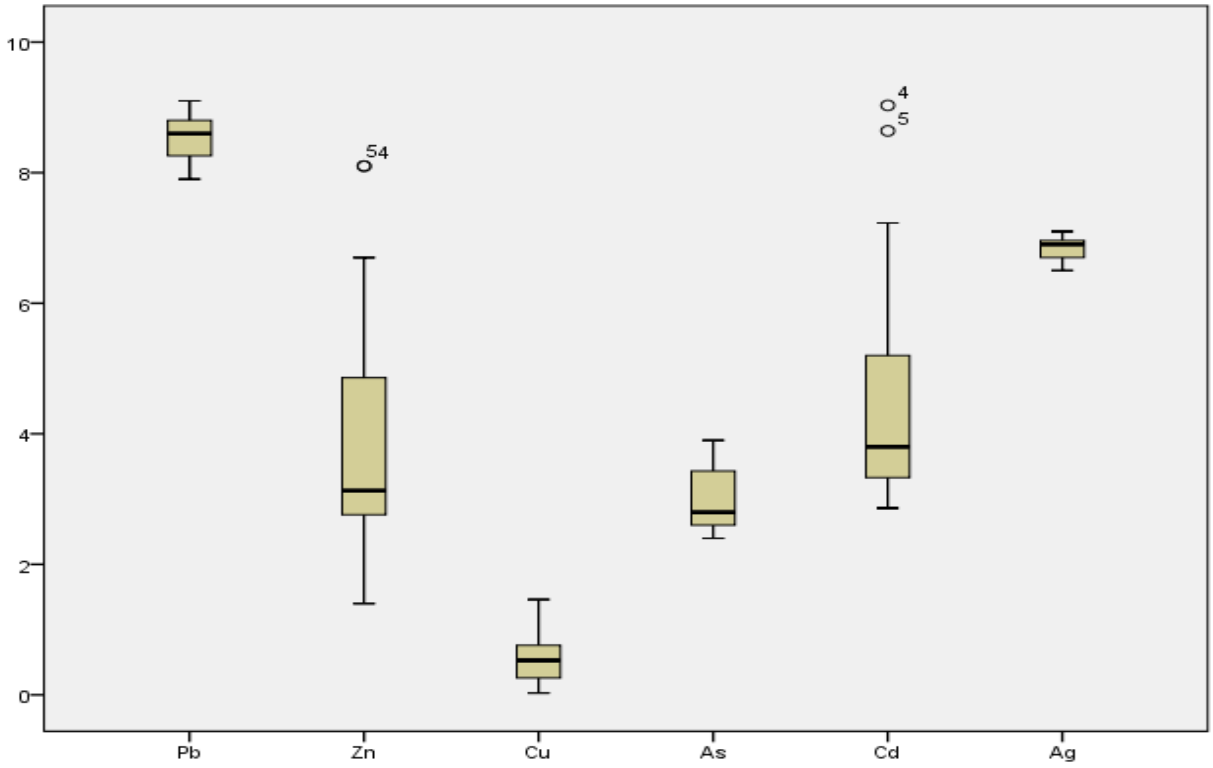
به منظور ارزیابی شدت آلودگی نمونه‌های باطله‌ی معدن آهنگران، علاوه بر مقایسه غلظت‌های بدست آمده با ترکیب پوسته میانگین، از شاخص‌ها یا اندیس‌های ژئوشیمیایی نیز استفاده شد. شاخص‌های ژئوشیمیایی مورد استفاده در این پژوهش عبارتنداز: مانند شاخص زمین انباشت، ضریب غنی شدگی، ضریب آلودگی، ضریب بار آلودگی، درجه آلودگی اصلاح شده، شاخص آلودگی تجدید نظر شده، شاخص آلودگی یکپارچه، ضریب خطر و شاخص خطر پذیری کل. در ادامه نتایج حاصل از محاسبه‌ی این شاخص‌ها، مورد بررسی قرار می‌گیرد.

۴-۶-۱- ضریب زمین انباشت

ضریب زمین‌انباشت عناصر بالقوه سمّی (Pb، Zn، Cu، As، Cd و Ag) در نمونه‌های مورد مطالعه با استفاده از داده‌های ژئوشیمیایی نمونه‌ها و غلظت‌های متناظر آن‌ها در نمونه مرجع (ترکیب پوسته‌ای) محاسبه شد. تغییرات میانگین ضریب زمین انباشت عناصر بالقوه سمّی در نمونه‌های باطله به صورت Pb >Ag >Cd >Zn >As >Cu است (شکل ۴-۶). شکل ۴-۷، نمودار جعبه‌ای مقادیر ضریب زمین انباشت مختلف در نمونه‌های باطله‌ی مورد مطالعه و جدول ۴-۱۱ شدت آلودگی باطله‌های فرآوری را بر اساس ضریب زمین انباشت نشان می‌دهد. با توجه به رده بندی ضریب زمین انباشت (جدول۳-۲) نمونه‌های مورد مطالعه نسبت به Cu دارای آلودگی متوسط، نسبت به فلز As دارای آلودگی زیاد و نسبت به Pb، Zn، Cd و Ag دارای آلودگی بسیار بالایی هستند. همچنین با توجه به نمودار جعبه‌ای، نمونه شماره ۴ و ۵ نسبت به عناصر Zn و Cd آلودگی بسیار بالا را نشان می‌دهد و عناصر Zn و Cd نسبت به عناصر دیگر از شدت آلودگی بیشتری برخوردار هستند.



شکل ۴-۶- مقادیر شاخص زمین انباشت (I_{geo}) عناصر بالقوه سمّی نمونه‌های باطله فرآوری معدن سرب روی آهنگران



شکل ۴-۷- نمودار جعبه‌ای ضرایب زمین انباشت عناصر مورد مطالعه در نمونه‌های باطله‌ی فرآوری

جدول ۴-۱۱- شدت آلودگی نمونه‌های باطله‌ی فرآوری بر اساس ضریب زمین انباشت (Muller, 1969)

مقدار Igeo	رده	درجه آلودگی	باطله فرآوری معدن آهنگران
≤۱	۱	غیر آلوده	_
۰-۱	۲	غیر آلوده تا آلودگی متوسط	_
۱-۲	۳	آلودگی متوسط	Cu
۲-۳	۴	آلودگی متوسط تا زیاد	_
۳-۴	۵	آلودگی زیاد	As
۴-۵	۶	آلودگی زیاد تا شدید	_
> ۵	۷	به شدت آلوده	Pb، Zn، Cd، Ag

۴-۶-۲- ضریب غنی‌شدگی

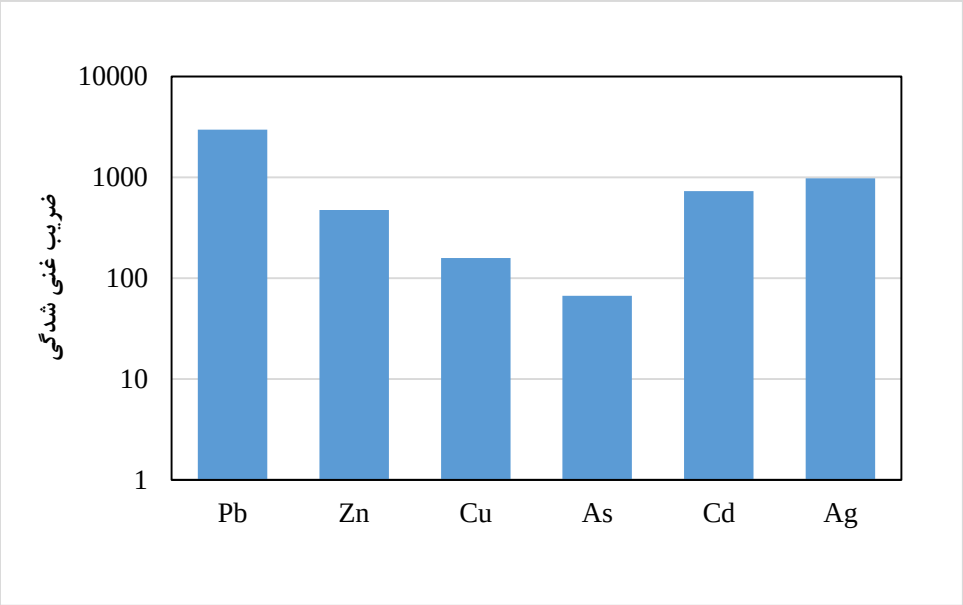
در این مطالعه برای محاسبه ضریب غنی شدگی، از ترکیب میانگین پوسته‌ای به عنوان محیط مرجع و از فلز اسکاندیم به دلیل ضریب تغییرات کمتر (CV =۰/۶۶) و غلظت یکنواخت آن نسبت به سایر عناصر در محیط، به عنوان عنصر مرجع استفاده شد. در جدول ۴-۱۲ مقادیر ضریب غنی شدگی برای عناصر مورد مطالعه آورده شده است. با توجه به این جدول، میانگین ضرایب غنی‌شدگی عناصر به صورت زیر کاهش می‌یابد:

Pb > Ag > Cd > Zn > As > Cu

جدول ۴-۱۲- آمار توصیفی ضرایب غنی‌شدگی فلزات در باطله‌های معدن

فلزات	حداقل	حداکثر	میانگین
Pb	۲۲۴۷/۶۶	۴۴۸۶/۰۲	۲۹۷۳/۵۱
Zn	۲۰/۰۱	۲۴۹۹/۳۰	۴۷۵/۴۷
Cu	۵/۳۳	۲۰/۸۱	۱۱/۳۴
As	۴۱/۲۵	۱۲۰/۵۳	۶۶/۸۸
Cd	۵۵/۵۵	۴۵۳۲/۱۶	۷۲۸/۵۹
Ag	۷۴۵/۴۵	۱۲۲۰	۹۷۴/۵۶

با توجه به داده‌های به دست آمده (شکل ۴-۸)، تمامی نمونه‌های مورد مطالعه نسبت به عناصر بالقوه سمّی Pb، Zn، Cu، As، Cd و Ag دارای غنی‌شدگی بی‌نهایت بالا هستند (Sutherland *et al*., 2000). این امر، لزوم پاکسازی باطله‌های فرآوری و انجام تمهیدات زیست محیطی برای سدهای باطله‌ی معدن سرب و روی آهنگران را مورد تأکید قرار می‌دهد.



