

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



پایان نامه کارشناسی ارشد زمین شناسی زیست محیطی

بررسی غلظت کل و زیست دسترس پذیر عناصر بالقوه سمّی در

خاک های اطراف معدن سرب و روی انگوران

نگارنده:

پریا نوروزی

استاد راهنما:

دکتر گیتی فرقانی تهرانی

استاد مشاور:

مهندس سعیده قدیمی

تیر ۱۳۹۷

با نام و یاد پیکانه بنشلیش که او که در گذر زمان میر زندگی و کسب دانش همواره حضورش را در قلب خمیش و در بطن کارهایم حس

کردم.

تقدیم به دو کوه فروزان زندگی

پدر بزرگوارم و مادر مهربانم

آنان که دریای میکران مهر خود را بر من ارزانی داشتند، امید آن که قطره‌ای از دریای محبتشان را پاکو باشم.

و همچنین برادران عزیزم، همراه همیشگی و پشتوانه زندگیم.

((مهربانی‌هایتان برایم فراموش نشدنی خواهد بود))

## تشکر و قدردانی

سپاس خدایی را سزااست که بر بنده منت نهاد، هستی‌ام بخشید و توفیق‌ام داد تا در مسیر کسب علم و تجربه قرار گیرم. اکنون که به فضل خداوند در این موقعیت قرار گرفته‌ام بر خود لازم می‌دانم از کلیه عزیزانی که از راهنمایی‌ها، مشورت‌ها و مساعدت‌هایشان در انجام این تحقیق بهره برده‌ام، قدردانی نمایم.

در ابتدا از خانواده عزیزم که در طول دوران تحصیل همواره یار و یاور من بوده‌اند از صمیم قلب سپاسگزارم و سلامتی ایشان را از درگاه خداوند متعال خواهانم. از خانم دکتر فرقانی، استاد راهنمای فرهیخته و بزرگوارم که اولین روشنی‌بخش و راهنمای این راه بودند و بدون رهنمودهای ارزنده ایشان، به پایان رساندن این تحقیق ممکن نبود، کمال تشکر و سپاسگزاری را دارم. از زحمات تمامی اساتید ارجمند و دلسوز گروه زمین‌شناسی دانشکده علوم زمین به ویژه جناب آقای دکتر قشلاقی و آقای دکتر کرمی که افتخار شاگردی ایشان را داشتم، تشکر و قدردانی می‌نمایم. بدون شک جایگاه و منزلت معلم، اجل از آن است که در مقام قدردانی از زحمات بی‌شائبه‌ی او، با زبان قاصر و دست ناتوان، چیزی بنگاریم، اما از آنجایی که تجلیل از معلم، سپاس از انسانی است که هدف و غایت آفرینش را تأمین می‌کند و سلامت امانت‌هایی را که به دستش سپرده‌اند، تضمین؛ برحسب وظیفه و از باب " من لم یشکر المنعم من المخلوقین لم یشکر الله عزّ و جلّ "

از خانم مهندس قدیمی که در کمال سعه صدر، در این عرصه کار مشاوره این رساله را برعهده گرفتند ممنونم.

# تعهد نامه

اینجانب **پریا نوروزی** دانشجوی دوره کارشناسی ارشد رشته **زیست محیطی** دانشکده علوم زمین دانشگاه صنعتی شاهرود نویسنده پایان نامه **بررسی غلظت کل و زیست دسترس پذیر عناصر بالقوه سمی در خاک های اطراف معدن سرب و روی انگوران** تحت راهنمایی **دکتر گیتی فرقانی** متعهد می شوم.

- تحقیقات در این پایان نامه توسط اینجانب انجام شده است و از صحت و اصالت برخوردار است.
- در استفاده از نتایج پژوهش های 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 می گردد.
- در کلیه مراحل انجام این پایان نامه ، در مواردی که از موجود زنده ( یا بافت های آن ها ) 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، برنامه های رایانه ای، نرم افزارها و تجهیزات ساخته شده است) متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می باشد. 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 نمی باشد.

## چکیده

هدف از این مطالعه، ارزیابی آلودگی خاک پیرامون معدن سرب و روی انگوران به عناصر بالقوه سمّی و بررسی زیست‌دسترس‌پذیری این عناصر است. به این منظور، تعداد ۱۸ نمونه خاک از ایستگاه‌های داخل و خارج معدن برداشت شد و علاوه بر اندازه‌گیری غلظت کل برخی عناصر بالقوه سمّی و بررسی پارامترهای فیزیکی- شیمیایی خاک، زیست‌دسترس‌پذیری این عناصر با استفاده از روش استخراج تک‌مرحله‌ای مورد بررسی قرار گرفت. بر اساس نتایج به دست آمده، اکثر نمونه‌ها دارای بافت لومی- ماسه‌ای و لومی- رسی- ماسه‌ای هستند. بر اساس نتایج به دست آمده، میانگین مقادیر pH، مقدار ماده آلی، بافت خاک و مقدار کربنات کلسیم نمونه‌ها به ترتیب ۷/۸، ۳/۴ درصد، ۱۸۴/۲ میکروزیمنس بر سانتی‌متر و ۲۲/۰۸ درصد می‌باشد. بررسی تغییرات مکانی غلظت عناصر بالقوه سمّی نشان می‌دهد که در نمونه‌های برداشت شده از محدوده معدنی غلظت عناصر  $Pb$ ،  $Zn$ ،  $Cd$ ،  $As$ ،  $Cr$  و  $Ni$  بسیار بالا است. نتایج حاصل از محاسبه شاخص‌های ژئوشیمیایی نیز بیانگر آلودگی فلزی نسبتاً بالای نمونه‌های مورد مطالعه به ویژه در محدوده معدن است. همچنین نتایج استخراج تک‌مرحله‌ای نشان داد که میانگین درصد زیست‌دسترس‌پذیر عنصر کادمیم (۱۲/۹ درصد) در مقایسه با سایر عناصر بسیار بالا است. بالا بودن شدت آلودگی خاک منطقه و زیست‌دسترس‌پذیری بالای عنصر کادمیم، نشانگر ضرورت مدیریت زیست‌محیطی فعالیت معدنکاری در محدوده معدن سرب و روی انگوران می‌باشد.

**کلمات کلیدی:** عناصر بالقوه سمّی، زیست‌دسترس‌پذیری، شاخص ژئوشیمیایی، معدن سرب و روی

انگوران

## لیست مقالات استخراج شده

- ۱- تعیین منشأ و ارزیابی عناصر جزئی در خاک‌های محدوده معدن سرب- روی انگوران زنجان. نخستین همایش ملی راهبردهای مدیریت منابع آب و چالش‌های زیست محیطی. اردیبهشت سال ۱۳۹۷. ساری، مازندران. دانشکده علوم کشاورزی و منابع طبیعی.

## فهرست مطالب

صفحه

### فصل اول کلیات

- ۱-۱- مقدمه ..... ۲
- ۱-۲- موقعیت جغرافیایی و راه‌های دسترسی به منطقه ..... ۴
- ۱-۳- ژئومورفولوژی منطقه ..... ۵
- ۱-۴- اقلیم منطقه ..... ۶
- ۱-۵- پوشش گیاهی منطقه ..... ۶
- ۱-۶- تنوع جانوری منطقه ..... ۸
- ۱-۷- خاک‌شناسی منطقه ..... ۹
- ۱-۸- زمین‌شناسی منطقه ..... ۹
- ۱-۹- عملیات استخراج و کانه‌آرایی سنگ معدن در معدن انگوران ..... ۱۲
- ۱-۱۰- اهداف پژوهش ..... ۱۳
- ۱-۱۱- ضرورت انجام پژوهش ..... ۱۴
- ۱-۱۲- روش انجام پژوهش ..... ۱۵

### فصل دوم مروری بر مطالعات پیشین

- ۲-۱- مقدمه ..... ۱۸
- ۲-۲- تعریف خاک ..... ۱۸
- ۲-۲-۱- فرایندهای تشکیل خاک ..... ۱۹
- ۲-۲-۲- آلودگی خاک ..... ۲۰
- ۲-۳- فلزات سنگین ..... ۲۱



- ۲۲ ..... ۳-۱- منابع طبیعی ورود عناصر بالقوه سمّی به محیط
- ۲۳ ..... ۳-۲- منابع انسان‌زاد ورود فلزات سنگین به محیط
- ۲۴ ..... ۲-۴- اثرات زیست‌محیطی معدن‌کاری
- ۲۵ ..... ۲-۵- زیست‌دسترس‌پذیری عناصر بالقوه سمّی در خاک و مناطق معدنی
- ۲۷ ..... ۲-۵-۱- تعیین زیست‌دسترس‌پذیری به روش استخراج تک‌مرحله‌ای
- ۲۹ ..... ۲-۶- مروری بر مطالعات پیشین

### فصل سوم روش انجام تحقیق

- ۳۴ ..... ۳-۱- مقدمه
- ۳۴ ..... ۳-۲- نمونه‌برداری و آماده‌سازی نمونه‌های خاک
- ۳۵ ..... ۳-۳- آماده‌سازی نمونه‌های خاک
- ۳۵ ..... ۳-۴- اندازه‌گیری پارامترهای فیزیکی- شیمیایی خاک
- ۳۵ ..... ۳-۴-۱- اندازه‌گیری pH
- ۳۶ ..... ۳-۴-۲- اندازه‌گیری مقدار ماده آلی
- ۳۷ ..... ۳-۴-۳- اندازه‌گیری درصد کربنات کلسیم
- ۴۰ ..... ۳-۴-۴- تعیین بافت و دانه‌بندی نمونه‌های خاک
- ۴۲ ..... ۳-۵- آنالیز XRD نمونه‌های خاک
- ۴۲ ..... ۳-۶- تعیین غلظت کل عناصر بالقوه سمّی در نمونه‌های خاک
- ۴۲ ..... ۳-۷- بررسی زیست‌دسترس‌پذیری عناصر در خاک
- ۴۳ ..... ۳-۸- شاخص‌های ژئوشیمیایی برای ارزیابی شدت آلودگی خاک
- ۴۴ ..... ۳-۸-۱- ضریب غنی‌شدگی

- ۳-۸-۲- ضریب زمین‌انباشت ..... ۴۵
- ۳-۹- تحلیل آماری داده‌ها ..... ۴۶
- ۳-۹-۱- ضریب همبستگی ..... ۴۶
- ۳-۹-۲- تحلیل مؤلفه اصلی (PCA) ..... ۴۷

### فصل چهارم ارزیابی شدت آلودگی خاک محدوده معدن انگوران

- ۴-۱- مقدمه ..... ۵۰
- ۴-۲- بررسی پارامترهای فیزیکوشیمیایی نمونه‌های خاک ..... ۵۰
- ۴-۲-۱- pH نمونه‌های خاک ..... ۵۱
- ۴-۲-۲- مقدار ماده آلی نمونه‌های خاک ..... ۵۱
- ۴-۲-۳- درصد کربنات کلسیم در نمونه‌های خاک ..... ۵۲
- ۴-۲-۴- بافت خاک ..... ۵۲
- ۴-۳- کانی‌شناسی نمونه‌های خاک ..... ۵۰
- ۴-۴- غلظت کل عناصر بالقوه سمی در نمونه‌های خاک ..... ۵۶
- ۴-۵- تحلیل آماری ..... ۶۷
- ۴-۵-۱- تحلیل رگرسیون یا همبستگی ..... ۶۷
- ۴-۵-۲- تحلیل مؤلفه اصلی ..... ۷۰
- ۴-۶- ارزیابی کمی شدت آلودگی خاک به عناصر بالقوه سمی ..... ۷۲
- ۴-۶-۱- ضریب غنی‌شدگی ..... ۷۲
- ۴-۶-۲- ضریب زمین‌انباشت ..... ۶۸
- ۴-۷- زیست‌دسترس‌پذیری عناصر بالقوه سمی در خاک ..... ۷۵

۴-۷-۲- تأثیر پارامترهای فیزیکی- شیمیایی خاک بر زیست‌دسترس‌پذیری عناصر بالقوه سمّی .. ۸۰

### فصل پنجم نتیجه‌گیری و پیشنهادها

۵-۱- مقدمه ..... ۸۸

۵-۲- نتایج ..... ۸۲

۵-۳- پیشنهادها ..... ۹۳

منابع فارسی ..... ۹۴

منابع لاتین ..... ۸۹

## فهرست شکل‌ها

## صفحه

- شکل ۱-۱: نقشه راه‌های دسترسی به منطقه مورد مطالعه ..... ۴
- شکل ۱-۲: نمایی کلی از توپوگرافی منطقه انگوران ..... ۵
- شکل ۱-۳: پوشش مرتعی و گونه‌های علفی منطقه انگوران ..... ۷
- شکل ۱-۴: نقشه زمین‌شناسی و موقعیت منطقه مورد مطالعه ..... ۱۱
- شکل ۱-۵: عملیات استخراج به روش پلکانی در معدن روی-سرب انگوران ..... ۱۳
- شکل ۱-۶: نمایی از مراتع و گیاهان بومی در مجاورت سدهای باطله ..... ۱۴
- شکل ۳-۱: موقعیت نقاط نمونه‌برداری از خاک در منطقه مورد مطالعه ..... ۳۴
- شکل ۳-۲: اندازه‌گیری pH نمونه‌های خاک ..... ۳۸
- شکل ۳-۳: اندازه‌گیری مقدار ماده آلی خاک در نمونه‌های خاک ..... ۳۹
- شکل ۴-۱: موقعیت نمونه‌های مورد مطالعه بر روی مثلث دانه‌بندی خاک ..... ۵۴
- شکل ۴-۲: نتایج XRD نمونه خاک شماره ۱ ..... ۵۵
- شکل ۴-۳: نتایج آنالیز XRD نمونه خاک شماره ۴ ..... ۵۶
- شکل ۴-۴: نتایج آنالیز XRD نمونه خاک شماره ۱۴ ..... ۵۶
- شکل ۴-۵: توزیع عنصر Zn در نمونه‌های خاک مورد مطالعه ..... ۵۷
- شکل ۴-۶: توزیع عنصر Pb در نمونه‌های خاک مورد مطالعه ..... ۵۸
- شکل ۴-۷: توزیع عنصر As در نمونه‌های خاک مورد مطالعه ..... ۵۸
- شکل ۴-۸: توزیع عنصر Cd در نمونه‌های خاک مورد مطالعه ..... ۵۹
- شکل ۴-۹: توزیع عنصر Ni در نمونه‌های خاک مورد مطالعه ..... ۵۹
- شکل ۴-۱۰: توزیع عنصر Cr در نمونه‌های خاک مورد مطالعه ..... ۶۰

- شکل ۴-۱۱: توزیع عنصر Cu در نمونه‌های خاک مورد مطالعه ..... ۶۰
- شکل ۴-۱۲: توزیع عنصر Co در نمونه‌های خاک مورد مطالعه ..... ۶۱
- شکل ۴-۱۳: الف، ب: نمودارهای ستونی توزیع برخی عناصر بالقوه سمّی در نمونه‌های مورد مطالعه ..... ۶۶
- شکل ۴-۱۴: نمودار سه بعدی فاکتورهای استخراج شده از عناصر مورد مطالعه ..... ۶۶
- شکل ۴-۱۵: میانگین ضریب غنی‌شدگی عناصر مورد مطالعه در نمونه‌های خاک منطقه انگوران ... ۶۸
- شکل ۴-۱۶: میانگین ضریب زمین‌انباشت عناصر بالقوه سمّی مورد بررسی منطقه مورد مطالعه ..... ۷۵
- شکل ۴-۱۷: نمودار رابطه بین میزان غلظت کل و زیست‌دسترس پذیری عناصر مختلف ..... ۸۰
- شکل ۴-۱۸: تأثیر درصد رس خاک بر میزان زیست‌دسترس پذیری عناصر بالقوه سمّی ..... ۷۷
- شکل ۴-۱۹: تأثیر pH خاک بر میزان زیست‌دسترس پذیری عناصر بالقوه سمّی ..... ۷۸
- شکل ۴-۲۰: تأثیر ماده آلی خاک بر میزان زیست‌دسترس پذیری عناصر بالقوه سمّی ..... ۷۹
- شکل ۴-۲۱: تأثیر درصد کربنات کلسیم خاک بر میزان زیست‌دسترس پذیری عناصر بالقوه سمّی . ۸۶

- جدول ۳-۳: رده‌بندی درجه آلودگی خاک بر اساس مقادیر ضریب زمین‌انباشت در رده‌بندی مولر ..... ۴۶
- جدول ۴-۱: پارامترهای فیزیکوشیمیایی خاک منطقه مورد مطالعه ..... ۵۰
- جدول ۴-۲: دانه‌بندی و بافت نمونه‌های خاک ..... ۵۳
- جدول ۴-۳: کانی‌های اصلی نمونه‌های خاک بررسی شده ..... ۵۵
- جدول ۴-۴: غلظت کل عناصر بالقوه سمی در نمونه‌های خاک مورد مطالعه (مقادیر بر حسب (mg/kg) ..... ۶۲
- جدول ۴-۵: آمار توصیفی غلظت عناصر (mg/kg) در نمونه‌های خاک مورد مطالعه ..... ۶۴
- جدول ۴-۶: مقایسه میانگین غلظت عناصر بالقوه سمی در نمونه‌های خاک مورد مطالعه با استانداردهای جهانی ..... ۶۷
- جدول ۴-۷: ضرایب همبستگی پیرسون عناصر مورد مطالعه در نمونه‌های خاک مورد مطالعه ..... ۶۸
- جدول ۴-۸: تحلیل مؤلفه اصلی (PCA) عناصر مورد مطالعه ..... ۷۱
- جدول ۴-۹: فاکتورهای استخراج شده از داده‌های اصلی ..... ۷۱
- جدول ۴-۱۰: آمار توصیفی ضرایب غنی‌شدگی عناصر در نمونه‌های خاک ..... ۷۳
- جدول ۴-۱۱: غلظت زیست‌دسترس‌پذیر عناصر بالقوه سمی در نمونه‌های خاک مورد مطالعه (بر حسب mg/kg) ..... ۷۶
- جدول ۴-۱۲: درصد زیست‌دسترس‌پذیری عناصر بالقوه سمی مورد مطالعه ..... ۷۸

# فصل اول

## کلیات

خاک محیط طبیعی رشد موجودات زنده و یکی از اجزای اساسی محیط زیست انسان به شمار می‌رود. بنابراین، اختلال در سیستم طبیعی خاک بر زندگی و سلامت انسان و سایر موجودات و همچنین بر چرخه طبیعی عناصر اثر سوء خواهد داشت. آلودگی خاک به عناصر بالقوه سمّی (potentially toxic elements) از مهم‌ترین مباحث محیط زیست به شمار می‌رود. عناصر بالقوه سمّی به دلیل سمیت، فراوانی، ماندگاری بالا، قابلیت انباشت در محیط‌های مختلف طبیعت و اثرات فیزیولوژی زیاد بر موجودات زنده و انسان‌ها، از اهمیت بسیاری برخوردار هستند و جزء خطرناک‌ترین آلاینده‌های محیط زیست به شمار می‌روند. این عناصر بر خلاف آلاینده‌های آلی، غیرقابل تجزیه هستند و می‌توانند در بافت‌های بدن انباشته شوند و باعث بروز بیماری‌ها و ایجاد اختلالات مختلف در سلامت بدن موجود زنده گردند (Delrio *et al.*, 2017; Al-Khashman, 2007; Islam *et al.*, 2002). امروزه به طور گسترده مشخص شده است که سمناکی و قابلیت تحرک عناصر بالقوه سمّی به اشکال شیمیایی و حالت پیوند آن‌ها بستگی دارد. بنابراین برای درک بیشتر رفتار ژئوشیمیایی عناصر بالقوه سمّی و سرنوشت آن‌ها، تعیین میزان زیست‌دسترس‌پذیری (Bioavailability) و تحرک این عناصر لازم است. به طور کلی، فلزات با اجزای تشکیل دهنده خاک (شامل سیلیکات‌ها، هیدروکسیدهای آهن و منگنز، کربنات‌ها و مواد آلی) پیوند ایجاد کرده و یا به شکل تبادل‌پذیر (Exchangeable) بر سطح کانی‌های رسی و یا ترکیبات آلی موجود در خاک باقی می‌مانند. شکل‌های پیوندی فلزات، تحرک و زیست‌دسترس‌پذیری عناصر بالقوه سمّی را در خاک کنترل می‌کنند (Hoek *et al.*, 2013; Yao *et al.*, 2002). به همین علت امروزه در بسیاری از مطالعات مربوط به ژئوشیمی زیست‌محیطی، علاوه بر تعیین غلظت کل فلزات در خاک، محتوای زیست-دسترس‌پذیر آن‌ها را نیز اندازه‌گیری می‌کنند تا از این طریق اثرات زیست‌محیطی تمرکز فلزات در خاک، و همچنین رفتار ژئوشیمیایی و سرنوشت این عناصر دقیق‌تر و کامل‌تر مورد ارزیابی قرار گیرد.



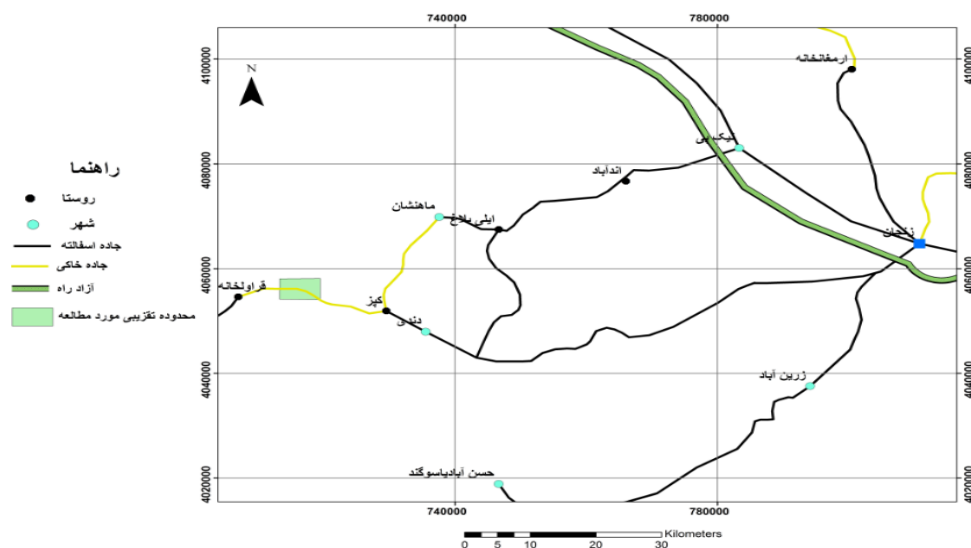
معدن کاری، استخراج و فراوری مواد معدنی به عنوان یکی از عوامل اصلی آلودگی محیط زیست به عناصر بالقوه سمّی بشمار می‌رود. استخراج فلزات از معادن معمولاً باعث به وجود آمدن حجم زیادی از باطله‌های جامد و مایع (پساب‌های معدنی) شده که اغلب دارای غلظت بالایی از عناصر سمی هستند. نوع و غلظت آلاینده‌های عنصری در خاک محیط‌های معدنی، تابع عوامل مختلف از جمله تیپ و ژنز کانسار، اقلیم و شرایط توپوگرافی، پوشش گیاهی منطقه، پارامترها و ویژگی‌های فیزیکی-شیمیایی خاک، و نحوه فراوری و استحصال ماده معدنی می‌باشد (Ali et al., 2017).

معدن سرب و روی انگوران، بزرگ‌ترین تولید کننده سرب و روی ایران و بزرگ‌ترین معدن سرب و روی خاورمیانه است. این معدن در بخش کربناته به روش روباز (در محدوده‌ای به ابعاد  $450 \times 300$  متر و عمق ۱۲۰ متر) و در بخش سولفات به روش زیرزمینی معدنکاری می‌شود. ذخیره کلی معدن ۸ میلیون تن کانسنگ با عیار  $25/9$  درصد روی و  $4/8$  درصد سرب است (آمار دفتر فنی مجتمع معدنی انگوران، ۱۳۹۶). سالانه حدود یک میلیون تن ماده معدنی از این معدن استخراج می‌شود که علاوه بر روی و سرب حاوی سایر عناصر به ویژه کادمیم و آرسنیک می‌باشد (ابراهیمی و همکاران، ۱۳۹۰). در این محدوده، استخراج حجم زیاد ماده معدنی به روش روباز، باعث تولید حجم بالایی از توده‌های سنگ باطله و مقدار زیادی گرد و غبار می‌شود. با نشست ذرات غبار حاوی عناصر بالقوه سمّی بر خاک‌های سطحی به ویژه خاک‌های کشاورزی، این آلاینده‌ها وارد محصولات کشاورزی شده و نیز با نشست بر روی گیاهان و از طریق جذب منفذی وارد چرخه غذایی جانوران و انسان‌ها می‌شود. فعالیت معدن انگوران از یک سو موجب رشد اقتصادی منطقه و از سوی دیگر عاملی برای تهدید محیط‌زیست این ناحیه می‌باشد. با وجود اینکه ایران یک کشور در حال توسعه بوده و برای پیشرفت خود ناچار به توسعه معادن می‌باشد، اما باید خاطرنشان کرد که توسعه پایدار در گرو حفظ محیط زیست (آب، خاک، هوا و موجودات زنده) و سلامت

ساکنان آن است. هدف کلی از انجام این پژوهش، اندازه‌گیری غلظت کل و همچنین ارزیابی میزان زیست‌دسترس‌پذیری عناصر سمی در خاک منطقه مورد مطالعه است.

## ۱-۲- موقعیت جغرافیایی و راه‌های دسترسی به منطقه

کانسار سرب و روی انگوران در جنوب غربی شهرستان ماهنشان، ۱۳۵ کیلومتری جنوب غرب شهرستان زنجان و ۴۰ کیلومتری شمال شرقی تکاب و در موقعیت جغرافیایی  $36^{\circ} 37' 47''$  عرض شمالی و  $20''$   $24^{\circ} 47'$  طول شرقی، و در ارتفاع حدود ۲۹۵۰ متر از سطح دریا واقع شده است. نزدیکترین روستا به معدن، روستای قلعه جوق با جمعیت ۲۰۰ نفر و نزدیکترین شهر به آن دندی با جمعیت دو هزار نفر می‌باشد. راه اصلی دسترسی به معدن، از طریق جاده زنجان- بیجار می‌باشد. پس از طی ۵ کیلومتر در این جاده، از طریق جاده ارتباطی زنجان- دندی دسترسی به محدوده معدنی امکان‌پذیر می‌شود. این منطقه بین سه استان زنجان در شرق، آذربایجان غربی در شمال و شمال غرب و استان کردستان در جنوب و جنوب غربی واقع گردیده است. در شکل ۱-۱ موقعیت راه‌های دسترسی به منطقه مورد مطالعه مشاهده می‌شود.



شکل ۱-۱: نقشه راه‌های دسترسی به منطقه مورد مطالعه

### ۳-۱- ژئومورفولوژی منطقه

معدن انگوران در منطقه‌ای با ارتفاع ۱۲۴۰ تا ۳۳۲۰ متر از سطح دریا قرار گرفته است. بلندترین ارتفاع منطقه، کوه بلقیس با ارتفاع ۳۳۳۲ متر از سطح دریاهای آزاد واقع در ۱۲ کیلومتری روستای یاستی قلعه، از توابع دهستان انگوران می‌باشد. این کوه سرچشمه رودخانه‌های بالاجوجه و انگوران چای و بلندترین قله‌ی کوهستان قرخ‌بلاغ (چهل چشمه) است.