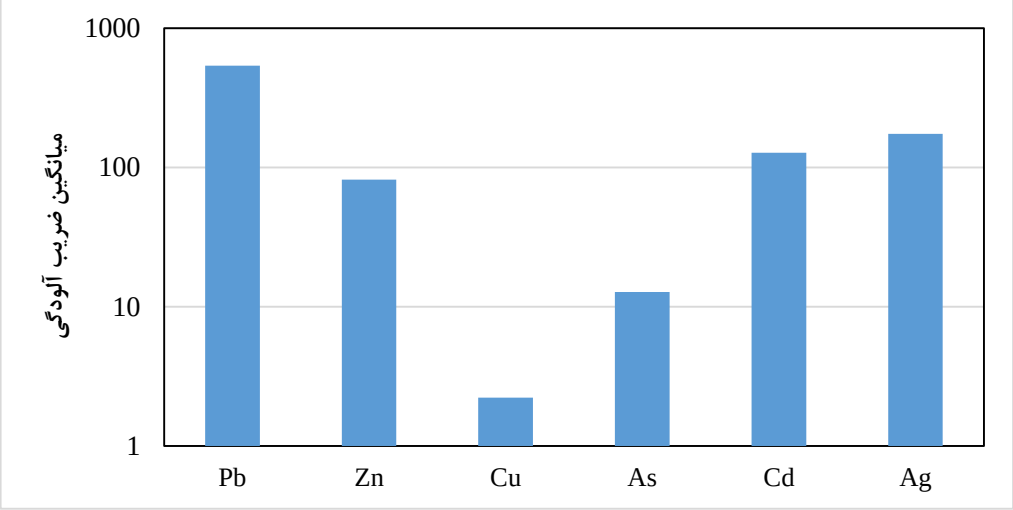
شکل ۴-۸- میانگین ضرایب غنی‌شدگی فلزات مورد مطالعه در باطله‌های فرآوری

۴-۶-۳- ضریب آلودگی

بر اساس جدول (۴-۳) و میانگین ضریب آلودگی در باطله‌ها جدول (۴-۱۳)، عناصر بالقوه سمّی Pb، Ag، Cd، Zn و As در نمونه‌های مورد مطالعه بالاتر از ۶ بوده و بنابراین نمونه‌ها نسبت به این عناصر آلودگی بسیار بالایی را نشان می‌دهند. عنصر Cu در رده آلودگی پایین قرار دارد (شکل ۴-۹).

جدول ۴-۱۳- ضریب آلودگی عناصر Pb، Zn، Cu، As، Cd و Ag نمونه‌های باطله فرآوری (بر حسب kg/mg)

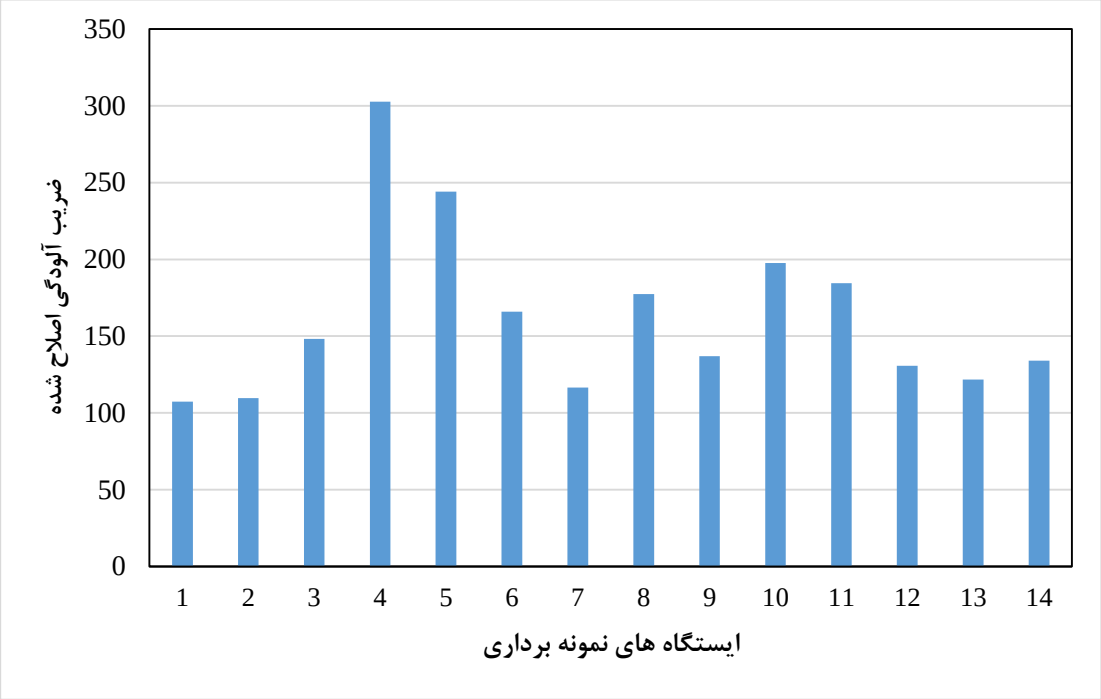
نمونه	Pb	Zn	Cu	As	Cd	Ag
۱	۴۴۸/۳	۴/۲	۳/۹	۱۹/۰	۱۲	۱۵۶/۶
۲	۴۶۲/۲	۴/۰	۴/۱	۱۹/۵	۱۲	۱۵۶/۶
۳	۶۶۴/۰	۱۵/۱	۱/۰	۱۳/۹	۱۹	۱۷۶/۶
۴	۴۳۹/۶	۴۰۸/۷	۱/۵	۹/۲	۷۷۵	۱۸۱/۶
۵	۳۶۸/۶	۴۰۸/۷	۱/۳	۸/۰	۵۲۹	۱۴۸/۳
۶	۶۹۸/۸	۴۳/۷	۲/۵	۸/۸	۵۵	۱۸۶/۶
۷	۵۳۲/۴	۸/۲	۱/۴	۹/۲	۱۱	۱۳۶/۶
۸	۸۱۳/۴	۱۳/۹	۲/۲	۱۰/۵	۲۱	۲۰۳/۳
۹	۵۷۸/۹	۶/۱	۳/۱	۲۲/۵	۱۵	۱۹۶/۶
۱۰	۶۱۴/۲	۱۵۵/۴	۱/۱	۱۲/۰	۲۲۳	۱۸۰/۰
۱۱	۷۹۱/۶	۳۹/۴	۲/۶	۱۶/۳	۵۰	۲۰۶/۶
۱۲	۵۸۶/۰	۱۲/۶	۲/۱	۹/۳	۲۱	۱۵۳/۳
۱۳	۵۲۵/۸	۱۰/۳	۱/۸	۹/۱	۱۸	۱۶۵/۰
۱۴	۵۸۴/۱	۱۱/۰	۲/۱	۱۰/۵	۲۲	۱۸۵/۰



شکل ۴-۹- ضریب آلودگی باطله‌های فرآوری معدن آهنگران

۴-۶-۴- ضریب آلودگی اصلاح شده

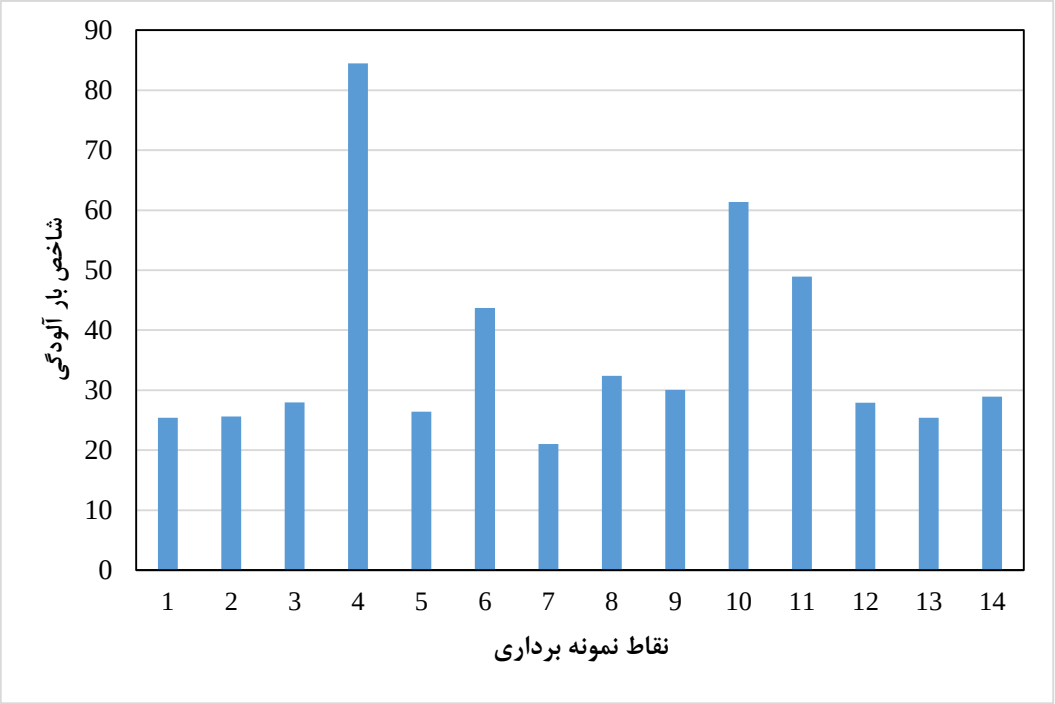
بر اساس شکل ۴-۱۰، تمامی نمونه‌های مورد مطالعه نسبت به عناصر Pb، Zn، Cu، As، Cd و Ag، بی‌نهایت آلوده هستند. به طور کلی درجه آلودگی اصلاح شده بالاتر از ۳۲ نشانه آلودگی بی‌نهایت می‌باشد (Abrahim and Parker, 2008).