رشته کوه‌های منطقه انگوران از نظر پیدایش متعلق به دوران سوم زمین‌شناسی (ترشیاری) می‌باشد و تحت فشار صفحات عربستان و توران، دچار چین‌خوردگی شده است و قسمت‌هایی به سمت بالا حرکت کرده و کوهستان‌ها (تاقدیس‌ها) را تشکیل داده‌اند و بخش‌هایی نیز به پایین حرکت نموده و دره‌ها (ناودیس‌ها) را تشکیل داده‌اند. عملکرد فرسایش در طی کواترنری، سبب تغییر چهره این ارتفاعات و به وجود آوردن دشت‌های هموار شده است، به نحوی که در حدفاصل کوه‌های متعدد، دشت‌ها و دامنه‌ها واقع شده‌اند. دشت‌های منطقه که در پایین ارتفاعات قرار گرفته و غالباً رودخانه‌ای در آن‌ها جریان دارد، از مهم‌ترین مکان‌های استقرار جمعیت انسانی منطقه به شمار می‌آیند. جهت و امتداد عمومی کوه‌های استان زنجان، شمال غربی- جنوب شرقی و در بعضی نقاط شرقی- غربی است. شکل ۱-۲ نمایی کلی از توپوگرافی منطقه مورد مطالعه انگوران را نشان می‌دهد.



شکل ۱-۲: نمایی کلی از توپوگرافی منطقه انگوران (دید به سمت شمال شرق)

#### ۱-۴- اقلیم منطقه

معدن انگوران به دلیل واقع شدن در منطقه کوهستانی و تپه ماهوری، دارای اقلیم‌های مدیترانه‌ای و نیمه مرطوب معتدل (زمستان‌های بسیار سخت و طولانی و تابستان‌های معتدل) می‌باشد. اختلاف درجه حرارت در شبانه روز و هم‌چنین بین فصول سرد و گرم در محل معدن زیاد است. در این منطقه حداقل درجه حرارت در زمستان (۳۷- درجه سانتی‌گراد) و حد اکثر درجه حرارت در تابستان (۳۲ درجه سانتی‌گراد) گزارش شده است و دمای متوسط سالانه ۶ درجه سانتی‌گراد می‌باشد. نزولات جوی به طور معمول فراوان بوده و از اوایل آبان تا اواخر فروردین، بارش بیشتر به صورت برف می‌باشد.

میزان متوسط بارش سالانه در منطقه مورد مطالعه، ۴۰۰ میلیمتر در سال است (گزارش سالانه سازمان حفاظت محیط‌زیست استان زنجان، ۱۳۹۶). به دلیل موقعیت و شرایط خاص جغرافیایی و اقلیم کوهستانی، اغلب رودخانه‌های این منطقه تحت تأثیر عوامل طبیعی، کم‌آب و سیلابی می‌باشند و در بهار به دلیل ذوب شدن برف‌ها پرآب و در بقیه سال خشک و یا کم‌آب هستند. از مهم‌ترین رودخانه‌های موجود در منطقه می‌توان سفید رود (قزل اوزن)، زنجان‌رود، ابهررود، ایجرود، سجان‌رود، خرارود و بزینه‌رود را نام برد. میانگین رطوبت در فصول سرد و گرم به ترتیب ۶۰ و ۴۰ درصد می‌باشد. جهت باد غالب در محدوده معدنی جنوب غربی- شمال شرقی و جهت باد نائب غالب شمالی- جنوبی می‌باشد (گزارش سالانه سازمان هواشناسی ایران، ۱۳۹۶).

#### ۱-۵- پوشش گیاهی منطقه

از نظر پوشش گیاهی در منطقه مورد مطالعه، بیشترین سهم را مراتع به خود اختصاص داده‌اند (شکل ۱-۳). به ویژه، مراتع شهرستان ماهنشان با گونه‌های مختلف گیاهی سطح قابل توجهی (۴۱۸۰۰۰ هکتار) را به خود اختصاص می‌دهند (گزارش اداره منابع طبیعی استان زنجان، ۱۳۸۹). مراتع منطقه به دو بخش

مراتع ییلاقی و قشلاقی تقسیم می‌گردد. مهم‌ترین مراتع ییلاقی در ارتفاعات منطقه و عمده‌ترین مراتع قشلاقی در حاشیه رودخانه قزل‌اوزن (مهم‌ترین رودخانه زنجان) واقع شده‌اند. پوشش گیاهی این منطقه را می‌توان به گونه‌های علفی و بوته‌ای یک ساله و چند ساله تقسیم کرد. در محدوده‌هایی نیز درختچه‌زارهایی مانند زرشک، شیرخشت، تمشک و پسته وحشی وجود دارد.

از مهم‌ترین گونه‌های گیاهی منطقه می‌توان به جوامع گیاهی همچون کن، بوته و انواع درختچه‌ها، گندمیان و شبه گندمیان، بالشتکی‌ها، فورب‌ها، پهن‌برگ‌ها و شبه گرامینه‌ها اشاره کرد. علاوه بر این حدود ۳۰۰ گونه گیاهی نیز در منطقه حفاظت‌شده انگوران شناسایی شده‌اند که از گونه‌های شاخص گیاهی این منطقه می‌توان به لاله واژگون، بنه، بادام، خینجوک، چوبک، لاله، کما، مرزه و شکر تیغال اشاره کرد. معروف‌ترین گیاهان دارویی این منطقه، گونه‌های بومادران، باریجه، گون، کلاه میر حسن، آویشن، کاسنی، فریون، تاتوره، پونه، درمنه، جو وحشی، کاکوتی، کنگر، گل گاو زبان می‌باشند (گزارش سالانه سازمان حفاظت محیط زیست استان زنجان، ۱۳۹۷).



شکل ۱-۳: پوشش مرتعی و گونه‌های علفی منطقه انگوران

## ۱-۶- تنوع جانوری منطقه

وجود رودخانه‌های قزل اوزن و انگوران چای به همراه شرایط اقلیمی و توپوگرافی خاص منطقه، به تشکیل زیستگاه‌های متنوع جانوری در منطقه انگوران منجر شده است. چنین تنوع جانوری مستلزم حفظ محیط‌زیست از هر گونه آلودگی و پیشگیری از هر گونه خطر آلودگی است. گونه‌های شاخص جانوری پناهگاه حیات وحش و منطقه حفاظت‌شده انگوران عبارتند از:

- پستانداران: از پستانداران عمده این منطقه می‌توان قوچ و میش، کل و بز، خوک، خرس قهوه‌ای، گرگ، روباه، شغال، سیاه‌گوش (گره وحشی) و خرگوش را نام برد.

- پرندگان: برخی از پرندگان آبی، بومی منطقه بوده و مهاجرت نمی‌کنند که می‌توان از این میان به آنقوت، تنجه و چنگر اشاره کرد. بعضی از مرغابی‌ها، لک‌لک سیاه، فلامینگو، قو، درنا و پلیکان از پرندگان مهاجری هستند که در بین سایر پرندگان دارای اهمیت بیشتری هستند. از سایر پرندگانی که در این منطقه وجود دارند می‌توان به کبک دری، کبک معمولی، کبک چیل، باقری قره-قمری و فاخته اشاره کرد.

- خزندگان و دوزیستان: افعی زنجانی، افعی دماوندی، مار آبی، مارمولک و لاک‌پشت برکه‌ای از جمله خزندگان و دوزیستان این منطقه هستند.

- ماهیان: کپور، سس، سیاه‌کولی، زرد پر یا سرخ پر، اسپله و ماشگ ماهی از انواع ماهیانی می‌باشند که می‌توان در منطقه حفاظت‌شده انگوران مشاهده کرد (گزارش سالانه سازمان محیط زیست استان زنجان، ۱۳۹۷).

## ۷-۱- خاک‌شناسی منطقه

بخش عمده محدوده مورد مطالعه، به دلیل قرارگیری در منطقه‌ای کوهستانی، شامل ارتفاعات بلند با شیب تند است و همچنین به دلیل هوازگی و فرسایش کم سنگ‌های منطقه، خاک گسترش چندانی ندارد. بیشتر نقاطی که ارتفاعات بلند را با شیب تند تشکیل داده‌اند و رخنمون‌های سنگی آن‌ها فاقد لایه‌های خاکی و پوشش گیاهی هستند، مربوط به سنگ‌های آذرین، دگرگونی و آهک‌های دوره پرمین می‌باشند (عباس‌نژاد، ۱۳۸۴). گسترش بسیار کم افق‌های خاک به این دلیل می‌باشد که هوازگی شیمیایی در منطقه بسیار کم است و تنها هوازگی فیزیکی (عواملی چون اختلاف دمای شب و روز و یا فصول گرم و سرد) سنگ‌ها، باعث تشکیل خاک می‌گردد. در مناطق مرتفع، به جای فرسایش، بیشتر خردایش مواد و سنگ‌ها رخ می‌دهد و این در بافت خاک تشکیل شده نیز تأثیر داشته و بافت خاک بیشتر به حالت گراولی و دانه درشت دیده می‌شود. با این حال مناطقی نیز توسط خاک پوشیده شده است و به علت مساعد بودن شرایط پایداری و رطوبت خاک، پوشیده از گیاهان است. با نزدیک شدن به دشت‌ها، بر عمق افق‌های خاک افزوده می‌شود. به طور کلی، pH خاک‌های منطقه مورد مطالعه در محدوده خنثی تا قلیایی قرار گرفته و خاک غنی از ماده آلی می‌باشد (قشلاقی، ۱۳۸۸). بر اساس رده‌بندی تاکسونومیکی خاک (Soil Survey Staff, 1999)، خاک‌های مرتعی منطقه در رده آنتی‌سول‌ها و بر اساس رده‌بندی FAO/UNESCO, 1990، در رده لیتوسول‌ها قرار می‌گیرند که نشانگر خاک‌های با فرسایش کم و نابالغ است (قشلاقی، ۱۳۸۸).

## ۸-۱- زمین‌شناسی منطقه

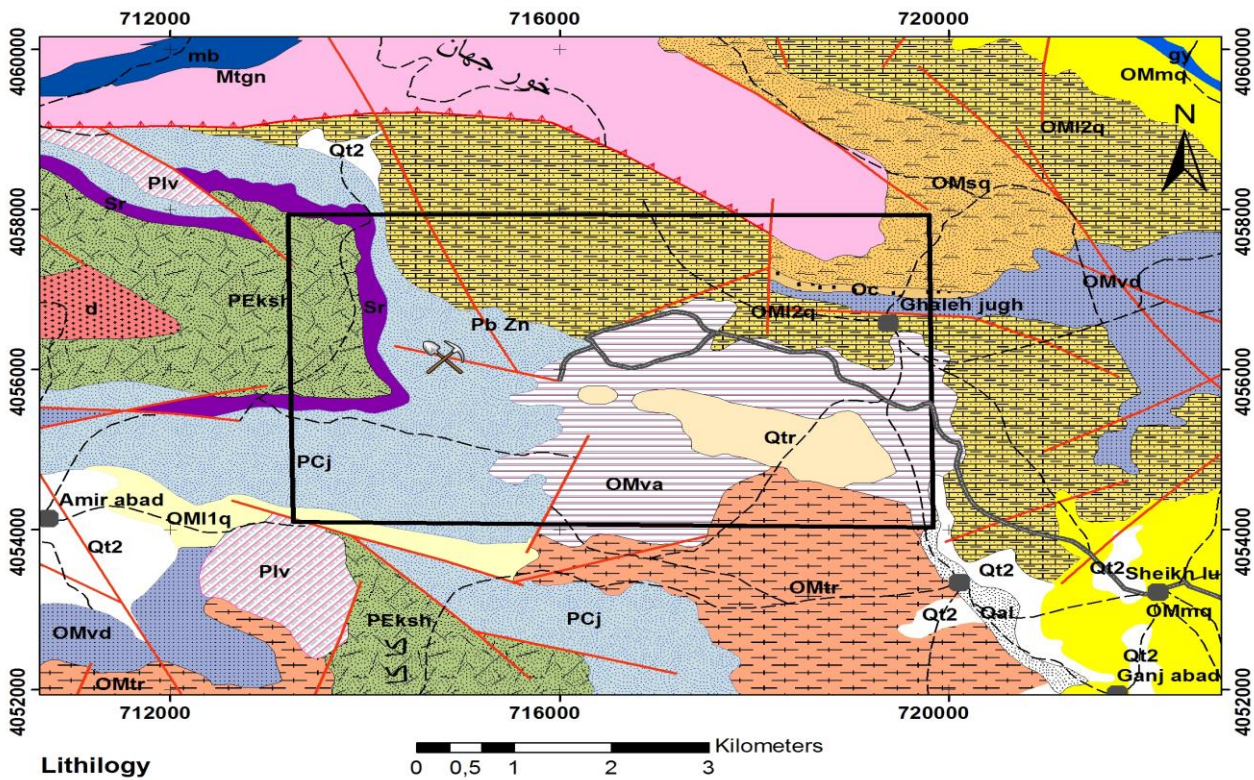
کانسار انگوران در شمال غربی پهنه سنندج- سیرجان واقع شده است و محل برخورد و تلاقی زون‌های البرز- آذربایجان، ایران مرکزی و سنندج- سیرجان بوده، از آن رو از نظر ساختمانی دارای ویژگی‌های تکتونوماگمایی و زمین‌شناسی مشابه با این پهنه‌ها است.

سنگ میزبان ماده معدنی در یک کمپلکس دگرگونی به سن پرکامبرین تا پالئوزوئیک شکل گرفته است (Hassanzadeh *et al.*, 2008; Maanijou *et al.*, 2002). این کمپلکس دگرگونی، در میوسن زیرین توسط فرایندهای کشتی دچار دگرشکلی شده و در طی دوران دوم تا اواسط ترشیاری بلندی‌های مرتفعی ایجاد شده و باعث تشکیل مجموعه‌ای از سنگ‌های دگرگونی مانند؛ آمفیبولیت، سرپانتینیت، گنایس، میکاشیست و سنگ‌های کلسیک و آهک بلورین (مرمر)، در منطقه مورد مطالعه شده است (Forster *et al.*, 1978; Meshkani *et al.*, 2013).