شکل ۴-۱۰- ضریب آلودگی اصلاح شده نمونه‌های باطله‌ی فرآوری

۴-۶-۵- ضریب بار آلودگی (PLI)

مقدار PLI نزدیک به عدد یک نشان دهنده نزدیک بودن غلظت به مقدار زمینه است، در صورتی که PLI بالاتر از یک، نشانگر آلودگی نمونه‌ها است. محاسبه‌ی PLI نمونه‌های باطله‌ی فرآوری (شکل ۴-۱۱) نشان می‌دهد که PLI تمام نمونه‌های باطله‌ی فرآوری، بالاتر از یک بوده و بنابراین این نمونه‌ها به شدت نسبت به عناصر مورد مطالعه، آلوده هستند.



شکل ۴-۱۱- ضریب بار آلودگی نمونه‌های باطله‌ی فرآوری

۴-۶-۶- شاخص آلودگی تجدید نظر شده

در جدول ۴-۱۴، مقادیر حداقل، حداکثر و میانگین مقادیر شاخص آلودگی تجدید نظر شده (PI) عناصر مورد مطالعه ارائه شده است. به طور کلی مقادیر PI برای عناصر Ag و Cu در نمونه‌های باطله فرآوری به ترتیب، ۰/۱ تا ۰/۳۱ و ۰/۰۲ تا ۰/۵۱ است، که نشان می‌دهد باطله‌ها نسبت به این دو عنصر نا آلوده می‌باشند. مقدار PI برای عنصر As، از ۰/۲۰ تا ۲/۷۰ متغیر می‌باشد که نشان دهنده‌ی آلودگی متوسط نمونه‌ها نسبت به این عنصر می‌باشد. همچنین مقدار PI برای عناصر Pb، Zn و Cd آلودگی خیلی بالایی را نشان می‌دهد. بنابراین نمونه‌ها از نظر تمرکز عناصر بالقوه سمّی Pb، Zn و Cd در وضعیت خیلی خطرناکی قرار دارند و پتانسیل زیادی برای آلوده کردن خاک و منابع آب سطحی و زیرزمینی منطقه را دارا می‌باشد.

جدول ۴-۱۴- شاخص آلودگی تجدید نظر شده (PI) عناصر Pb، Zn، Cu، As، Cd و Ag نمونه‌های باطله فرآوری

	حداقل	حداکثر	میانگین
Pb	۲۰/۱۳	۴۶/۸۲	۳۲/۷۵
Zn	۰/۲۷	۹۳/۷۱	۱۱/۰۲
Cu	۰/۰۲	۰/۵۱	۰/۲۰
As	۰/۲۰	۲/۷۰	۰/۸۲
Cd	۴/۴۲	۱۱۳/۵۷	۲۱/۰۴
Ag	۰/۱۰	۰/۳۱	۰/۱۸

۴-۶-۷- شاخص آلودگی یکپارچه نمرو

بر اساس جدول ۴-۱۵، شاخص آلودگی یکپارچه نمرو (NIPI)، برای همه نمونه‌ها از ۱۸/۰۰ تا ۸۱/۹۹ تغییر می‌کند. میانگین NIPI برابر ۳۱/۶۹ می‌باشد و مقادیر NIPI تمامی نمونه‌ها بیشتر از عدد ۳ می‌باشد. بنابراین باطله‌های فرآوری معدن سرب و روی آهنگران به شدت آلوده می‌باشند.

جدول ۴-۱۵- شاخص آلودگی یکپارچه (NIPI) برای عناصر بالقوه سمّی

NIPI			تعداد نمونه‌ها				
حداقل	حداکثر	میانگین	غیر آلوده	هشدار آلودگی	سطح پایین	سطح متوسط	سطح بالا
۱۸/۰۰	۸۱/۹۹	۳۱/۶۹	۰	۰	۰	۰	۱۴

۴-۶-۸- ضریب خطر و شاخص خطرپذیری کل

محاسبه‌ی ضریب خطر (HQ) و همچنین شاخص خطرپذیری کل (HI)، از طریق مسیر بلع و پوستی، در گروه سنی خردسالان و بزرگسالان نشان داد که مقادیر HQ، ناشی از در معرض قرار گیری هر عنصر، در هر دو گروه سنی به صورت زیر کاهش می‌یابد:

Pb > Zn > Cd > Cu > Ag > As

بنابراین عنصر Pb بیشترین و عنصر As کمترین مقدار HQ را به خود اختصاص می‌دهند. مقدار شاخص خطر پذیری کل (HI)، از طریق بلع، برای خردسالان و بزرگسالان به ترتیب $۸/۴\times۱۰^{-۶}$ و $۳/۲\times۱۰^{-۶}$ می‌باشد. همچنین مقدار شاخص خطرپذیری کل از طریق مسیر پوستی، برای گروه سنی خردسالان و بزرگسالان به ترتیب $۶/۱\times۱۰^{-۸}$ و $۱/۶\times۱۰^{-۸}$ به دست آمد. اگر HI در محدوده‌ی ۳-۱ باشد، نشان دهنده این است که خطر در محدوده کمینه قرار دارد. در این مطالعه مقدار HI از طریق بلع، در رده سنی بزرگسالان بیشتر از خردسالان است ولی مقدار HI از طریق پوستی، در رده سنی خردسالان بیشتر از بزرگسالان است. این موضوع نشان دهنده‌ی این است که عناصر بالقوه سمّی می‌توانند در طولانی مدت، سلامتی ساکنان محلی و کارکنان معدن را تهدید نماید، و بنابراین، توجه به خطر تجمع این عناصر در طولانی مدت، ضروری است.

۴-۷- ارزیابی خطر بالقوه زیست محیطی

در جدول ۴-۱۶ نتایج ارزیابی خطر بالقوه زیست محیطی (RI) نمونه‌های مورد مطالعه ارائه شده است. مقادیر RI به دست آمده برای تمامی نمونه بسیار بالاتر از عدد ۶۰۰ می‌باشند، بنابراین با توجه به رده بندی هاکنسون (Hakanson, 1980) باطله‌های فرآوری معدن سرب و روی آهنگران دارای خطر اکولوژیکی بسیار بالا می‌باشد و باید اقداماتی برای کاهش آلودگی منطقه اتخاذ شود.

جدول ۴-۱۶- مقادیر خطر بالقوه زیست محیطی (PI) نمونه‌های باطله‌ی معدن آهنگران، برای عناصر Pb، Zn، Cu، As و Cd

نمونه	E_i (Pb)	E_i (Zn)	E_i (Cu)	E_i (As)	E_i (Cd)	RI
۱	۲۲۴۱/۶۰	۴/۲۸	۱۹/۶۰	۱۹۰/۵۰	۳۶۰/۰۰	۲۸۱۵/۹۸
۲	۲۳۱۱/۰۰	۴/۰۰	۲۰/۸۰	۱۹۵/۵۰	۳۶۰/۰۰	۲۸۹۱/۳۰
۳	۳۳۲۰/۰۰	۱۵/۱۷	۵/۰۵	۱۳۹/۴۰	۵۷۰/۰۰	۴۰۴۹/۶۲
۴	۲۱۹۸/۳۰	۴۰۸/۷۴	۷/۸۰	۹۲/۲۰	۲۳۲۵۰/۰۰	۲۵۹۵۷/۰۴
۵	۱۸۴۳/۳۰	۴۰۸/۷۴	۶/۶۰	۸۰/۵۰	۱۵۸۷۰/۰۰	۱۸۲۰۹/۱۴
۶	۳۴۹۴/۰۰	۴۳/۷۴	۱۲/۵۰	۸۸/۸۰	۱۶۵۰/۰۰	۵۲۸۹/۰۴
۷	۲۶۶۲/۰۰	۸/۲۵	۷/۱۵	۹۲/۲۰	۳۳۰/۰۰	۳۰۹۹/۶۰
۸	۴۰۶۷/۳۰	۱۳/۹۴	۱۱/۳۵	۱۰۵/۰۰	۶۳۰/۰۰	۴۸۲۷/۵۹
۹	۲۸۹۴/۶۵	۶/۱۵	۱۵/۶۰	۲۲۵/۰۰	۴۵۰/۰۰	۳۵۹۱/۴۰
۱۰	۳۰۷۱/۰۰	۱۵۵/۴۷	۵/۸۰	۱۲۰/۵۰	۶۶۹۰/۰۰	۱۰۰۴۲/۷۷
۱۱	۳۹۵۸/۳۰	۳۹/۴۲	۱۳/۰۰	۱۶۳/۸	۱۵۰۰/۰۰	۵۶۷۴/۵۲
۱۲	۲۹۳۰/۳۰	۱۲/۶۲	۱۰/۷۰	۹۳/۳۰	۶۳۰/۰۰	۳۶۷۶/۹۲
۱۳	۲۶۲۹/۳۰	۱۰/۳۴	۹/۰۵	۹۱/۶۰	۵۴۰/۰۰	۳۲۸۰/۲۹
۱۴	۲۹۲۰/۶۵	۱۱/۰۷	۱۰/۶۰	۱۰۵/۰۰	۶۶۰/۰۰	۳۷۰۷/۳۲

۴-۸- ماتریس همبستگی

در جدول ۴-۱۷ ضرایب همبستگی اسپیرمن (Spearman correlation coefficients) غلظت کل ۲۰ عنصر مورد مطالعه ارائه شده است. به طور کلی ضرایب همبستگی بالا بین عناصر بالقوه سمّی می‌تواند نشانگر منبع آلودگی یکسان و یا رفتار ژئوشیمیایی مشابه آنها باشد (Li and Feng, 2012). با توجه به ضرایب همبستگی اسپیرمن، همبستگی مثبت قابل توجه در $P<0.01$ بین عناصر Ag, Cr, Sc, S, Th, Yb, V, Cd, Co, Mn, Pb, Sb, Zn مشاهده می‌شود. همان‌گونه که اشاره شد، این امر ناشی از رفتار ژئوشیمیایی مشابه و یا منشأ مشترک عناصر می‌باشد. با توجه به مشخص بودن منبع آلودگی در مورد نمونه‌های مورد مطالعه (فعالیت معدنکاری)، همبستگی مثبت عناصر نشانگر نحوه حضور احتمالی آن‌ها

در کانی‌های مختلف است. برای مثال همبستگی Fe-Sb احتمالاً نشانگر حضور عنصر آنتیموان در ساختار کانی پیریت، همبستگی Ag-Pb و V-Pb نشانگر حضور عناصر نقره و وانادیم در ساختار گالن است. همبستگی مثبت Mo-Al و یا Ni-Al می‌تواند نشان دهنده حضور احتمالی عنصر مولیبدن و نیکل در ساختار کانیهای آلومینوسیلیکاتی (کانی‌های رسی) باشد. نتایج XRD (شکل‌های ۴-۲ و ۴-۳ و جدول-های ۴-۷ و ۴-۸) نیز مؤید نتایج همبستگی بین عناصر است، برای مثال، همبستگی بالای آهن با گوگرد، آنتیموان، توریم، مولیبدن، منگنز، کبالت، آلومینیم، روی، وانادیم و ایتربیم، با حضور کانی‌های پیریت، کالکوپیریت، اسفالریت، سیدریت، مگنتیت و هماتیت در باطله‌های معدنی منطقه سازگار است.

جدول۴-۱۷: ماتریس همبستگی اسپیرمن عناصر مورد مطالعه در نمونه های باطله‌ی فرآوری معدن آهنگران

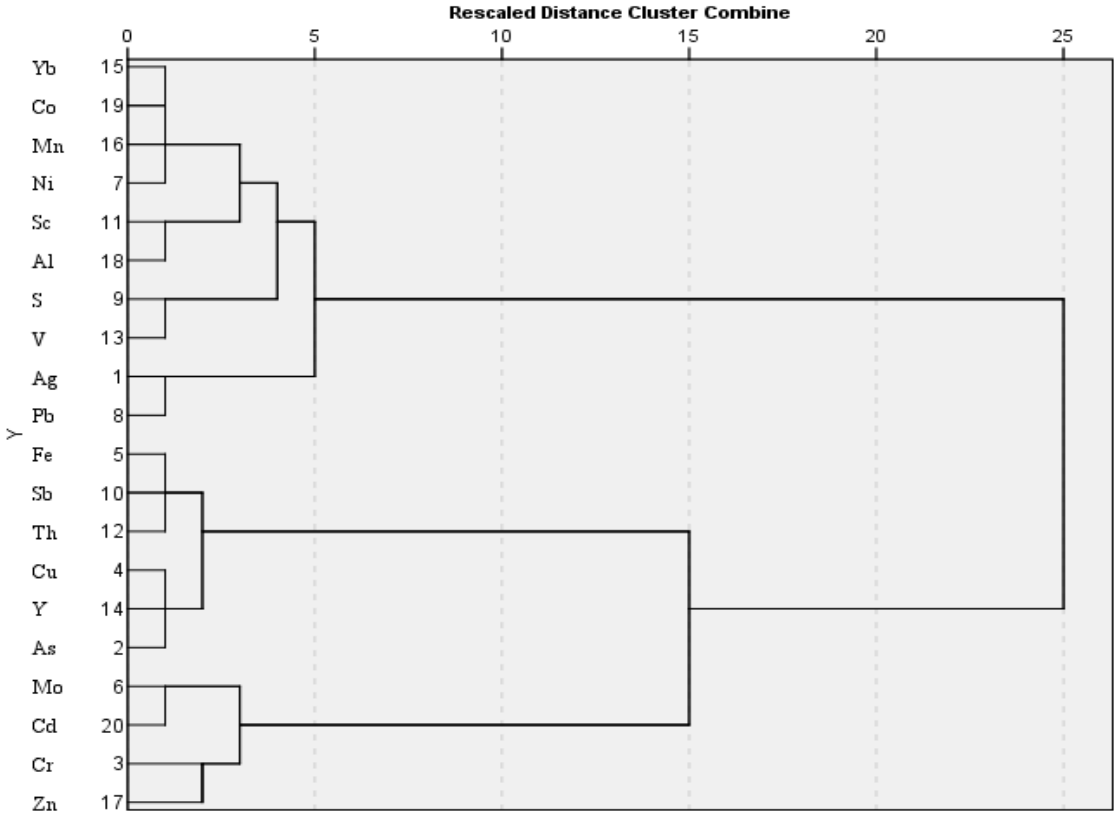
	Ag	As	Cr	Cu	Fe	Mo	Ni	Pb	S	Sb	Sc	Th	V	Y	Yb	Cd	Zn	Mn	Co	Al
Ag	1																			
As	.293	1																		
Cr	-.063	-.501	1																	
Cu	.295	.515	-.779**	1																
Fe	-.192	.395	-.346	.469	1															
Mo	.232	.252	.106	.222	.680**	1														
Ni	-.007	.125	-.289	.223	-.229	-.639*	1													
Pb	.634*	.161	.077	.029	-.694**	-.401	.461	1												
S	-.044	-.366	.412	-.710**	-.791**	-.599*	.088	.415	1											
Sb	.132	.659*	-.299	.459	.781**	.791**	-.483	-.424	-.631*	1										
Sc	-.142	-.045	-.700**	.277	-.265	-.550*	.282	.061	.212	-.281	1									
Th	-.106	.322	-.460	.684**	.781**	.548*	-.179	-.552*	-.952**	.670**	-.074	1								
V	.004	-.167	.315	-.478	-.799**	-.758**	.542*	.692**	.794**	-.721**	.136	-.836**	1							
Y	.131	.609*	-.946**	.830**	.352	.001	.231	.030	-.432	.391	.596*	.474	-.326	1						
Yb	.076	-.127	-.019	-.278	-.781**	-.870**	.642*	.637*	.693**	-.747**	.435	-.724**	.853**	-.081	1					
Cd	.331	-.462	.675**	-.390	-.218	.453	-.607*	.099	.253	-.042	-.445	-.315	-.041	-.588*	-.280	1				
Zn	.202	-.555*	.858**	-.596*	-.330	.302	-.463	.160	.345	-.218	-.554*	-.415	.162	-.775**	-.152	.927**	1			
Mn	-.088	-.319	-.131	-.121	-.771**	-.949**	.556*	.486	.552*	-.802**	.608*	-.490	.679**	.055	.834**	-.337	-.231	1		
Co	.011	-.229	-.067	-.228	-.773**	-.951**	.561*	.534*	.654*	-.761**	.495	-.619*	.759**	-.028	.910**	-.333	-.215	.951**	1	
Al	.370	-.086	-.131	.099	-.761**	-.654*	.408	.763**	.464	-.560*	.430	-.503	.624*	.117	.783**	-.051	-.064	.771**	.769**	1

**. Correlation is significant at the 0.01 level (2-tailed).

*. Correlation is significant at the 0.05 level (2-tailed).

۴-۹- آنالیز خوشه‌ای

آنالیز خوشه‌ای (Clustral Analysis) یکی از انواع تکنیک‌های آماری چند متغیره است که در آن متغیرها بر اساس درجه تشابه (Similarities) در یک خوشه قرار می‌گیرند (Anazawa, 2004 ; Baeyens, 2005). در این پژوهش از روش خوشه‌بندی سلسله مراتبی وارد (Ward method linkage camalgamation) استفاده شد. روش وارد (Ward) در حقیقت بهترین روش خوشه‌بندی داده‌ها به حساب می‌آید، چرا که در آن تابع مربع خطاها نیز در نظر گرفته می‌شود. در شکل ۴-۱۲ نتایج حاصل از تجزیه‌ی خوشه‌ای عناصر بالقوه سمّی نشان داده شده است. بر این اساس، در نمودار، سه خوشه‌ی اصلی مشاهده می‌شود. خوشه‌ی یک شامل عناصر Co، Yb، Mn، Ni، Al، Sc، S، V، Pb و Ag، خوشه‌ی دو شامل عناصر Fe، Sb، Th، Cu، Y و As و خوشه‌ی سه شامل عناصر Cd، Mo، Cr و Zn می‌باشد. این خوشه‌ها بر اساس میزان درجه‌ی تشابه بین آن‌ها در فاصله‌های مختلفی از هم قرار گرفته‌اند و نشان دهنده‌ی منشأ مشترک یا رفتار ژئوشیمیایی مشابه آنها در نمونه‌های باطله می‌باشد. این نتایج با نتایج حاصل از تفسیر همبستگی بین این پارامترها (جدول ۴-۱۷) همخوانی دارد. قرارگیری کادمیم و روی در یک خوشه، ناشی از شباهت ویژگیهای ژئوشیمیایی این دو عنصر بوده و در صورت حضور اسفالریت، مبین جایگزینی یونی عنصر کادمیم در ساختار کانی اسفالریت است. قرارگیری مس و آرسنیک در یک خوشه، نشانگر حضور عنصر آرسنیک در کانی کالکوپیریت است. حضور نقره و سرب در یک خوشه، دال بر جایگزینی یونی عنصر نقره در کانی گالن است. با این وجود، به دلیل قرارگیری عنصر گوگرد در یک خوشه مجزا، بالا بودن درصد سیدریت در نمونه‌ها (شکل‌های ۴-۲ و ۴-۳ و جدول‌های ۴-۷ و ۴-۸)، و قرار گیری عناصر مورد اشاره با آهن در یک خوشه کلی، این عناصر احتمالاً توسط کانی سیدریت میزبانی می‌شوند. بدیهی است اثبات این امر، مستلزم انجام آنالیزهای دقیق ژئوشیمیایی مانند آنالیز SEM می‌باشد.