کهن‌ترین واحد شناخته شده در منطقه شامل یک سری سنگ‌های دگرگونی میکاشیست و کوارتزیت به رنگ سبز- خاکستری می‌باشد که در زیر یک افق با لایه‌بندی ضخیم سنگ آهک‌های دولومیتی و دولومیت متبلور، قرار دارند. سنگ آهک‌های دولومیتی و دولومیت متبلور یاد شده یک واحد ستر مرم و دولومیت خاکستری روشن تا خاکستری تیره با لایه‌بندی متوسط تا ضخیم ۵۰ تا ۳۰۰ متر را به وجود آورده‌اند که در هسته تاقدیس‌هایی در کوه لعل‌کان و کوه گورگور نمایان شده‌اند و بلندی‌هایی را در بخش‌های میانی منطقه تشکیل داده‌اند.

این واحد در منطقه به نام مرم جانگوتاران نام‌گذاری شده است. به طور کلی ردیف چینه‌ای سنگ‌ها در منطقه مورد مطالعه به ترتیب شامل سنگ‌های دگرگونی پرکامبرین، سنگ‌های رسوبی پرکامبرین پسین- کامبرین پیشین، سنگ‌های دگرگونی پالئوزوئیک، توده‌های نفوذی دیوریتی، گرانودیوریتی و گرانیتی، سنگ‌های رسوبی و آتشفشانی الیگومیوسن و نهشته‌های جوان پلیوسن می‌باشند (باباخانی و قلمقاش، ۱۳۸۰). شکل ۱-۴، نقشه زمین‌شناسی و موقعیت منطقه نمونه برداری در منطقه معدنی انگوران را نشان می‌دهد.





**Lithology**

0 0,5 1 2 3 Kilometers

Quaternary	Tertiary	Tria	Paleo	Precam
<ul style="list-style-type: none"> <li>Recent alluvium</li> <li>Young terraces and low gravel fans.</li> <li>Calcareous spring deposits</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Andesite, dacite - andesitic lava domes</li> <li>Cream, thick bedded to massive limestone with yellowish - green marly intercalations</li> <li>Grey, brown and violet porphyritic andesities lava</li> <li>Pink to light grey dacitic lavas and tuffs</li> <li>White to pink pumiceous tuff breccia</li> <li>Alternation of marl, sandstone, siltstone and mudstone, thin bedded, grey - brown,</li> <li>Massive limestone, fossiliferous, cream to light grey</li> <li>Alternation of yellowish green to grey, gypsiferous marl and sandstone with conglomeratic horizonzes.</li> <li>Gypsum</li> <li>Red conglomerate and sandstone</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Quartzdiorite, diorite, gabbro</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Alternation of gneiss, marble and amphibolite</li> <li>Marble</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Crystalline dolomitic limestone and dolomite, thick bedded, grey</li> <li>Metamorphosed ultramafic - mafic lava flow (Komatiite)</li> <li>Alternation of micaschist and quartzite, grey - green</li> </ul>

	محدوده نمونه برداری
<b>fault</b>	
	Normal Fault
	Thrust Fault
<b>Road</b>	
	Motorable track
	Second class asphalt road
	Pb Zn
	Amir Abad
	Ganj Abad
	GhalehJugh
	Sheikh lu

شکل ۱-۴: نقشه زمین‌شناسی و موقعیت منطقه مورد مطالعه

## ۹-۱- عملیات استخراج و کانه‌آرایی سنگ معدن در معدن انگوران

کانسار سرب و روی انگوران در بخش کربناته به روش روباز و در بخش سولفات‌ها به روش زیرزمینی معدنکاری می‌شود. استخراج ماده معدنی به روش روباز و پلکانی، در محدوده‌ای به ابعاد  $300 \times 450$  متر و عمق ۱۲۰ متر صورت می‌گیرد. شیب نهایی گودال معدن ۴۵ درجه، ارتفاع هر پله ۱۰ متر، شیب دیواره پله‌ها ۷۴ درجه، بالاترین پله معدن در ارتفاع ۳۰۸۵ متری، ارتفاع کف استخراج فعلی ۲۹۲۰ متر و چاله‌های حفاری به قطر ۹۰ تا ۱۵۰ میلی‌متر و به عمق ۱۲ متر می‌باشد (شریعتی و همکاران، ۱۳۸۷) (شکل ۱-۵). ظرفیت باطله‌برداری در سال، یک میلیون تن و ظرفیت استخراج بر اساس میزان خوراک مورد نیاز کارخانه تغلیظ، معمولاً بالغ بر سیصد هزار تن در سال می‌باشد. شکل قرارگیری تیپ‌های مختلف به ترتیبی است که کانسنگ اکسیدی نزدیک به سطح زمین و کانسنگ سولفوری در عمیق‌ترین بخش آن واقع شده است و میان آن دو نیز مخلوط‌هایی از اکسید و سولفور وجود دارد. ماده معدنی استخراج شده مقدار زیادی باطله به همراه دارد. برای کانه‌آرایی و جداسازی ماده معدنی از ناخالصی‌ها، سنگ معدنی استخراج شده توسط لودر چرخ لاستیکی و کامیون‌های ۱۵ تنی بارگیری شده و به محل سنگ شکن اولیه حمل می‌گردد و سنگ‌های باطله توسط کامیون‌ها و دامپ تراک ۳۲ تنی به محل خاکریزهای باطله حمل می‌شود. این سنگ شکن از نوع چکشی با ظرفیت اسمی ۱۸۰ تن در ساعت می‌باشد که برای خرد کردن کانسنگ به ابعاد مختلف بوده و ابعاد محصول خارج شده از آن در حدود  $0/8$  میلی‌متر است. محصول این بخش به بونکر و از آن‌جا توسط سیم نقاله به مجتمع روی انگوران ارسال می‌شود. سنگ‌های خردشده مجدداً خرد و پودر می‌شوند و به دانه‌های ریزتر تبدیل می‌گردند که این دانه‌ها طی عملیات فلوتاسیون و فیلتراسیون به کنسانتره روی و سرب تبدیل می‌شوند و سپس با عملیات فیلتر پرس در کارخانه تغلیظ دندی، خاک معدنی پر عیار مورد مصرف قرار می‌گیرد و به شمش روی تبدیل می‌شود. در ادامه به منظور جلوگیری از آلودگی زیست‌محیطی و همچنین بازیابی آب مصرفی

کارخانه تغلیظ، زائدات مجتمع و سنگ‌های خردشده و نرم که با آب مخلوط شده‌اند در سدهای باطله با دیواره شنی و ماسه‌ای دفن می‌گردد (شریعتی، ۱۳۸۷؛ آمار دفتر فنی مجتمع معدنی انگوران، ۱۳۹۶).



شکل ۱-۵: عملیات استخراج به روش پلکانی در معدن روی-سرب انگوران

#### ۱-۱۰- اهداف پژوهش

با توجه به اینکه معدن انگوران بزرگ‌ترین تولید کننده سرب و روی در ایران است و استخراج و بهره‌برداری به صورت روباز در سطح وسیع در این معدن صورت می‌گیرد، احتمال آلودگی خاک به عناصر بالقوه سمی و در نتیجه ایجاد آلودگی و آسیب‌های جبران‌ناپذیر بر گیاهان و موجودات زنده، در زمین‌های اطراف معدن انگوران افزایش می‌یابد؛ بنابراین این پژوهش با هدف کلی بررسی غلظت کل عناصر بالقوه سمی در خاک منطقه و همچنین ارزیابی میزان زیست‌دسترس‌پذیری این عناصر در خاک صورت گرفته است. به طور کلی اهداف این مطالعه عبارتند از:

۱- بررسی غلظت کل عناصر بالقوه سمی در خاک‌های اطراف منطقه معدنی انگوران

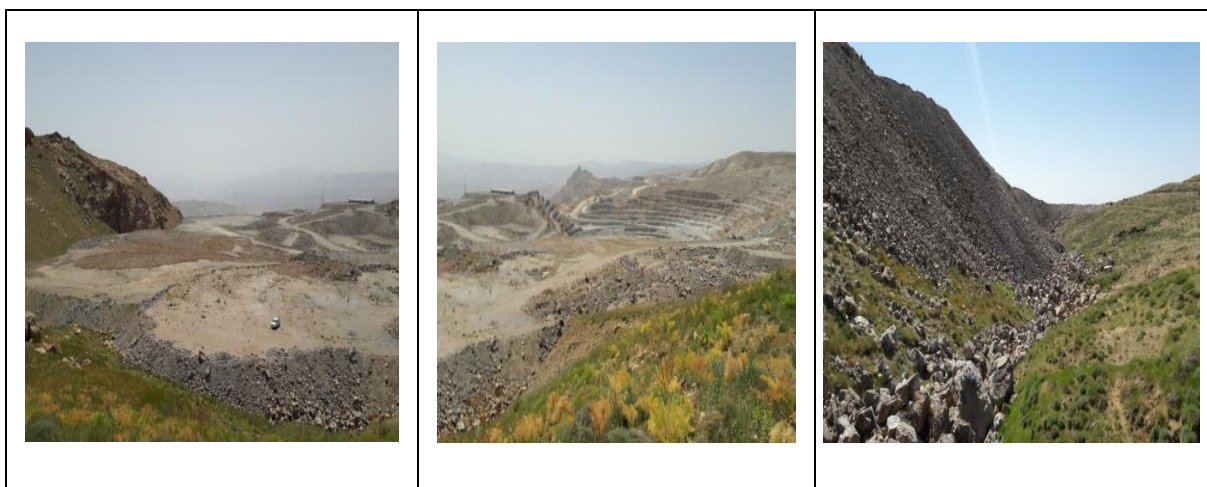
۲- اندازه‌گیری جزء تبادل‌پذیر و زیست‌دسترس‌پذیر عناصر در خاک‌های مورد مطالعه با استفاده از روش

استخراج تک مرحله‌ای (Single extraction)

۳- بررسی رابطه بین غلظت زیست‌دسترس‌پذیر و غلظت کل عناصر بالقوه سمّی در خاک و همچنین بررسی غلظت زیست‌دسترس‌پذیر عناصر با پارامترهای فیزیکی شیمیایی خاک

### ۱-۱- ضرورت انجام پژوهش

استخراج و بهره‌برداری به شیوه‌ی روباز و در سطح بسیار وسیع در معدن انگوران سبب تولید حجم عظیمی از باطله‌های معدنی در محدوده معدنی انگوران شده است. تجزیه، فرسایش و هوازدگی این کانی‌ها و سنگ‌های باطله، در این منطقه منجر به رهاسازی و ورود هر چه بیشتر انواع عناصر بالقوه سمّی به اکوسیستم‌های مختلف، از جمله خاک می‌شود (شکل ۱-۶). همان‌طور که پیش از این اشاره شد تحرک و زیست‌دسترس‌پذیری عناصر در خاک باعث آزاد شدن آن‌ها به محیط‌های دیگر مانند آب و گیاهان می‌شود. با توجه به اهمیت خاک به عنوان بخش مهمی از زیست‌کره، بررسی غلظت کل و زیست‌دسترس‌پذیر عناصر بالقوه سمّی در خاک منطقه، ضروری به نظر می‌رسد. همچنین نتایج این تحقیق می‌تواند به ارزیابی آلودگی خاک منطقه کمک کرده و در ارائه راهکار مناسب برای پاکسازی خاک‌های آلوده، مفید باشد.



شکل ۱-۶: نمایی از مراتع و گیاهان بومی در مجاورت سدهای باطله (دید به سمت شمال شرقی)

## ۱-۱۲- روش انجام پژوهش

روش انجام پژوهش جهت رسیدن به اهداف مورد نظر به شرح زیر می‌باشد:

۱. مطالعات کتابخانه‌ای: در این مرحله به گردآوری و مطالعه کتب، مقالات و پژوهش‌های مرتبط با موضوع پژوهش پرداخته شد و منابع مرتبط با موضوع و کلیه اطلاعات موجود در ارتباط با منطقه مورد مطالعه، به ویژه اطلاعات ژئومورفولوژیکی و اقلیم منطقه، زمین‌شناسی منطقه و کانی‌شناسی کانسار انگوران، توپوگرافی و عکس‌های هوایی و ماهواره‌ای و سایر اطلاعات اولیه مربوط به محدوده مورد مطالعه جمع‌آوری و مورد بررسی قرار گرفت.

۲. نمونه‌برداری و آماده‌سازی نمونه‌ها: براساس روش‌های استاندارد از خاک سطحی (عمق ۰-۳۰ cm) منطقه نمونه‌برداری صورت گرفت. نمونه‌ها به روش‌های استاندارد آماده‌سازی شدند.

۳. تجزیه شیمیایی نمونه‌ها: غلظت کل عناصر بالقوه سمی در نمونه‌های خاک پس از هضم اسیدی قوی، توسط دستگاه ICP-OES اندازه‌گیری شد. به منظور تعیین کانی‌شناسی نمونه‌های خاک آنالیز XRD انجام شد. برخی از ویژگی‌های فیزیکوشیمیایی خاک از جمله pH، درصد ماده آلی، درصد کربنات کلسیم و بافت خاک اندازه‌گیری شد. در نهایت به منظور ارزیابی میزان زیست‌دسترس‌پذیری و تحرک عناصر بالقوه سمی، بر روی نمونه‌های خاک، استخراج تک مرحله‌ای (با استفاده از DTPA) صورت گرفت.

۴. تجزیه و تحلیل داده‌ها: در این مرحله پردازش داده‌ها و ترسیم نمودارها و تحلیل نتایج بدست آمده انجام شد. نتایج حاصل از آنالیزهای شیمیایی توسط نرم افزار SPSS مورد تجزیه و تحلیل آماری قرار گرفتند و شدت آلودگی خاک منطقه با محاسبه شاخص‌های ژئوشیمیایی مورد ارزیابی قرار گرفت. همچنین با کمک روش‌های آماری و مقایسه پارامترهای فیزیکوشیمیایی خاک با نتایج حاصل از استخراج تک مرحله‌ای، میزان زیست‌دسترس‌پذیری عناصر بالقوه سمی در خاک منطقه تعیین گردید.

۵. نگارش و تدوین پایان‌نامه: در مرحله آخر، جمع‌بندی کلی مطالب و نگارش فصل‌های پایان‌نامه انجام

پذیرفت.

## فصل دوم

# مروری بر مطالعات پیشین



## ۲-۱- مقدمه

اگرچه همواره بخشی از عناصر بالقوه سمی موجود در خاک، از منابع طبیعی منشأ می‌گیرد، اما فعالیت‌های انسان باعث افزایش قابل توجه غلظت این آلاینده‌ها در محیط زیست شده است. در بین منابع آلودگی انسان‌زاد، معدن‌کاری و فرآوری فلزات از اهمیت ویژه‌ای برخوردارند. معدن‌کاری و فرآوری مواد معدنی باعث تولید حجم زیادی از باطله‌های غنی از فلز شده و بنابراین، از عوامل مهم آلودگی محیط طبیعی به ویژه خاک به‌شمار می‌روند (Monterroso *et al.*, 2013; Han *et al.*, 2013). باطله‌های فلزدار باقیمانده در محیط‌زیست می‌تواند به محصولات کشاورزی انتقال یابد و گستره وسیعی از مخاطرات مانند به خطر افتادن سلامت انسان، مسمومیت گیاهان، آلودگی آب و خاک را به همراه داشته باشد (Zhou *et al.*, 2013; Raaschou-Nielsen *et al.*, 2013). در این فصل ابتدا کلیاتی در مورد خاک و فرایندهای تشکیل آن، عناصر بالقوه سمی و نحوه حضور آن‌ها در خاک، معدنکاری و نقش آن در آلودگی خاک آورده می‌شود و سپس به مطالعات و تحقیقات انجام شده در ارتباط با موضوع مورد مطالعه در ایران و جهان، اشاره خواهد شد.

## ۲-۲- تعریف خاک

خاک را می‌توان "سامانه پیچیده‌ای از هوا، آب، ماده آلی در حال فساد، گیاهان زنده و جانوران" تعریف کرد که در کنار مواد بازممانده از هوازدگی سنگ، الگوهای ساختاری مشخصی را تشکیل می‌دهد که توسط شرایط محیطی تشکیل اداره می‌شود (Eby, 2004). خاک به وسیله باد، آب و فعالیت‌های انسان فرسوده می‌شود و از دیگر سو توسط فرآیند هوازدگی سنگ‌ها یا مواد مادری مجدداً تشکیل و احیا می‌شود. عامل مهم تعیین‌کننده در تشکیل خاک، اقلیم است و دو متغیر مهم در آن، دما و بارش می‌باشد. ترکیب سنگ بستری که خاک بر اثر هوازدگی آن تشکیل می‌شود، اثری بسیار مهم و بنیادی در ترکیب شیمیایی و ویژگی‌های خاک دارد؛ به عبارت دیگر خاک‌های حاصل از هوازدگی ماسه سنگ، نمی‌تواند غنی از کلسیم



باشد و از هوازدگی سنگ آهک، نمی‌تواند خاک‌های غنی از سیلیس ایجاد شود (Eby, 2004). نوع و ترکیب خاک‌ها در مناطق مختلف بر حسب شرایط ناحیه فرق می‌کند. تعیین حد پایینی که خاک را از غیرخاک جدا می‌کند دشوار است. خاک برخلاف مواد زیرین (سنگ بستر) خود از افق‌ها و لایه‌های مختلف تشکیل شده است و به موادی ختم می‌شود که فاقد خلل و فرج، موجودات زنده، ریشه گیاهان و به طور کلی هرگونه فعالیت حیاتی است. خاک خدمات با ارزشی به انسان و محیط زیست ارائه می‌کند که برخی از آن‌ها عبارتند از: محافظت دانه‌ها و حمایت فیزیکی از ریشه گیاهان، تصفیه و ذخیره‌سازی آب، حفظ و رساندن مواد غذایی به گیاهان، تجزیه مواد آلی و تنظیم چرخه‌های عناصر اصلی زمین. خاک همچنین نقش بسیار مهمی در چرخه غذایی ایفا می‌کند به همین دلیل مسیری مهم برای انتقال بسیاری از آلاینده‌ها به ویژه عناصر بالقوه سمی به انسان است (Herbauts *et al.*, 1998). علاوه بر این خاک به عنوان ذخیره‌کننده و انتقال‌دهنده طبیعی عناصر شیمیایی در چرخه‌های ژئوشیمیایی عمل می‌کند. بنابراین از نظر زیست‌محیطی حفاظت و پیشگیری از آلودگی خاک، اهمیت زیادی برای موجودات زنده به ویژه انسان دارد.

## ۲-۱-۲- فرایندهای تشکیل خاک

خاک مجموعه فعالی است که در حد فاصل اتمسفر، آب و قشر جامد زمین تشکیل شده و از اثر مشترک آب و هوا، گیاهان و جانوران بر سنگ پدید آمده که پس از تکامل تدریجی به حد تعادل رسیده است. خاک سیستم یا اکوسیستمی است که با محیط بیرون خود تبادل انرژی و مواد دارد. به طور کلی خاک از هوازدگی و فرسایش پوسته خارجی زمین (مواد غیر آلی) و تجزیه مواد آلی، تحت تأثیر عوامل و فرایندهای مختلف، تشکیل می‌شود. عوامل مؤثر در تشکیل خاک عبارتند از (عرفانی‌منش و افیونی، ۱۳۸۸):

الف) عوامل فیزیکی و یا محیطی: در مرحله‌ی اولیه، عواملی چون آب و هوا، حرارت، رطوبت، یخبندان، آب‌های جاری و نفوذی، وسعت پوشش گیاهی و میزان فشار ریشه‌ها و توپوگرافی محل تشکیل خاک به عنوان عوامل فیزیکی موجب خرد شدن سنگ‌ها به صورت دانه‌های ریز و درشت می‌شوند.

ب) عوامل شیمیایی: مهم‌ترین عوامل شیمیایی تأثیرگذار در تغییر جنس و خواص شیمیایی مواد و سنگ‌ها عبارتند از: فرایندهای انحلال، اکسایش- کاهش، آبگیری، هیدرولیز. یکی دیگر از عوامل تأثیرگذار بر شیمی خاک و یا کانی‌شناسی آن، سنگ بستر و اولیه (سنگ مادر) است.

پ) عوامل زیستی: از جمله این عوامل می‌توان به پوشش گیاهی غالب هر منطقه و نوع و ترکیب حاصل از باقی‌مانده‌های گیاهی، فعالیت موجودات ریز و درشت در خاک از قبیل قارچ‌ها و باکتری‌ها (میکرو ارگانیزم‌ها) اشاره کرد.

ت) زمان: هر قدر مدت عمل فرسایش کانی‌ها و سنگ‌ها بیشتر باشد عمل تخریب فیزیکی و شیمیایی کامل‌تر انجام می‌گیرد. زمان فرسایش کامل بسته به نوع سنگ، ساخت و بافت سنگ‌ها و نیز ترکیب و خاصیت تورق کانی‌ها متفاوت می‌باشد ولی بطور کلی سنگ‌های رسوبی خیلی زودتر تجزیه شده و به خاک تبدیل می‌شوند، در صورتی که سنگ‌های آذرین مدت زمان بیشتری لازم دارند تا تجزیه کامل در آن‌ها صورت گرفته و به خاک تبدیل گردند و تخریب سنگ‌ها ممکن است هزاران سال طول بکشد (Abubaker et al., 2017).

## ۲-۲-۲- آلودگی خاک

خاک یکی از منابع مهم و ارزشمند طبیعت است که به عنوان یک پالاینده طبیعی عمل می‌کند. خاک علاوه بر اینکه تأمین‌کننده مواد غذایی می‌باشد، خاصیت تصفیه‌کنندگی نیز دارد. این خاصیت در اثر خواص فیزیکی (عمل نفوذ آب از منافذ)، شیمیایی (جذب سطحی و تبخیر) و زیستی خاک (تجزیه و

فساد مواد آلی) حاصل می‌گردد. یکی از انواع مهم آلودگی‌های محیط‌زیست، آلودگی خاک است. آلودگی خاک عبارت است از وجود، پخش یا آمیختن یک یا چند ماده خارجی به خاک به مقدار و مدتی که کیفیت فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیکی آن را به نحوی که برای انسان یا سایر موجودات زنده یا گیاهان و یا آثار و ابنیه زیان آور باشد، تغییر دهد (Chapman, 2007; Sakan et al., 2011). بنابراین هرگونه تغییر در ویژگی‌های اجزای تشکیل دهنده خاک به طوری که استفاده از آن ناممکن گردد آلودگی خاک نامیده می‌شود. عناصر بالقوه سمی به دلیل سمیت، فراوانی، تخریب‌ناپذیری، قابلیت زیست‌انباشت و اثرات مخرب بر موجودات زنده و انسان‌ها، جزء مهم‌ترین آلاینده‌های محیط زیست و به ویژه خاک محسوب می‌شوند (Sakan et al., 2011; Pena-Icart et al., 2011).

## ۲-۳- فلزات سنگین

سامانه زمین شامل مجموعه‌ای از ۹۲ عنصر طبیعی است. صرف نظر از منابع بی‌اهمیتی از عناصر همچون شخانه‌ها و نیز خارج شدن مقدار زیادی از اتم‌های هیدروژن و هلیم به فضا، تقریباً تمام اتم‌ها از ۴/۵ میلیارد سال پیش یعنی از زمان تشکیل زمین در آن حفظ شده‌اند. عناصر مختلف، از جمله عناصر بالقوه سمی در اشکال مختلف و به طور دائم بین مخازن مختلف سامانه زمین (سنگ‌کره، سست‌کره، آب‌کره، هوا کره و زیست‌کره) مهاجرت می‌کنند (Martínez-Cortizas et al., 2007). فلزات سنگین اصطلاحی است که به فلزها یا شبه‌فلزهایی که چگالی آن‌ها بیش از ۵ گرم بر سانتی‌متر مکعب بوده و دارای عدد اتمی بزرگ‌تر از ۲۰ هستند، اشاره دارد. البته تاکنون تعاریف متفاوتی بر اساس چگالی، عدد اتمی یا وزن اتمی و نیز بر اساس خواص شیمیایی یا سمناکی از فلزات سنگین ارائه شده است. در علوم زیست‌محیطی اصطلاح "فلزات سنگین" معمولاً در مورد فلزات کمیابی که بالقوه دارای اثرات فیزیولوژیک و بهداشتی مضر و خطرناک هستند، بکار می‌رود (Pena-Icart et al., 2011; Sakan et al., 2011). ایراد اصلی فلزات سنگین این می‌باشد که در بدن متابولیزه نمی‌گردند. در واقع فلزات سنگین پس از ورود به بدن دیگر از

بدن دفع نشده و در بافت‌های بدن انباشته می‌گردند. همین امر موجب بروز بیماری‌ها و عوارض متعددی در بدن موجودات زنده و انسان‌ها می‌شود. به طور کلی این عناصر از نظر بیوشیمیایی به دو گروه عناصر غیرضروری و عناصر ریزمغذی تقسیم می‌شوند. برخی عناصر غیرضروری عبارتند از Cd, Cr, Pb, As, Hg, Ni, Bi و Sb. خطر زیستی و مسمومیت‌زایی این عناصر حتی به مقدار اندک به اثبات رسیده و دارای اثرات نامطلوبی بر محیط زیست و موجودات زنده در بلندمدت می‌باشند (Guagliardi *et al.*, 2012). عناصر ریزمغذی مانند عناصر Zn, Mn, Fe و Cu جزء عناصر ضروری در زنجیره غذایی موجودات زنده و انسان هستند و به مقدار بهینه (غلظت بالا و یا کمبود یک یا چند عنصر از این گروه باعث بیماری و حتی مرگ موجود زنده می‌شود) برای عملکرد طبیعی بدن الزامی می‌باشند. برای مثال آهن مسئول جذب و انتقال اکسیژن در خون است و عناصری چون منگنز و مس نقش مهمی در فرآیندهای متابولیکی دارند (Han *et al.*, 2013)، اما ورود بیش از حد این عناصر به بدن مسمومیت ایجاد خواهد کرد. منابع ورود این عناصر به محیط زیست عبارتند از: فرایندهای طبیعی (فوران‌های آتشفشانی، هوازدگی و فرسایش و غیره) و فعالیت‌های انسان (معدن‌کاری، احتراق سوخت‌های فسیلی، سوزاندن و خاکستر کردن مواد زائد و لجن، فعالیت‌های کشاورزی، آبشویی محل‌های دفن زباله) (Mohtadi *et al.*, 2012).

## ۲-۳-۱- منابع طبیعی ورود عناصر بالقوه سمّی به محیط

برخی منابع طبیعی عناصر بالقوه سمّی شامل فوران‌های آتشفشانی، هوازدگی و فرسایش کانسارها، آتش‌سوزی جنگل‌ها و افشانه‌های نمک دریا است. منابع سنگ‌زاد در بیشتر موارد تعیین‌کننده غلظت کل فلزات و شبه فلزات در خاک‌های جهان هستند. منشا این عناصر، سنگ یا مواد تحکیم نیافته‌ای است که تحت تأثیر هوازدگی و فرآیندهای خاک‌زایی در خاک جای گرفته‌اند. هوازدگی سنگ اولیه موجب تجزیه و انحلال شیمیایی کانی‌ها و آزاد شدن عناصر در خاک می‌شود (Alloway, 2013). عناصر جدا شده از

طریق چرخه‌های طبیعی (آب‌کره، هواکره و زیست‌کره) در محیط پخش و باعث آلودگی می‌شود و در نهایت به زنجیره غذایی راه یافته و بر سلامت موجودات زنده به ویژه انسان تأثیر می‌گذارد.