شکل ۴-۱۲- دندوگرام حاصل از آنالیز خوشه‌ای در نمونه‌های باطله‌ی فرآوری

۴-۱۰- بهینه‌سازی همزمان غلظت و زمان با استفاده از محلول EDTA

باطله‌ها دارای عناصر رادیواکتیو و فلزات بالقوه سمّی زیادی می‌باشند و این توده‌های باطله در نهایت به سلامت جامعه آسیب وارد می‌کنند، به همین دلیل پاکسازی باطله‌ها از اهمیت زیادی برخوردار است. در روش استخراج شیمیایی، برای انتقال فلزات از خاک به محلول، از محلول‌های شیمیایی مختلف (شامل اسیدها/بازها، سورفاکتانت‌ها، کلیت کننده‌ها، نمک‌ها، واکنشگرهای رداکس) استفاده می‌شود (Dermond *et al*., 2008). EDTA یکی از معروف‌ترین عوامل کی‌لیت کننده است که به طور گسترده برای حذف فلزات سمّی از خاک‌های آلوده به کار می‌رود. این امر به دلیل توانایی کی‌لیتی کردن بالای این ماده و همچنین قابلیت آن در افزایش انحلال‌پذیری فلز، از فاز جامد خاک می‌باشد. EDTA با سطح

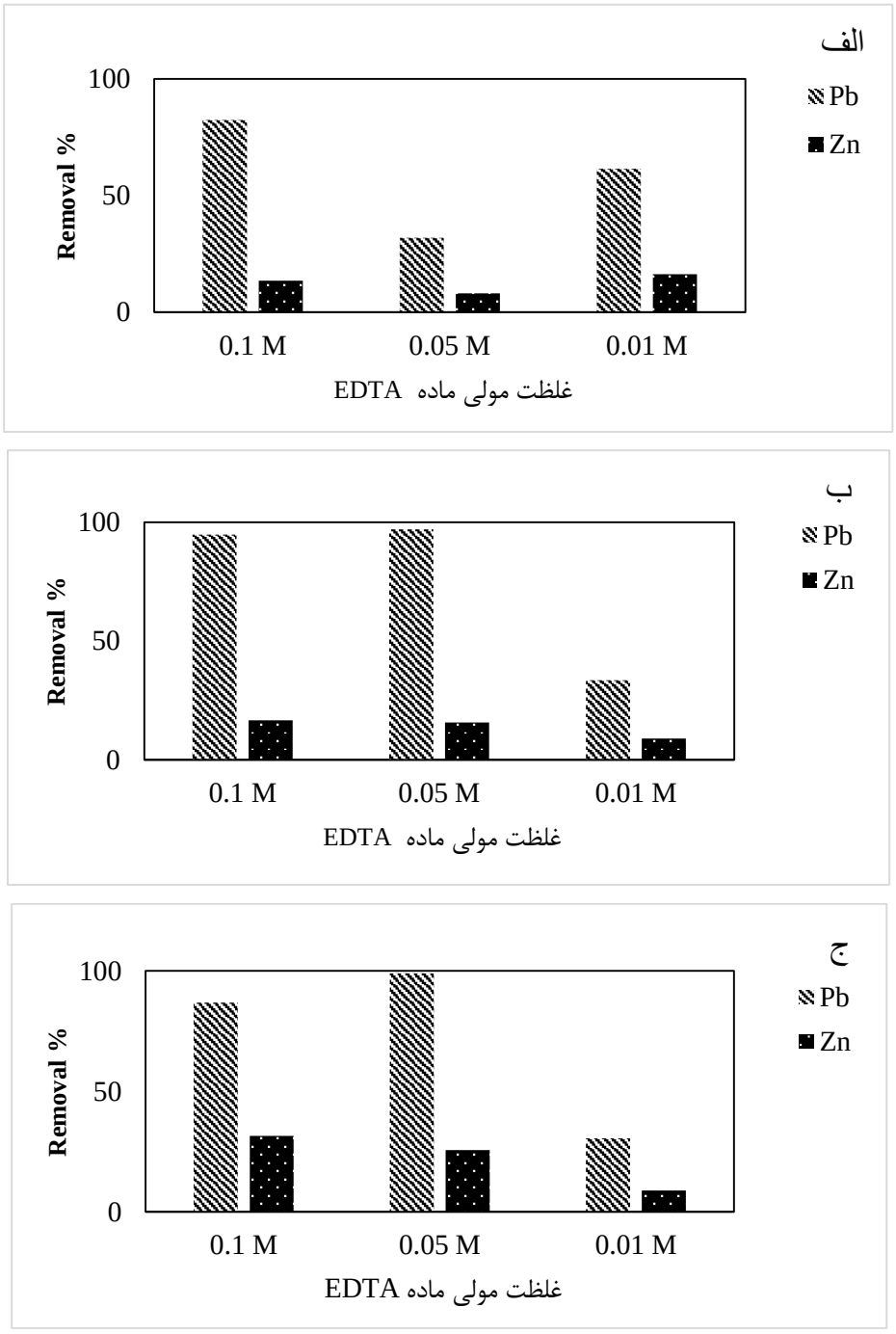
خاک برای جذب عناصر بالقوه سمّی رقابت می‌کند و باعث خارج شدن فلزات از سطح خاک و وارد شدن به ساختار خود می‌شود (Manouchehri and Bermond, 2009). کارآیی EDTA برای پاک‌سازی خاک‌های آلوده به عناصر بالقوه سمّی، به عوامل متعددی بستگی دارد. زمان واکنش و غلظت ماده استخراج کننده از جمله پارامترهای مؤثر در افزایش کارایی استخراج عناصر بالقوه سمّی از نمونه‌های باطله و خاک آلوده می‌باشند. برای بررسی تأثیر این دو پارامتر، غلظت EDTA در ۳ محدوده (۰/۱، ۰/۰۵ و ۰/۰۱ مولار) و زمان در ۳ محدوده (۱۵، ۳۰ و۶۰ دقیقه) در نظر گرفته شد. با توجه به نتایج حاصل از بهینه سازی این دو پارامتر که در جدول ۴-۱۸ آمده است، میزان استخراج و قابلیت دسترسی عناصر بالقوه سمّی سرب و روی خاک در شرایط متفاوت توسط ماده کیلیتی کننده EDTA متفاوت می‌باشد. با توجه به شکل ۴-۱۳، غلظت ۰/۰۵ M EDTA در زمان ۶۰ دقیقه بالاترین درصد حذف را برای عنصر سرب (۹۹/۰۱ درصد) دارد و بالاترین درصد حذف برای عنصر روی (۳۱/۴۷) در غلظت ۰/۱ M EDTA می‌باشد.

جدول ۴-۱۸- مقایسه میزان استخراج سرب و روی از باطله‌ی فرآوری بر حسب (٪) توسط غلظت‌های متفاوت EDTA

	۰/۱ مولار EDTA	۰/۰۵ مولار EDTA	۰/۰۱ مولار EDTA
Pb			
۱۵ دقیقه	۸۲/۳۶	۳۱/۸۹	۶۱/۴۴
۳۰ دقیقه	۹۴/۷۳	۹۷/۰۳	۳۳/۵
۶۰ دقیقه	۸۶/۸۷	۹۹/۰۱	۳۰/۴۱
Zn			
۱۵ دقیقه	۱۳/۵۷	۸/۰۵	۱۶/۳۵
۳۰ دقیقه	۱۶/۶۸	۱۵/۷۷	۸/۹۵
۶۰ دقیقه	۳۱/۴۷	۲۵/۵۶	۸/۸۲

نتایج این پژوهش نشان می‌دهد که قابلیت دسترسی و جذب سرب توسط محلول EDTA در مقایسه با عنصر روی بالاتر است. همچنین در زمان‌های مختلف، قابلیت دسترسی به فلزات سرب و روی نیز متفاوت می‌باشد، به این صورت که با افزایش زمان شستشو، میانگین قابلیت دسترسی فلزات سرب و

روی بیشتر می‌شود. در شکل ۴-۱۳، میزان سرب و روی استخراج شده حاصل از شستشوی نمونه‌های باطله آلوده، با غلظت‌های مختلف معرف کیلیت کننده EDTA ارائه شده است.



شکل ۴-۱۳- میزان سرب و روی استخراج شده بر حسب (٪) از باطله‌ی فرآوری، توسط غلظت‌های مختلف محلول EDTA: الف) در زمان ۱۵ دقیقه، ب) در زمان ۳۰ دقیقه، ج) در زمان ۶۰ دقیقه

فصل پنجم

نتیجه‌گیری و پیشنهادها

۵-۱- مقدمه

فعالیت های معدنکاری، از منابع بالقوه ورود طیف وسیعی از مواد آلاینده، از جمله عناصر بالقوه سمّی به محیط زیست به حساب می‌آیند. این امر به علت احتمال تجمع عناصر بالقوه سمّی در خاک اطراف سایت‌های معدنی، اهمیت ویژه‌ای دارد که به علت زیست تجزیه‌پذیری پایین و ماندگاری بالای این عناصر، باطله‌های فرآوری از مهمترین عوامل آلودگی خاک پیرامون نواحی معدنی به عناصر بالقوه سمّی هستند. معدن سرب و روی آهنگران از معادن مهم سرب و روی ایران است که در استان همدان واقع شده است. عملیات پرعیار سازی و تغلیظ کنسانتره سرب و روی بدون مدیریت مناسب در کارخانه‌ی فرآوری این معدن، باعث تولید باطله‌های فرآوری می‌گردد که در سدهای باطله اطراف معدن رها شده‌اند. این باطله‌ها به راحتی در معرض فرسایش بادی و آبی قرار دارند. هدف از این پژوهش ارزیابی آلودگی باطله‌های فراوری معدن سرب و روی آهنگران به عناصر بالقوه سمّی است. بدین منظور غلظت کل عناصر بالقوه سمّی در نمونه‌های برداشت شده از سدهای باطله، اندازه‌گیری گردید و برخی پارامترهای فیزیکوشیمیایی نمونه‌ها (شامل pH، درصد کربنات کلسیم، بافت، CEC و کانی شناسی نمونه‌ها) بر اساس روش‌های استاندارد اندازه‌گیری شدند. همچنین استفاده از ماده کلیت کننده EDTA، برای پاکسازی سرب و روی در نمونه‌های باطله، مورد ارزیابی قرار گرفت. در این فصل به جمع‌بندی نتایج حاصل از این مطالعه، نتیجه گیری و طرح پیشنهادهایی در راستای کاهش میزان آلودگی، برای مطالعات آینده در منطقه پرداخته می‌شود.