## ۲-۳-۲- منابع انسان‌زاد ورود فلزات سنگین به محیط

در حالی که ورود فلزات سنگین از منابع طبیعی به خاک مشکلی جدی به شمار می‌آید، به دلیل گسترش جوامع بشری و افزایش جمعیت، توسعه و پیشرفت فعالیت‌های صنعتی، انتشار این عناصر در مقادیر چند برابری توسط منابع انسان‌زاد به محیط‌های مختلف به ویژه خاک باعث افزایش نگرانی برای سلامت انسان و موجودات زنده شده است (Burt *et al.*, 2003; Hooda, 2010). از عمده‌ترین منابع انسان‌زاد ورود فلزات سنگین به خاک می‌توان به منابع زیر اشاره کرد (Mohtadi *et al.*, 2012; Burrows and Peters, 2012; ): (Burrows *et al.*, 2015):

- استخراج منابع معدنی و فرآوری آنها
- صنایع ریخته‌گری و ذوب فلزات
- زهشت جوی حاصل از احتراق انواع سوخت‌های فسیلی
- تخلیه و دفن پسماندهای مختلف (فاضلاب‌ها، زباله‌های هسته‌ای و پزشکی، زباله‌های شهری، سوزاندن مواد زائد)
- تولید انرژی از سوخت‌های فسیلی، هسته‌ای و گرمایی
- فعالیت‌های کشاورزی (استفاده از کودهای شیمیایی، لجن فاضلاب‌های آلوده، مواد شیمیایی و آفت‌کش‌ها)
- حمل و نقل شهری و ترافیک

## ۲-۴- اثرات زیست‌محیطی معدن‌کاری

تأثیر معدن‌کاری بر محیط زیست به عواملی مانند ترکیب کانسنگ، روش استخراج، شرایط آب‌شناختی منطقه، نوع اقلیم و سنگ، مقیاس عملیات، پستی و بلندی و بسیاری از عوامل دیگر بستگی دارد. مراحل مختلف معدن‌کاری شامل پی‌جویی و اکتشاف، بهره‌برداری، فرآوری و کانه‌آرایی، ذوب و استحصال می‌باشد. اثرات زیست‌محیطی مراحل مختلف معدن‌کاری عموماً بر زمین، هوا، آب و منابع زیست‌شناختی اطراف معدن تأثیر زیادی می‌گذارد. به هم ریختگی سطح زمین اولین پیامد معدن‌کاری است. چنین فعالیت‌هایی طبیعت بکر منطقه را مورد تهاجم قرار داده و با نقل و انتقال مواد، حفاری و تخریب پدیده‌های طبیعی چهره محیط زیست منطقه را تغییر می‌دهد. وسعت زمین‌هایی که سالانه در اثر فعالیت‌های معدن‌کاری دچار برهم ریختگی می‌شوند، تقریباً در حدود ۱ میلیون هکتار تخمین زده شده است (Lottermoser, 2011).

استخراج سطحی (روباز) در مقایسه با معدن‌کاری زیرزمینی ارزان‌تر است؛ اما آثار زیست‌محیطی بیشتری دارد. معمولاً وضعیت زهکشی در محل معدن تغییر می‌کند و رواناب حاصل از بارندگی (باران یا برف) ممکن است به درون باطله‌های معدن نفوذ کرده و عناصر جزئی را آبشویی نماید و باعث تشکیل زهاب‌های اسیدی شود. عناصر جزئی (مانند آرسنیک، جیوه، مس، کادمیم، سرب و مولیبدن) پس از آبشویی ممکن است در خاک یا گیاه انباشته شده، و به بروز بیماری‌های خطرناک در انسان و جانورانی که از این گیاهان تغذیه کرده یا از خاک استفاده می‌کنند، منجر شود (Hooda, 2010). تغییرات فیزیکی زمین، خاک، هوا و آب که به طور مستقیم یا غیرمستقیم در اثر فعالیت معدن‌کاری ایجاد می‌شود، بر عرصه‌های زیست‌شناختی نیز اثر می‌گذارد. از میان نمونه‌های تأثیر مستقیم معدن‌کاری می‌توان به از بین رفتن موجودات زنده بر اثر فعالیت‌های معدن‌کاری یا در اثر تماس با خاک و یا آب مسموم اشاره کرد. آثار غیرمستقیم شامل ایجاد تغییر در چرخه مواد غذایی، مقدار کل زیست توده، تنوع گونه‌ها، و پایداری بوم سامانه می‌-

شود که ناشی از ایجاد تغییر در مقدار یا کیفیت آبهای سطحی و زیرزمینی است. برخی از مهم‌ترین اثرات زیست‌محیطی معدن‌کاری که قبل، همزمان و یا بعد (تعطیلی و متروکه شدن معدن) از آن رخ می‌دهد، به شرح زیر است (Lottermoser, 2010):

- از بین رفتن پوشش گیاهی و بهم ریختگی زیستگاه‌های طبیعی و مهاجرت حیات وحش و ساکنین محلی

- افزایش نرخ فرسایش خاک

- آشفتنگی سطح زمین و از بین رفتن بناهای تاریخی و جنبه‌های زیبایی شناختی

- آلودگی آب‌های سطحی و زیر زمینی

- افزایش نرخ تولید زهاب اسیدی و انواع باطله‌های معدنی

- ایجاد حفرات بزرگ طی استخراج کنسار (معدن‌کاری روباز) و یا نشست ناگهانی زمین (معدن‌کاری زیرزمینی)

- تولید گرد و غبار حاوی مواد آلاینده

## ۲-۵- زیست‌دسترس‌پذیری عناصر بالقوه سمّی در خاک و مناطق معدنی

به میزان عناصر تبادل‌پذیر برای گیاهان و قابلیت و توانایی جذب این عناصر توسط گیاه، زیست‌دسترس‌پذیری گفته می‌شود. اثرات زیست‌محیطی ناشی از عناصر بالقوه سمّی موجود در خاک فقط از طریق غلظت کل مشخص نمی‌شود بلکه تحرک و دسترس‌پذیری آن‌ها نیز نقش بسزایی دارد. تعیین میزان زیست‌دسترس‌پذیری عناصر برای موجودات زنده و سرنوشت عناصر بالقوه سمّی، به شکل شیمیایی و نحوه رخدادهای آن‌ها در محیط خاک بستگی دارد و فقط از طریق بخش محلول خاک صورت می‌گیرد که این بخش در تعادل و تماس با بخش جامد است (Dung *et al.*, 2013). سمناک‌ترین شکل یک عنصر

بالمقوه سمی، ناپایداریترین شکل آن است و میزان ناپایداری و تحرک یک فلز به گونه‌پذیری آن بستگی دارد (Van Hullebusch *et al.*, 2005). فرایندهای جذب عناصر توسط گیاهان و موجودات زنده دیگر در خاک، بیشتر توسط مواد آلی، ترکیب کانی‌شناختی (کانی‌های رسی)، اکسیدها و هیدروکسیدهای آهن و منگنز، کربنات‌ها، فسفات‌ها و ترکیب‌های سولفیدی صورت می‌گیرد و بخشی دیگر از عناصر که به صورت یون‌های آزاد و یون‌های تبادل‌پذیر، محلول در خاک هستند و تحرک و زیست‌دسترس‌پذیری بالایی دارند. بنابراین زیست‌دسترس‌پذیری عناصر بالمقوه سمی در محیط‌های خاک، توسط توزیع، تبادل و جذب آن‌ها بین بخش محلول و بخش جامد کنترل می‌شود و به عواملی چون بافت خاک، Eh، pH، ترکیب خاک (کانی‌شناسی، میزان رس و میزان مواد آلی) و عوامل بیولوژیکی بستگی دارد (Reeve, 2002).

به طور کلی، به دلیل پتانسیل خطر بسیار بالا و زیان‌بار بودن عناصر بالمقوه سمی حتی به مقادیر کم، تعیین سرنوشت این عناصر در محیط‌های طبیعی و به ویژه خاک، همواره موضوع نگران‌کننده‌ای بوده است. این حساسیت در مناطق معدنی به دلیل برخی فعالیت‌های معدن‌کاری و افزایش جزء زیست‌دسترس‌پذیر و تحرک‌پذیر عناصر سنگین در محیط، به طور قابل توجهی افزایش می‌یابد. زیست‌دسترس‌پذیری عناصر بالمقوه سمی در خاک به عواملی چون مقادیر عناصر بالمقوه سمی دارای پتانسیل تبادل و دسترس‌پذیری، غلظت و میزان تبادل‌پذیری عناصر در فاز محلول و میزان ارتباط و انتقال عناصر از بخش جامد به بخش محلول خاک و در نهایت موجودات زنده بستگی دارد. بنابراین برای تخمین پتانسیل خطر عناصر بالمقوه سمی مانند عناصر Hg، Pb، As، Ni، Cr، Sb و Cd در مناطق معدنی باید جزء زیست‌دسترس‌پذیر این عناصر در محیط‌های طبیعی مختلف تعیین شود (Dung *et al.*, 2013).

با تعیین بخش دسترس‌پذیر یا تبادل‌پذیر عناصر در خاک‌های آلوده، علاوه بر تعیین شدت آلودگی می‌توان احتمال ورود آن‌ها از خاک به گیاهان و سایر بخش‌های محیط (آب، جانوران و انسان) را پیش‌بینی کرد.



## ۲-۵-۱- تعیین زیست‌دسترس‌پذیری به روش استخراج تک‌مرحله‌ای

برای تعیین میزان زیست‌دسترس‌پذیری عناصر بالقوه سمّی در خاک می‌توان از روش استخراج تک‌مرحله‌ای استفاده کرد. به طور معمول در روش‌های استخراج تک‌مرحله‌ای از محلول‌ها و موادی جهت استخراج عناصر استفاده می‌شود که محیطی مشابه محیط اطراف ریشه ایجاد کنند. برای انتخاب نوع روش استخراج تک‌مرحله‌ای باید به عواملی چون نوع خاک (اسیدی یا قلیایی)، شرایط محیطی و نوع عناصر مورد نظر توجه داشت زیرا که روش‌های استخراج تک‌مرحله‌ای از نظر نوع حلال و ماده استخراج‌کننده، مدت زمان تماس، غلظت محلول مورد استفاده و غیره با یکدیگر تفاوت زیادی دارند. در جدول ۲-۱ رایج‌ترین روش‌های شیمیایی که برای تعیین میزان زیست‌دسترس‌پذیری عناصر در روش استخراج تک‌مرحله‌ای استفاده می‌شود، آورده شده است. بر اساس پژوهش‌های صورت گرفته، مشخص شد که بهترین روش استخراج تک‌مرحله‌ای برای استخراج و تعیین میزان زیست‌دسترس‌پذیری عناصر بالقوه سمّی، در خاک‌های قلیایی و نزدیک به خنثی، روش لیندسی و نورول (Lindsay and Norvell, 1978) می‌باشد. استفاده از محلول  $0.005 \text{ M DTPA} + 0.1 \text{ M Triethanol amine (TEA)} + 0.01 \text{ M CaCl}_2$  بهترین روش برای تعیین شدت واقعی آلودگی و تعیین جزء زیست‌دسترس‌پذیر در خاک می‌باشد زیرا عملکرد بسیار مشابهی با ماده ترشح شده از ریشه گیاهان در خاک دارد و محیطی مشابه با محیط اطراف ریشه ایجاد می‌کند (Dung et al., 2013; Rauret, 1998).

جدول ۲-۱: رایج‌ترین روش‌های استخراج تک‌مرحله‌ای

گروه	نوع محلول استخراج‌کننده	عناصر قابل استخراج
استخراج‌کننده اسیدی	HNO <sub>3</sub> 0.43 – 2 M HNO <sub>3</sub> + 3HCl HCl 0.1 - 1 M CH <sub>3</sub> COOH 0.1 M HCl 0.05 M + H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.0125 M	Ni .Cu .Mo .Cr As .Cd .Ni .Cu .Mo .Cr As .Cd .Ni .Cu .Mn .Cr Mo Cd .Pb .Zn As .Cd .Ni .Cu .Cr
محلول نمک‌های بافر شده	NH <sub>4</sub> - acetate, acetic acid pH = 7 , 1M NH <sub>4</sub> - acetate, acetic acid pH = 4.8 , 1M	As .Cd .Ni .Cu .Mn .Cr Ba .Al .Mo As .Cd .Ni .Cu .Mn .Cr Pb .Zn .Ba .Al .Mo
محلول نمک‌های بافر نشده	CaCl <sub>2</sub> 0.1 M CaCl <sub>2</sub> 0.5 M CaCl <sub>2</sub> 0.01 M NaNO <sub>3</sub> 0.1 M NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> 1M AlCl <sub>3</sub> 0.3 M BaCl <sub>3</sub> 0.1 M	Cd .Zn Zn .Pb Mn .Pb Cr .Ni .Cd .Cu .Zn As .Cd .Ni .Cu .Pb .Cr Hg .Sr .Se .Ba .Zn .Al .Mo Cu .Cr .Ni .Al Zn .Pb .Mn
عوامل کلیتی‌کننده	EDTA 0.001 M EDTA 0.01 – 0.05 M EDTA 1 M pH = 6 CH <sub>3</sub> COOH 0.02 M NH <sub>4</sub> F 0.015 M HNO <sub>3</sub> 0.013 M DTPA 0.005 M + TEA 0.1 M + CaCl <sub>2</sub> 0.01 M	Zn .Pb .Mn Pb .Mn .Ca .Cu .Zn .Cd Ni .Cu .Cd Cd .Pb .Zn Mo .As .Cd .Ni As .Cd .Ni Cr .As .Ni .Zn .Fe .Pb .Cd Cu

## ۲-۶- مروری بر مطالعات پیشین

تا کنون مطالعات وسیعی در زمینه بررسی آلودگی و تعیین زیست‌دسترس‌پذیری عناصر بالقوه سمی در انواع مختلف خاک و به ویژه خاک‌های مناطق معدنی صورت گرفته است که در این بخش به برخی از این مطالعات اشاره می‌شود:

در مطالعات انجام شده در خاک‌های اطراف سه منطقه معدنی متروکه واقع در اکسترمادورا (Extremadura) کشور اسپانیا، آشکار گردید که در خاک‌های اطراف این معادن غلظت عنصر Sb بسیار بالاتر از حد مجاز است. همچنین گیاهانی که دارای برگ‌های پهن می‌باشند، مقادیر بیشتری از عنصر آنتی‌موان را جذب کرده‌اند (Murciego *et al.*, 2007).