۵-۲- نتایج

نتایج کلی حاصل از این پژوهش را می‌توان به شکل زیر خلاصه نمود:

۱- بررسی پارامترهای فیزیکوشیمیایی در نمونه‌های باطله نشان داد که pH نمونه‌ها در محدوده کمی قلیایی تا به شدت قلیایی قرار می‌گیرد که این مقدار با توجه به نوع کانسنگ (کربناتی بودن توالی‌های

سنگی منطقه) و کاربرد کربنات سدیم و هیدروکسید سدیم در طی فرآیند فرآوری، قابل توجیه است. مقدار میانگین کربنات کلسیم در نمونه‌های باطله‌ی فرآوری ۵۵/۸۵ درصد است که با pH قلیایی نمونه‌ها سازگار می‌باشد. بافت همه‌ی نمونه‌ها لومی- ماسه‌ای است. ظرفیت تبادل کاتیونی (CEC) نمونه‌های باطله بین ۲۷/۳ تا ۳۵/۱ متغیر است. با توجه به درصد رس پایین نمونه‌ها، CEC بالا احتمالاً ناشی از pH قلیایی نمونه‌ها است. آنالیز XRD دو نمونه‌ی انتخابی باطله نیز نشان دهنده‌ی حضور کانی رسی مونتموریلونیت در نمونه‌ها می‌باشد که این خود باعث افزایش ظرفیت تبادل کاتیونی می‌گردد.

۲- بررسی غلظت کل عناصر در نمونه‌های باطله نشان می‌دهد که غلظت فلزات بالقوه سمّی Pb، Zn، Cu، As، Cd و Ag در نمونه‌ها بالا است. میانگین غلظت فلزات مورد مطالعه در نمونه‌ها به صورت زیر تغییر می‌کند:

Pb (۸۶۸۷/۵۷) > Zn (۵۷۰۹/۹۲) > Cu (۱۲۲/۵۷) > As (۲۲/۹۳) > Cd (۱۲/۷۲) > Ag (۱۰/۴۲)

با توجه به این نکته که معمولاً توزیع فلزات با منشا برونزاد در خاک، از حالت نرمال پیروی نکرده و ضریب تغییرات بالای عناصر با منشأ انسانزاد، به طور قطع می‌توان گفت که فلزات Pb، Zn، Cu، As، Cd و Ag از منبع آلودگی انسانزاد (مرتبط با فعالیت معدنکاری و فراوری) ناشی شده‌اند. این مسئله بیانگر این است که باطله‌های معدن آهنگران، دارای پتانسیل ورود این عناصر به بخش‌های مختلف محیط زیست منطقه (آب‌های سطحی و زیرزمینی، خاک، محصولات زراعی و هوا) هستند.

۳- مقایسه میانگین غلظت فلزات عناصر بالقوه سمّی با برخی استانداردها و مقادیر جهانی، نشان داد که غلظت تمامی عناصر بیش از حد استاندارد می‌باشد. در میان عناصر مورد مطالعه Cd, Zn, Pbو Ag بیشترین آلودگی را نشان می‌دهند.

۴- بررسی ضریب زمین انباشت نشان می‌دهد که نمونه‌ها نسبت به عنصر Cu دارای آلودگی متوسط، نسبت به As آلودگی زیاد و نسبت به Pb، Zn، Cd و Ag آلودگی بی‌نهایت بالا هستند.

۵- بر اساس ضرایب غنی شدگی، تمامی نمونه‌های مورد مطالعه نسبت به عناصر بالقوه سمّی Pb، Zn، Cu، As، Cd و Ag غنی شدگی بی‌نهایت بالا را نشان می‌دهد. مقدار ضریب غنی شدگی در همه‌ی نمونه‌ها بالاتر از ۱۰ است که نشانه آلودگی با منشا انسانزاد می‌باشد.

۶- میانگین ضریب آلودگی عناصر بالقوه سمی Pb، Ag، Cd، Zn و As در نمونه‌ها نشانگر آلودگی بسیار بالا و میانگین ضریب آلودگی عنصر Cu نشانگر آلودگی پایین نمونه‌ها است.

۷- بر اساس درجه شاخص آلودگی اصلاح شده، تمامی نمونه‌های باطله‌های فرآوری معدن آهنگران نسبت به عناصر بالقوه سمّی Pb، Zn، Cu، As، Cd و Ag، بی‌نهایت را نشان می‌دهند.

۸- در تمام نمونه‌ها ضریب بار آلودگی، بالاتر از یک است. با توجه با این که ضریب بار آلودگی بالاتر از یک، نشانه‌ی آلودگی می‌باشد، تمام نمونه‌ها نسبت به عناصر مورد مطالعه، آلوده‌اند.

۹- بر اساس شاخص آلودگی تجدید نظر شده، نمونه‌های باطله‌های فرآوری معدن آهنگران نسبت به عناصر بالقوه سمّی Cr و Cu نا آلوده، نسبت به As دارای آلودگی متوسط و نسبت به عناصر Pb، Zn و Cd دارای آلودگی خیلی بالا هستند.

۱۰- محاسبه‌ی شاخص آلودگی یکپارچه نمرو نشان می‌دهد که در همه‌ی نمونه‌ها مقادیر شاخص NIPI بیشتر از ۳ می‌باشد، که این نشان دهنده‌ی آلودگی سطح بالا می‌باشد.

۱۱- محاسبه‌ی ضریب خطر (HQ) و شاخص خطر پذیری کل (HI)، از طریق مسیر بلع و پوستی، در گروه سنی خردسالان و بزرگسالان نشان داد که، مقادیر HQ، در هر دو گروه سنی خردسالان و بزرگسالان به صورت زیر کاهش می‌یابد:

Pb > Zn > Cd > Cu > Ag > As

به این ترتیب، عنصر Pb بیشترین و عنصر As کمترین مقدار HQ را به خود اختصاص می‌دهند. مقدار HI از طریق بلع، در بزرگسالان بیشتر از خردسالان است ولی مقدار HI از طریق پوستی، در خردسالان بیشتر از بزرگسالان است.

۱۲- نتایج ارزیابی خطر بالقوه زیست محیطی نشان می‌دهد که باطله‌های فرآوری معدن آهنگران دارای خطر اکولوژیکی بسیار بالا می‌باشد.

۱۳- با توجه به مشخص بودن منبع آلودگی در مورد نمونه‌های مورد مطالعه (فعالیت معدنکاری)، همبستگی Fe-Sb احتمالاً نشانگر حضور عنصر آنتیموان در ساختار کانی پیریت، همبستگی Ag-Pb و V-Pb نشانگر حضور عناصر نقره و وانادیم در ساختار گالن است. همبستگی مثبت Mo-Al و یا Ni-Al می‌تواند نشان دهنده حضور احتمالی عنصر مولیبدن و نیکل در ساختار کانیهای آلومینوسیلیکاتی (کانی‌های رسی) باشد. نتایج XRD نیز مؤید همبستگی بالای آهن با گوگرد، آنتیموان، توریم، مولیبدن، منگنز، کبالت، آلومینیم، روی، وانادیم و ایتربیم، با حضور کانی‌های پیریت، کالکوپیریت، اسفالریت، سیدریت، مگنتیت و هماتیت در باطله‌های معدنی منطقه سازگار است.

۱۴- در آنالیز خوشه‌ای، قرارگیری کادمیم و روی در یک خوشه، ناشی از شباهت ویژگیهای ژئوشیمیایی این دو عنصر بوده و در صورت حضور اسفالریت، مبین جایگزینی یونی عنصر کادمیم در ساختار کانی اسفالریت است. قرارگیری مس و آرسنیک در یک خوشه، نشانگر حضور عنصر آرسنیک در کانی کالکوپیریت است. حضور نقره و سرب در یک خوشه، دال بر جایگزینی یونی عنصر نقره در کانی گالن است.

۱۵- بهینه‌سازی همزمان غلظت و زمان با استفاده از محلول EDTA نشان داد که با افزایش غلظت محلول EDTA و زمان شستشو، درصد حذف سرب و روی بیشتر می‌شود اما این افزایش برای فلز سرب بیشتر از فلز روی می‌باشد. همچنین غلظت ۰/۰۵ M EDTA در زمان ۶۰ دقیقه بالاترین درصد حذف را برای عنصر سرب (۹۹/۰۱ درصد) دارد و بالاترین درصد حذف برای عنصر روی (۳۱/۴۷) در غلظت ۰/۱ M EDTA می‌باشد.

۵-۳- پیشنهادهایی برای مطالعات آینده

۱- بررسی کارایی سایر روش‌های پاکسازی (Remediation) نمونه‌های آلوده به عناصر بالقوه سمّی

۲- نمونه برداری از چاه‌های اطراف معدن و اندازه گیری غلظت عناصر آلاینده و بالقوه سمّی در منابع آب زیرزمینی

۳- اضافه کردن کانی‌هایی همچون مونت موریلونیت و زئولیت به منظور جذب عناصر بالقوه سمّی از محلول سد باطله و رفع آلودگی‌های زیست محیطی

۴- بررسی آلودگی خاک پیرامون معدن آهنگران

۵- بررسی آلودگی محصولات زراعی

فهرست منابع

اوحدی، و. امیدی، ا. گودرزی، ا. (۱۳۹۰). "بررسی کارایی EDTA در پاکسازی بنتونیت آلوده به سرب با روش شستشو." مجله علمی-پژوهشی "عمران مدرس"، دوره دوازدهم، شماره ۲.

دهقانی، ع. استادرحیمی، م. همتی، ک. (۱۳۹۳). "بررسی تأثیر پارامترها بر قابلیت فلوتاسیون کانسگ سرب آهنگران." پنجمین کنفرانس مهندسی معدن.

سمیعی، ع. خدادادی، ا. (۱۳۸۶). " طراحی، ساخت و مدیریت سدهای باطله کارخانه‌های فرآوری مواد معنی و اثرات زیست محیطی آن‌ها با نگاهی به سد باطله حاوی سیانور کارخانه فرآوری طلای آقدره تکاب" پنجمین کنفرانس زمین شناسی مهندسی و محیط زیست ایران.

شایسته فر، م. رضایی، ع. (۱۳۸۹). "ارزیابی میزان آلودگی و توزیع فلزات سنگین در رسوبات معدن مس سرچشمه با استفاده از داده‌های ژئوشیمیایی و تحلیل‌های آماری." نشریه علمی-پژوهشی "مهندسی معدن". دوره ششم، شماره یازدهم، صفحه ۲۵ تا ۳۴.

عبدلی سیلابی، ع. واعظی هیر، ع. جودت سعد آباد، ی. (۱۳۹۴). "برریس تاثیرات زیست محیطی سد باطله معدن مس سرنگون بر آب‌های پایین دست." کنفرانس و نمایشگاه مهندسی آب.

عمویی، ع. محوی، ا. ندافی، ک. حاجیان، ک. (۱۳۸۴). "تاثیر مواد افزودنی شیمیایی بر قابلیت دسترسی فلزات سنگین سرب، کادمیوم و روی در خاک." مجله دانشگاه علوم پزشکی بابل، دوره هفتم، شماره ۴، صفحه ۲۶-۳۱.

گزارش اداره‌ی منابع طبیعی استان همدان، (۱۳۸۹).

گزارش سازمان حفاظت محیط زیست استان همدان، (۱۳۹۰).

گزارش سالانه سازمان هواشناسی ایران، (۱۳۹۴). مرکز آماری ایران.

نیک‌زاد، ط. یوسفی، س. عابدی، آ. اسماعیل زاده، ع. (۱۳۹۴) " مطالعات کانی شناسی به عنوان راهکاری برای تعیین عناصر بالقوه سمی در پیریت‌های دمپ باطله مطالعه موردی: دمپ ۱۹ و ۳۱ معدن مس سرچشمه." دومین کنگره بین المللی زمین شناسی کاربردی دانشگاه آزاد اسلامی مشهد، گروه زمین شناسی.

References

Abrahim, G. M. S., Parker, r. j. (2008). “Assessment of heavy metal enrichment factors and the degree of contamination in marine sediments from Tamaki Estuary, Auckland, New Zealand.” Environmental monitoring and assessment, 136(1-3), 227-238.

Acosta, J., Faz, A., Martínez, S., Zornoza, R., Carmona, D., Kabas, S. (2011). “Multivariate statistical and GIS-based approach to evaluate heavy metals behavior in mine sites for future reclamation.” Journal of Geochemical Exploration 109 - 8–17.

Adriano, D.C. (2001). “Trace Elements in Terrestrial Environments: Biochemistry, Bioavailability, Bioavailability and Risks of Metals”. Springer, New York, 867pp.

Adriano, D .C., W. W. Wenzel, J. Vangronsveld and N. S. Bolan. (2004). "Role of assisted natural remediation in environmental cleanup". Geoderma .122: 121-142.

Aghili, F., A. H. Khoshgoftarmanesh, M. Afyuni and Schulin. (2009). "Health risks of heavy metals through consumption of greenhouse vegetables grown in central Iran." Hum. Ecol. Risk Assess. 15:999-1015.

Ahdy, H., Khaled, A. (2009). "Heavy Metals Contamination in Sediments of the Western Part of Egyptian Mediterranean Sea, Australia." Journal of Basic and Applied Sciences, 3(4), pp: 3330-3336.

Akkajit, P., Tongcumpou, C. (2010). "Fraction of metals in cadmium contaminated soil: Relation and effect on bioavailable cadmium." Geoderma, 156(3), 126-132.

Alloway B .J. Heavy metals in Soils. John Wiley and Sons, New York, 1990.

Alloway, B. J. (1995). “Heavy metals in soil.” Blackie Academic and Professional, UK, pp. 384.

Almas AR. Singh BR and McBride MB. (2000). “Solubility and lability of cadmium and zinc in two soils treated with organic matter.” Soil Sci. 165:250-259.

Anazawa, K. (2004). "Heavy Metal Distribution in River Waters and sediments around a " Fire Fly Village". Shikoku, Japan: Application of Multivariate Analysis.J", Analytical Science, Vol.20, pp. 79-84.

Anju, M., Banerjee, D. (2010). “Comparison of two sequential extraction procedures for heavy metal partitioning in mine tailings.” Chemosphere 78 (2010) 1393–1402.

Antonio, M., Reinaldo, S., Rafael, P., Joaquín D., José, M. (2009). “Evaluation of heavy metal bio-availability from Almagrera pyrite-rich tailings dam (Iberian Pyrite

Belt, SW Spain) based on a sequential extraction procedure.” Journal of Geochemical Exploration 102 (2009) 87–94.

ATSDR. (2007). “Toxicological profile for Arsenic” Atlanta, GA: U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service.

Baeyens, W. (2005). "Correlations, Partitioning and Bioaccumulation of heavy metals Between Different Components of Lake Balaton.J", Science of the total Environment 341, pp. 211- 226.

Baker, G. B. (1992). “Mobility of Heavy Metals in Soil and Tailings at the Hanover and Bullflog Tailings Sites, Silver City, New Mexico.” Thesis Submitted in Partia Fl full@illment of the Requirement for the Degree Of Master of Science in Geocchemistry, New Mexico Institute of Mining and Technology Socorro, New Mexico, pp, 127.

Bradl, H. B. (2005). “Heavy elements in environment.” Elsevier Ltd, 283 pp.

Bohn, H.L., Strawn, D. G., O’Connor, G. A. (2015). “Soil chemistry.” John Wiley & Sons.

Chang, S. H., Wei, Y. L., Wang, H. P. (2007). “Zinc species distribution in EDTA-extract residues of zinc contaminated soil. Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena.” Vol. 156–158, PP. 220–223.

Clémence, M., Tania, P., Pilar, M., Rafael, C. (2014). “Assessment of the environmental risks associated with two mine tailing soils from the La Unión Cartagena (Spain) mining district.” Journal of Geochemical Exploration. GEXPLO-05396; No of Pages 9.

Deer, W. A., Howie, R. A., Zussman, J. (1992). An introduction to the rock-forming minerals. Vol. 696. London: Longman.

Dermont, G., Bergeron, M., Mercier, G., & Richer-Lafleche, M. (2008). “Soil washing for metal removal: a review of pHysical/chemical technologies and field applications.” Journal of Hazardous Materials, 152(1), 1-31.

Eby, G. N. (2004). “Principles of Environmental Geochemistry.” University of Massachusetts, Lowell, THOMSON, p. 511.

Fytianos, K., Katsianis, G., Triantafyllou, P., Zachariadis, G. (2001). “Accumulation of heavy metals in vegetables grown in an industrial area in relation to soil.” Environmental Contamination and Toxicology., Vol. 67, pp. 423-430.

Ge Y., Murray, P., Hendershot, H. (2000). “Trace metal speciation and bioavailability in urban soils.” Environmental Pollution., Vol. 107, pp. 137-144.

Ghrefat, h. a., Abu-Rukah, Y., Rosen, A. (2011). “Application of geoaccumulation index and enrichment actor for assessing metal contamination in the sediments of Kafrain Dam Jordan.” Environmental Monitoring and Assessment.,Vol. 178, pp. 95-109.

Gzar, H. A., Abdul-Hameed, A. S., & Yahya, A. Y. (2014). Extraction of lead, cadmium and nickel from contaminated soil using acetic acid. Open Journal of Soil Science

Hankanson, L., and Jansson, J. (1983). Lake Sedimentology. Macmillan, New York.

He, Z.L., Alva, A.K., Calvert, D.V., Banks, D.J. (2000). “Effects of leaching solution sand.” Environ Science Health., vol. 35, pp. 981-998. (He et al, 2000)

Hong, P. K., Li, C., Banerji, S. K., Regmi, T. (1999). “Extraction, Recovery, and Biostability of EDTA for Remediation of Heavy Metal-Contaminated Soil.” Journal of Soil Contamination, Vol. 8, No. 1, PP. 81–103.

Houng, K.M., and Lin, S. (2003). “Consequences and implication of heavy metal spatial variations in sediments of Keelung River drainage basin, Taiwan.” Chemosphere. 53: 1113-1121.

Hu, P., Yang, B,. Dong, C,. Chen, L,. Cao, X,. Zhao, J,. Wu, L,. Luo, Y,. Christie, P. (2014). Assessment of EDTA heap leaching of an agricultural soil highly contaminated with heavy metals. Chemosphere, Vol. 117, PP. 532–537.

Hushmamdzadeh, A., Majidi, B., Alavi-Tehrani, N. & Berberian, M. (1972). “The study of Deformation phase and metamorphism in Shahrekord- Sanandaj zone.” Geol. Sur. of Iran, Tnternal rep. (Text in persian), 20p.