در پژوهشی که به منظور ارزیابی توزیع فلزات سنگین در خاک‌های اطراف معدن داباؤشان (Dabaushan) در جنوب چین و بررسی پتانسیل خطرات فلزات سنگین برای سلامت انسان از طریق مصرف محصولات کشاورزی پرورش یافته در ۴ روستای نزدیک معدن توسط پینگ ژوانگ و همکاران (Ping Zhuang *et al.*, 2009) انجام گرفت، مشخص شد که غلظت عناصر Cu، Cd، Pb و Zn در خاک‌ها و محصولات کشاورزی مثل برنج و سبزیجات، بیش از غلظت مجاز در استانداردهای موجود در چین است.

در پژوهشی که توسط آلوارز والرو و همکاران (Álvarez-Valero *et al.*, 2009) در سدهای باطله معدن سرب و روی (سولفیدی) در اسپانیا صورت گرفت، مشخص شد که غلظت عناصر As، Cd، Cr، Cu، Fe، Mn، Pb، S و Sb بسیار بالاتر از غلظت آن‌ها در خاک‌های طبیعی است و تحت شرایط اکسیداسیون در فرایند تولید زهاب اسیدی معدن، آزاد می‌شوند.

پژوهشی دیگر به منظور بررسی تأثیر غلظت کل عناصر بالقوه سمی مانند Pb، Zn، Mn، Fe و Cu و همچنین تأثیر پارامترهای pH و Eh بر زیست‌دسترس‌پذیری این عناصر، در خاک‌های اطراف یک معدن

روی در تایلند انجام گرفت. نتایج به دست آمده نشان می‌دهد که بین غلظت کل این عناصر و زیست‌دسترس‌پذیری آن‌ها رابطه مستقیم وجود دارد. همچنین همبستگی مثبت بین میزان زیست‌دسترس‌پذیر عنصر Cd و غلظت این پنج عنصر در خاک بیان شد. در آخر با بررسی تأثیر پارامترها مشخص شد که با کاهش pH و اسیدی شدن محیط، تحرک و تبادل عناصر در خاک افزایش می‌یابد (Akkajit and Tongcumpou, 2010).

مطالعه‌ای که نانونی و همکاران (Nannoni et al., 2011) بر روی غلظت فلزات سنگین در خاک یک منطقه معدنی در کشور ژاپن انجام دادند، نشان می‌دهد که غلظت عناصر Pb, Zn, Cd و Sb در خاک بسیار بالاست و تحرک عناصر به ترتیب  $Cd > Zn > Pb > Sb > As > Cu$  کاهش می‌یابد. بر طبق نتایج به دست آمده از این مطالعه عناصر سرب، روی و کادمیم از فعالیت‌های انسان‌زاد (معدن‌کاری) منشأ گرفته‌اند و در دسترس گیاهان و موجودات زنده در خاک قرار می‌گیرند.

مطالعه‌ای توسط لی و همکاران (Li et al., 2014) در کشور چین به منظور بررسی و شناسایی خاک‌ها و نقاط آلوده به عناصر بالقوه سمی و همچنین شناسایی عوامل آلوده‌کننده این مناطق انجام شد. نتایج به دست آمده نشان می‌دهد که بیشترین آلودگی توسط عناصر As, Hg, Zn, Pb, Cd و Ni به وجود آمده است که نه تنها موجب آلودگی منابع محیط زیست شده، بلکه باعث افزایش خطر سرطان و آسیب جدی به سلامت انسان به ویژه کودکان شده است. مناطق معدنی بیشترین میزان آلودگی فلزی را در این کشور به ویژه مناطق جنوبی چین ایجاد کرده‌اند و معادن تنگستن، منگنز، سرب، روی و آنتیموان به عنوان مهم‌ترین عوامل ایجاد آلودگی در این کشور هستند.

در پژوهش انجام شده جهت تعیین میزان زیست‌دسترس‌پذیری عناصر بالقوه سمی در خاک‌های آلوده در کشور چین، از روش استخراج تک‌مرحله‌ای TEA-DTPA و  $CaCl_2$  (0.01 M) استفاده شد و نتایج نشان

داد که میزان زیست‌دسترس‌پذیری عناصر  $Pb$ ،  $Zn$ ،  $Cu$  و  $Cd$  در خاک‌های معمولی بسیار زیاد است اما با افزایش ماده آلی در خاک توسط بقایای گیاهان زراعی مانند برنج و بامبو (مناطق کشاورزی)، زیست‌دسترس‌پذیری عناصر به طور قابل توجهی کاهش می‌یابد. لازم به ذکر است که در این پژوهش مشخص شد که مقادیر pH رابطه معنی‌داری با غلظت عناصر قابل استخراج دارد (Lu et al., 2016).

ژیانگ چی فی و همکاران (Jiang-Chi Fei et al., 2017) در مطالعه خود بر روی یک معدن آنتیموان (محدوده معدنی و سنگ‌های باطله، خاک زراعی، آب‌های سطحی و زیرزمینی) در جنوب چین به این نتیجه رسیدند که خاک‌های کشاورزی و منابع آب سطحی و زیرزمینی به شدت توسط عناصر بالقوه سمی به ویژه آنتیموان آلوده است و باعث ایجاد آلودگی‌ها و آسیب‌های زیست‌محیطی و خطرات بهداشتی شده است. فعالیت‌های معدن‌کاری در منطقه به عنوان منبع آلودگی نقطه‌ای شناخته شد.

لیو و همکاران (Liu et al., 2017) در مطالعه‌ای که بر روی خاک‌ها و مزارع کشاورزی اطراف یک منطقه معدن‌کاری و ذوب در استان گانسو (Gansu) در شمال شرقی چین انجام دادند به این نتیجه رسیدند که غلظت عناصر  $Pb$ ،  $Zn$ ،  $Cu$  و  $Cd$  در منطقه بیش از حد مجاز است و موجب آلودگی بیش از حد خاک و گیاهان کشاورزی (گندم، برنج و ذرت) منطقه شده است، اما غلظت عناصر  $Cr$  و  $Ni$  در سراسر منطقه نسبتاً کم می‌باشد. میزان زیست‌دسترس‌پذیری این عناصر از طریق استخراج تک‌مرحله‌ای توسط محلول‌های EDTA و  $CH_3COOH$  اندازه‌گیری شد. نتایج نشان می‌دهد که عناصر  $Pb$ ،  $Cd$  و  $Zn$  دارای بیشترین زیست‌دسترس‌پذیری هستند. همبستگی خطی و رابطه مستقیم بین میزان غلظت کل این سه عنصر و زیست‌دسترس‌پذیری آن‌ها، یکی از دلایل مهم بر بالا بودن زیست‌دسترس‌پذیری و نرخ جذب عناصر  $Pb$ ،  $Zn$  و  $Cd$  توسط گیاهان (محصولات کشاورزی بررسی شده) شناخته شد.

در پژوهشی که فان و همکاران (Fan et al., 2017) در چین بر روی خاک‌های اطراف سه منطقه معدنی و محصولات کشاورزی (برنج قهوه‌ای) نزدیک به این معادن انجام دادند، مشخص شد که وجود باطله‌های معدنی در کنار مزارع کشاورزی، به آلودگی‌های فلزی و خطرات بالقوه برای ساکنین در منطقه منجر شده است. خاک و محصولات کشاورزی (برنج قهوه‌ای) در سه منطقه مورد مطالعه نسبت به عناصر Mn، Sb، Pb، As و Cd بسیار آلوده می‌باشند. خطر ابتلا به سرطان در ساکنین منطقه بسیار بالا است و بیشترین تأثیر در خطر ابتلا به سرطان را عنصر Cd دارا می‌باشد.

مطالعه مینگ و همکاران (Meng et al., 2018) به منظور بررسی زیست‌دسترس‌پذیری عناصر بالقوه سمی و غیرفعال کردن این عناصر در خاک‌های آلوده یک سایت معدنی در چین، نشان می‌دهد که عواملی چون مواد آلی (کربن‌های زیستی)، pH و EC بر زیست‌دسترس‌پذیری و استخراج عناصر بالقوه سمی بسیار تأثیرگذار است، به طوری که با افزایش مقدار ماده آلی و pH و کاهش EC، غلظت عناصر قابل استخراج و تبادل پذیر در خاک به مقدار قابل توجهی کاهش می‌یابد. میزان غلظت زیست‌دسترس‌پذیر عناصر Cd، Cu، Pb و Zn در خاک توسط روش استخراج تک‌مرحله‌ای و با استفاده از محلول DTPA و  $\text{CaCl}_2$  انجام گرفت.

# فصل سوم

## روش انجام تحقیق

دامنه بهره‌برداری از منابع معدنی در دنیا روز به روز بیشتر می‌شود و قطعاً اثرات و پیامدهای مثبت اقتصادی و منفی زیست‌محیطی ناشی از این فعالیت‌ها نیز در حال افزایش می‌باشد. عناصر بالقوه سمّی به عنوان یکی از انواع آلاینده‌های اصلی در این محیط‌ها مورد توجه هستند، زیرا تأثیر قابل توجهی بر تولید و کیفیت محصولات غذایی، خاک، هوا، منابع آب و سلامت انسان‌ها و موجودات زنده دارند. آلودگی خاک اطراف معادن و صنایع وابسته به معدن‌کاری، یک مشکل جهانی به‌شمار می‌آید. ورود بیش از حد عناصر بالقوه سمّی به خاک می‌تواند باعث ایجاد اثرات منفی از قبیل تخریب و ایجاد تغییرات در ویژگی‌های خاک شود. در هر مطالعه علمی، برای ارزیابی دقیق محیط مورد نظر و نایل شدن به نتایج صحیح و قابل اطمینان، بررسی و پیشبرد روش‌های نمونه‌برداری، تجزیه نمونه‌ها و تحلیل داده‌ها به شکل صحیح و بر طبق استانداردهای جهانی، بسیار حائز اهمیت است. پس از انجام مطالعات پایه (بازدید و مطالعات میدانی مقدماتی، بررسی نقشه‌های زمین‌شناسی و عکس‌های هوایی منطقه، جمع‌آوری اطلاعات اولیه)، از خاک منطقه مورد مطالعه نمونه‌برداری به عمل آمد. در این فصل، مراحل انجام تحقیق، شامل نمونه‌برداری، آماده‌سازی و آنالیز نمونه‌ها، چگونگی اندازه‌گیری پارامترهای فیزیکی-شیمیایی خاک، نحوه‌ی اندازه‌گیری غلظت کل عناصر بالقوه سمّی در نمونه‌های خاک و ارزیابی زیست‌دسترس‌پذیری خاک و تحلیل داده‌ها به تفصیل توضیح داده می‌شود.

### ۳-۲- نمونه‌برداری و آماده‌سازی نمونه‌های خاک

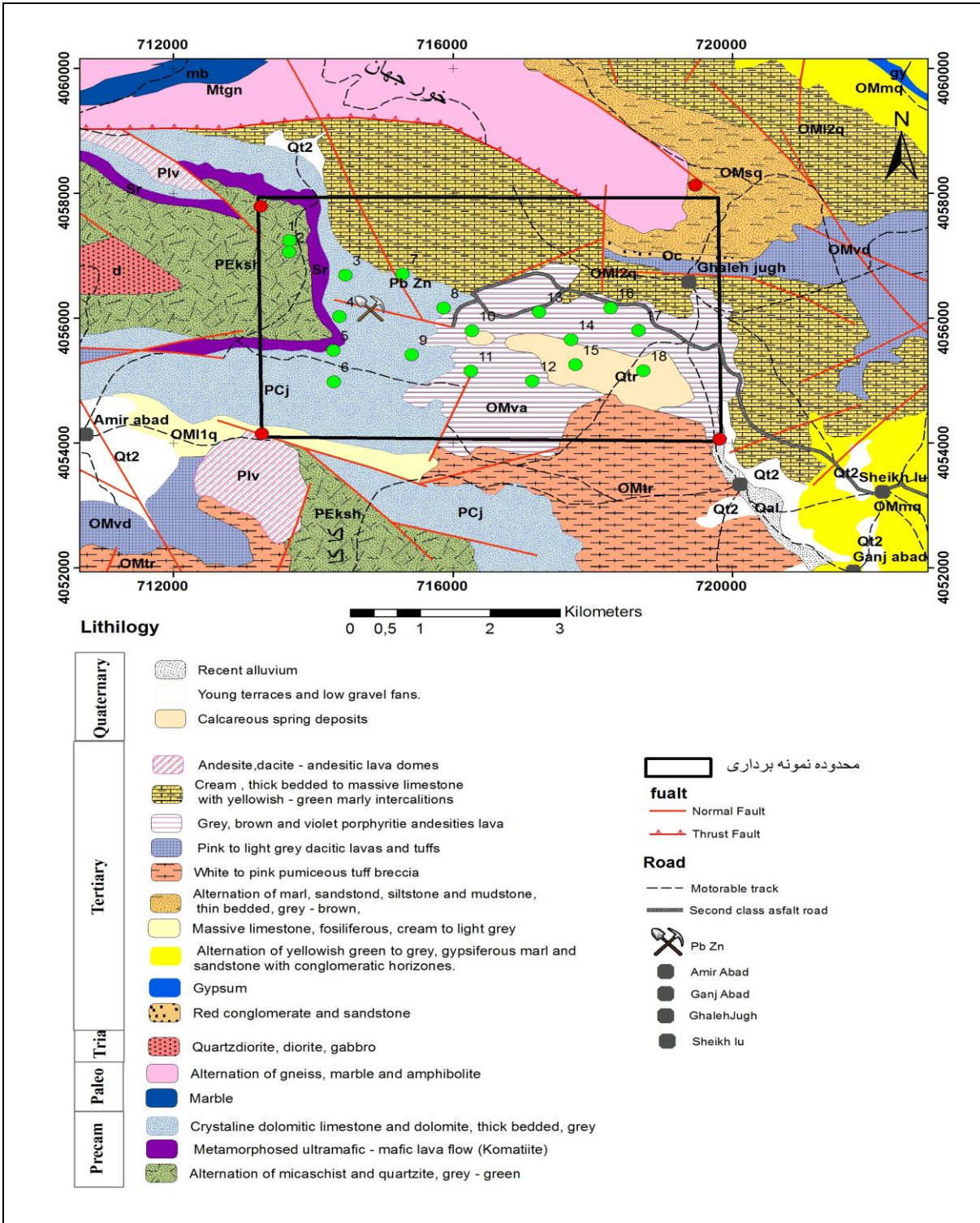
پس از بازدیدهای مقدماتی و بررسی اطلاعات اولیه و نقشه‌های موجود (نقشه زمین‌شناسی ۱:۱۰۰۰۰۰ و عکس‌های هوایی ۱:۲۰۰۰۰ و ۱:۵۰۰۰۰ منطقه معدنی انگوران)، نمونه‌برداری از خاک منطقه مورد مطالعه در تیر ماه ۱۳۹۶ انجام گرفت. با توجه به وسعت منطقه، وجود عوارض طبیعی و امکان دسترسی و



در نظر گرفتن منابع احتمالی آلودگی با پیمایش زمین‌های اطراف محدوده معدن و شناسایی محل‌های مناسب، در مجموع ۱۸ نمونه خاک سطحی (عمق نمونه‌برداری بین ۰ تا ۳۰ سانتی‌متر) به صورت تصادفی برداشت و موقیت جغرافیایی هر نمونه توسط دستگاه GPS ثبت شد. برای برداشت نمونه‌ها از بیلچه فولادی ضد زنگ استفاده شد. نمونه‌ها پس از برداشت، به کیسه‌های پلی اتیلنی منتقل و شماره گذاری شدند. در جدول ۱-۳ مختصات نقاط نمونه‌برداری از خاک و در شکل ۱-۳ نیز مختصات همین نقاط بر روی نقشه زمین‌شناسی منطقه ارائه شده است.