Jaiswal, P.C. (2004). “Soil, plant and water analysis.” Kalyani Publishers, Delhi, India, 441 p.

Kabata-Pendias, A. (2011). “Trace elements in soils and plants.” CRC Press Taylor & Francis Group, 534.

Kabata-Pendias, A., Mukherjee, A. B. (2007). “Trace elements from soil to human.” Springer Science and Business Media.

Khorasanipour, M. (2015). “Environmental mineralogy of Cu-porphyry mine tailings, a case study of semi-arid climate conditions, Sarcheshmeh mine, SE Iran.” Journal of Geochemical Exploration 153 (2015) 40–52.

Lai, T.M., Lee, W., Hur, J., Kim, Y., Huh, I.A., Shin, H.S., Kim, C.K., and Lee, J.H. (2013). "Influence of sediment grain size and land use on the distribution of heavy metals in sediments of the Han River basin in Korea and assessment of anthropogenic pollution." Water Air Soil Pollut. 224: 12-1609.

Leleyter, L., Rousseau, C., Biree, L., Baraud, F. (2012). "Comparison of EDTA, HCl and sequential extraction procedures, for selected metals (Cu, Mn, Pb, Zn), in soils, riverine and marine sediments." Journal of Geochemical Exploration, Vol. 116–117, PP. 51–59.

Irene, M. C., & Yang, X. Y. (1997). "EDTA EXTRACTION OF HEAVYMETALS FROM DIFFERENT SOIL FRACTIONS AND SYNTHETIC SOILS." Department of Civil and Structural Engineering, Hong Kong University of Science and Technology, Hong Kong.

Lottermoser, B. G. (2010). "Mine water." In Mine wastes (pp. 119-203). Springer Heidelberg.

Majidi, B., Alavi-Tehrani, N., Anidi, M., & Ghorashi, M. (1997). "Geological quadrangle map of Hamadan." Geo. Surv. of Iran.

Manouchehri, N., & Bermond, A. (2009). "EDTA in soil science: a review of its application in soil trace metal studies." *TAET, 3*, 1-15.

Martínez, S., Acosta, J., Faz Cano, A., Carmona, D., Zornoza, R., Cerda, C. (2013). "Assessment of the lead and zinc contents in natural soils and tailing ponds from the Cartagena-La Unión mining district, SE Spain." Journal of Geochemical Exploration 124 (2013) 166–175.

Merrington, G., I. Oliver, R. J. Smernik and M. J. McLaughlin. (2003). "The influence of sewage sludge properties on sludge-borne metal availability." Adv. Environ. Res. 8: 21–36.

Metson, A. J. (1956). "Methods of chemical analysis for soil survey samples." New Zealand Department of Scientific and Industrial Research Soil Bureau, (12), 165-175.

Mirkhani R., Shabanpour M., and Saadat S. (2005). "Using particle-size distribution and organic cabon percentage to predict the cation exchange capacity of soils of Lorestan province." Tehran, Iran. J. Soil and Water Sci. 19(2): 235- 242.

Momenzadeh, M. (1976). "Stratabound lead-zinc ores in the lower cretaceous and jurassic sediments in the Malayer-Esfahan district." Diss. Univ, Haidelberg. 300p.

Muller, G. (1969). “Index of geoaccumulation in the sediments of the Rhine River.” Geojournal., Vol. 2, pp. 108-118.

Pais I. J and B. Jones . (1997). “The handbook of trace elements. Publishing by: st. Lucie Press Boca Raton Florida.”

Panuccio, M.R., Sorgonà, A., Rizzo, M., Cacco, G. (2009). “Cadmium adsorption on vermiculite, zeolite and pumice: batch experimental studies.” J. Environ. Manage. 90 (1), 364–374.

Peijnenburg, W.J. G.M., Jager, T. (2003). “Monitoring approaches to assess bioaccessibility and bioavailability of metals: matrix issues.” Ecotoxicol. Environ. Saf. 56 (1), 63–77.

Saidian, M., Godinez, L.J., Prasad, M., (2016). “Effect of clay and organic matter on nitrogen adsorption specific surface area and cation exchange capacity in shales (mudrocks). Journal of Natural Gas Science & Engineering, Vol. 33, PP. 1096–1106.

Salomonas, W., and DeGoort, A.J. (1987). “Pollution history of trace elements, as affected by the Rhine River.” P 62-149. In: W.E. Krumbein (Ed.), Environmental Biochemistry, Vol. 1, Ann Arbor Science Publications, Maine.

Seyed Emami, K., Brhts, A. & Bozorgnia, F. (2003). “Stratigraphy of the cretaceous rocks southeast of Esfahan.” Geo Survey of Iran, Rep. No. 20, p. 5-27.

Sharifuzzaman, S.M., Rahman, H., Ashekuzzaman, S.M., Islam, M.M., Chowdhury, S.R. and Hossain, M.S. (2016). Heavy Metals Accumulation in Coastal Sediments. pp. 21-42. In “Environmental Remediation Technologies for Metal-Contaminated Soils.” Hasegawa, H., Rahman, I.M.M. and Rahman, M.A. eds. Springer Japan.

Shu, X., Zhang, Q., Lu, G., Yi, X., Dang, Z. (2016). “Pollution characteristics and assessment of sulfide tailings from the Dabaoshan Mine, China.” International Biodeterioration & Biodegradation. pp 1-7.

Sigel, F. (2002). “Environmental Geochemistry of Potentially Toxic Metals.” Springer -Verlag, Berlin Heidelberg, 200 pp.

Singh, K.P., Mohan, M., Singh, V.K., and Malik, M. (2005). “Studies on distribution and fractionation of heavy metals in Gomati river sediment – a tributary of the Ganges, Ind.” J. Hydrol. 312: 14-27.

Sutherland, R. A., Tack, F. M. G., Tolosa, C. A., Verloo, M. G. (2000). Operationally defined metal fractions in road deposited sediment, Honolulu, Hawaii. Journal of Environmental Quality, 29(5), 1431-1439.

USEPA (1990). "Test methods for evaluating solid waste." In: Method 9081A, Washington, D.C.

USEPA. (2000). Risk-based concentration table. Office of Health and Environmental Assessment, Washington DC, USA.

Woitke, P. Wellmitz, J. Helm, D. Kube, P. Lepom, P. Litheraty, p., (2003), "Analysis and assessment of heavy metal pollution in suspended solids and sediments of the river Danube ",PERGAMON.

Wright, D.A, Welbourn, P. (2002). "Environmental toxicology" Cambridge University Press, Cambridge, 342 pp.

Ye, Z. H., Shu, W. S., Zhang, Z. Q., Lan, C. Y., Wong, M. H. (2002). "Evaluation of major constraints to revegetation of lead/zinc mine tailings using bioassay techniques." Chemosphere, 47(10), 1103-1111.

Yu, L., Zhang, B., Zhang, S.Q. (2004). "Heavy metal elements pollution evaluation on the ecological environment of the Sanjiang Plain based on GIS." Chinese Journal of Soil Science 35 (5), 529–532 (In Chinese).

Zhang, w., Huang, H., Tan, F., Wang, H., Qiu, R. (2010). "Influence of EDTA washing on the species and mobility of heavy metals residual in soils." Journal of Hazardous Materials, Vol. 173, PP. 369–376.

Zhang, Ch., Wu, L., Luo, Y., Zhang, H., Christie, P. (2008). "Identifying sources of soil inorganic pollutants on a regional scale using a multivariate statistical approach: Role of pollutant migration and soil physiochemical properties." Environmental Pollution., vol. 151, pp. 470-476.

Zhou, L. Z. and J. W. C. Wong. (2001). "Effect of dissolved organic matter from sludge and sludge compost on soil copper sorption." J. Environ. Qual. 30: 878–883.

Zhou, F., Cong, Z., Sun, H., Ren, D. (2007). "The geochemistry of rare earth elements (REE). In acid mine drainage from the sitai coal mine, Skanxi Province, North China." International journal of coal geology., Vol. 70, pp. 184-192.

Abstract

The Ahangaran mine is one of the most important producers of Pb and Zn in Iran. This mine is located 95 km SE Hamedan. The purpose of this study was to evaluate the contamination of potentially toxic elements in tailings of the Ahangaran mine. For this purpose, 14 tailing samples were collected. The physicochemical properties of the samples (including pH, calcium carbonate contact, texture and CEC) were measured using standard methods. The concentration of potentially toxic elements was determined using ICP-OES instrument. The mineralogy of the samples was investigated using XRD analysis. On the basis of the obtained results, the concentration of elements in the samples was in the range of 5530-12202, 300-28612, 1.1-515, 56-229, 14.5-40.5 and 8.4-12.4 mg/kg for Pb, Zn, Cd, Cu, Ag and As, respectively. The concentration of elements was higher than the average crust composition. The calculation of geo-accumulation index (I_{geo}), enrichment factor (EF), contamination factor (CF), degree of contamination (MC_d), pollution load index (PLI), index of contamination (PI), integrated pollution index (NIPI), hazard quotient (HQ) and total hazard index (HI) shows that the studied samples are highly polluted with potentially toxic elements. The high positive correlation coefficients between Fe, S, Sb, Mo, Zn, Ag, Cu and As was probably due to the presence of potentially toxic elements in sulfide minerals. The results of XRD analysis confirms this conclusion. Regarding the high concentration of potentially toxic elements in the tailings of the Ahangaran mine, the remediation measures are necessary to reduce the negative impact of mining operations on the environment.

Keywords: Ahangaran Mine, tailing, potentially toxic elements, pollution

Shahrood University of Technology
Faculity Faculty of Earth Sciences

Assessment of Tailing Pollution in Ahangaran Pb-Zn mine, South East Hamadan

By: Mahrokh Ghanbari Mohazab

Supervisor:
Dr. Giti Forghani Tehrani

Advisor:
Dr. Afshin Qeshlaghi

September 2017