جدول ۱-۳: مختصات جغرافیایی نقاط نمونه‌برداری از خاک در منطقه مورد مطالعه

شماره نقاط	طول جغرافیایی	عرض جغرافیایی
۱	47° 23' 23.5"	36° 38' 12.90"
۲	47° 23' 23.00"	36° 38' 6.93"
۳	47° 23' 55.08"	36° 37' 54.02"
۴	47° 23' 51.04"	36° 37' 32.96"
۵	47° 23' 47.06"	36° 37' 14.97"
۶	47° 23' 49.99"	36° 36' 58.96"
۷	47° 24' 28.08"	36° 37' 53.92"
۸	47° 24' 51.10"	36° 37' 35.88"
۹	47° 24' 32.10"	36° 37' 11.92"
۱۰	47° 25' 7.06"	36° 37' 23.68"
۱۱	47° 25' 5.84"	36° 37' 2.78"
۱۲	47° 25' 41.10"	36° 36' 56.77"
۱۳	47° 25' 49.13"	36° 37' 32.93"
۱۴	47° 26' 4.06"	36° 37' 17.78"
۱۵	47° 26' 6.03"	36° 37' 4.85"
۱۶	47° 26' 27.16"	36° 37' 33.88"
۱۷	47° 26' 43.01"	36° 37' 21.89"
۱۸	47° 26' 45.13"	36° 37' 0.78"



شکل ۳-۱: موقعیت نقاط نمونه برداری از خاک در منطقه مورد مطالعه

### ۳-۳- آماده سازی نمونه‌های خاک

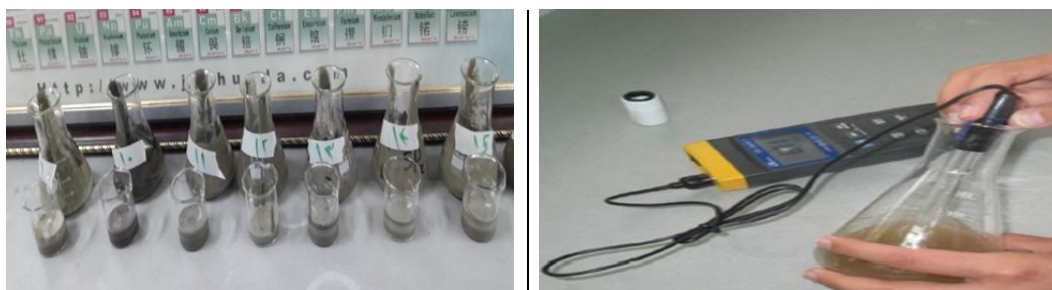
نمونه‌های خاک پس از برداشت در یک محیط بسته و به دور از آلودگی خشک شدند. بعد از خشک شدن، اجزاء درشت‌دانه و واریزه‌ها جدا شدند. سپس بعد از عبور نمونه‌های خاک از الک ۲ میلی‌متر (۱۰ مش)، قسمتی از هر نمونه توسط هاون دستی از جنس سرامیک پودر گردید تا اندازه ذرات به کمتر از ۶۳ میکرون (مش شماره ۲۳۰) برسد.

### ۳-۴- اندازه‌گیری پارامترهای فیزیکی - شیمیایی خاک

بعد از آماده سازی نمونه‌های خاک، برخی از مهم‌ترین پارامترهای فیزیک- شیمیایی شامل pH، ماده آلی، بافت خاک و میزان کربنات کلسیم اندازه‌گیری شدند. در ادامه به به نحوه اندازه‌گیری این پارامترها اشاره می‌شود.

### ۳-۴-۱- اندازه‌گیری pH

اندازه‌گیری pH نمونه‌های خاک مورد مطالعه با استفاده از روش استاندارد ۹۰۴۵D سازمان حفاظت محیط‌زیست آمریکا (US EPA Test Method, 2004, Method 9045D) انجام شد. بر اساس این روش، ابتدا مقدار ۲۰ گرم نمونه خاک (عبور کرده از الک ۲ میلی‌متر) توسط ترازوی دقیق وزن شد و سپس به یک بشر ۵۰ میلی‌لیتر منتقل شد و به نسبت ۱:۱ یا ۱:۲ به آن آب مقطر اضافه شد. بشرها به مدت ۱۰ دقیقه بر روی دستگاه همزن قرار گرفتند. پس از آن، مخلوط آب و خاک به مدت ۱ ساعت به حالت سکون کنار گذاشته شد تا ذرات معلق در آن ته‌نشین شوند. سپس pH محلول‌ها با استفاده از pH متر کالیبره شده (مدل YK-2001) اندازه‌گیری شد (شکل ۳-۲).



شکل ۳-۲: اندازه‌گیری pH نمونه‌های خاک

### ۳-۴-۲- اندازه‌گیری مقدار ماده آلی

در این مطالعه برای تعیین مقدار ماده آلی نمونه‌های خاک از روش والکلی (Walkley, 1947) استفاده شد. در این روش ابتدا مقدار ۱ گرم از نمونه خاک (عبور کرده از الک ۰/۵ میلی‌متر) به ارلن مایر ۲۵۰ میلی‌لیتری منتقل شد. سپس ۱۰ میلی‌لیتر از محلول دی کرومات پتاسیم ۱ نرمال اضافه و به آرامی تکان داده شد تا ذرات در محلول پراکنده شوند. سپس ۲۰ میلی‌لیتر اسید سولفوریک غلیظ ۹۶ درصد به محلول اضافه شد و به مدت ۱ دقیقه تکان داده شد تا ذرات خاک با مواد مخلوط گردد و سپس به مدت نیم ساعت کنار گذاشته تا خنک شود. در مرحله بعد، ۲۰۰ میلی‌لیتر آب مقطر به آن اضافه کرده و بعد از گذشت ۵ دقیقه، ۱۰ میلی‌لیتر ارتوفسفریک اسید غلیظ به محلول اضافه شده و سپس نمونه به مدت ۱۰ دقیقه کنار گذاشته شده تا خنک شود. بعد از سرد شدن، ۱۰ تا ۱۵ قطره معرف دی فنیل آمین به آن افزوده شد و با فروآمونیم سولفات ۰/۵ نرمال تیترا گردید. عمل تیتراسیون تا زمانی که رنگ محلول از بنفش - آبی به سبز تغییر کند، ادامه می‌یابد. همه مراحل انجام شده، برای نمونه تهی (نمونه فاقد خاک) نیز تکرار می‌شود. در نهایت درصد ماده آلی توسط رابطه زیر محاسبه گردید:

$$\%OM = 1.724 \left[ 1.334 \times \frac{[V_{blank} - V_{sample}] \times 0.3 \times M}{Wt} \right] \quad (3-1)$$

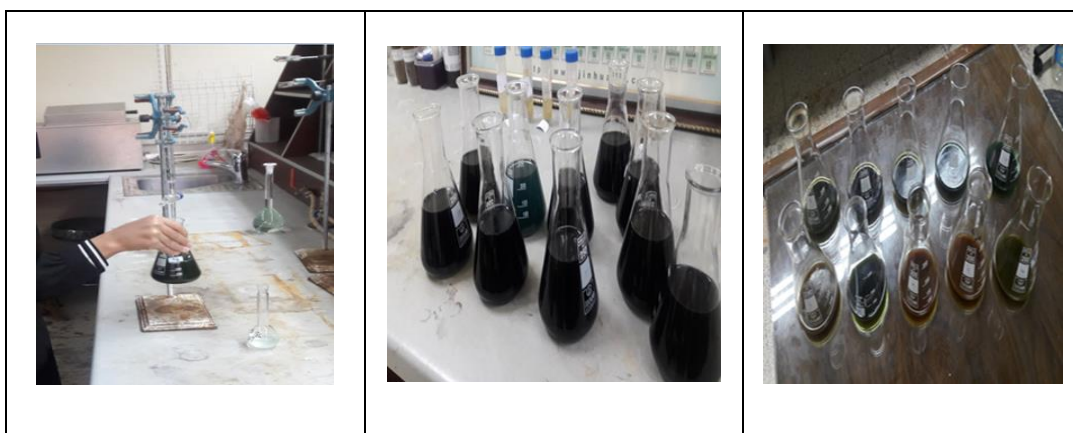
M: مولاریته محلول فروآمونیم سولفات

$V_{blank}$ : حجم محلول فروآمونیم سولفات مصرفی در نمونه تهی (mL)

$V_{sample}$ : مقدار محلول فروآمونیم سولفات مصرفی در نمونه مجهول (mL)

$W_t$ : وزن نمونه خاک خشک در هوای آزاد

در شکل ۳-۳ نمایی از اندازه‌گیری مقدار ماده آلی خاک در آزمایشگاه نشان داده شده است.



شکل ۳-۳: اندازه‌گیری مقدار ماده آلی خاک در نمونه‌های خاک

### ۳-۴-۳- اندازه‌گیری درصد کربنات کلسیم

درصد کربنات کلسیم نمونه‌های خاک توسط محلول‌های اسیدی و به روش تیتراسیون برگشتی تعیین گردید (FAO, 1974). بر اساس این روش، ۱ گرم نمونه خاک خشک شده که اندازه ذرات آن حدود ۰/۱۵ میلی‌متر است در یک ارزن ۲۵۰ میلی‌لیتری ریخته شد و ۱۰ میلی‌لیتر هیدروکلریک اسید ۱ نرمال به آن اضافه شد. نمونه به مدت یک شب در محیط آزمایشگاهی باقی ماند. سپس ۱۰۰ میلی‌لیتر آب مقطر و ۲ یا ۳ قطره معرف فنل فتالئین به هر نمونه اضافه شد و با محلول هیدروکسید سدیم ۱ نرمال تیتراسیون تا رنگ صورتی پدیدار گردد. با ثبت حجم هیدروکسید سدیم مصرفی، درصد کربنات با استفاده از رابطه زیر به دست آمد:

$$\% \text{CaCO}_3 = [(10 \times N_{\text{HCl}}) - (R \times N_{\text{NaOH}})] \times 0.05 \times \frac{100}{W_t} \quad (2-3)$$

در این رابطه  $N_{\text{HCl}}$  نرمالیت هیدروکلریک اسید،  $N_{\text{NaOH}}$  نرمالیت هیروکسید سدیم،  $R$  حجم هیروکسید سدیم مصرف شده (mL) و  $W_t$  وزن خاک خشک مصرف شده (g) می‌باشد.

### ۳-۴-۴- تعیین بافت و دانه‌بندی نمونه‌های خاک

آزمایش هیدرومتری بهترین روش تعیین اندازه ذرات ریز (در حد سیلت و رس) است. این روش برای تعیین درصد توزیع اندازه ذرات ماسه (۲ تا ۰/۵ میلی‌متر)، سیلت (۰/۵ تا ۰/۰۰۲ میلی‌متر) و رس (کوچکتر از ۰/۰۰۲ میلی‌متر) در نمونه‌های خاک به کار می‌رود. برای تعیین بافت نمونه‌های خاک، در حدود ۴۰۰ گرم از هر نمونه وزن شده و با الک ۲۳۰ مش به وسیله دستگاه الک مکانیکی به مدت ۲۰ دقیقه الک گردید و ذرات باقی‌مانده روی الک به صورت جداگانه وزن شد. ذرات عبور کرده از الک ۲۳۰ مش (۶۳ میکرون) که در ظرف زیرین الک مکانیکی جمع شد برای آزمایش هیدرومتری و تفکیک ذرات سیلت، رس و ماسه در نظر گرفته شد.

برای تعیین درصد ذرات سیلت و رس به روش هیدرومتری، حدود ۵۰ گرم از نمونه خاک خشک عبور کرده از الک ۲۳۰ مش (۰/۰۸۶ میلی‌متر) در بشر ۲۵۰ میلی‌لیتر ریخته شد و به آن ۱۲۵ میلی‌لیتر محلول ۴ درصد هگزامتافسفات سدیم ( $\text{NaPO}_3$ ) به عنوان ماده پراکنده‌ساز اضافه گردید. پس از ۱۲ ساعت، هر نمونه توسط همزن به مدت ۱ دقیقه مخلوط شده و به استوانه مدرج ۱ لیتر منتقل گردید و با آب مقطر به حجم رسانده شد به طوری که حجم محلول به ۱۰۰۰ میلی‌لیتر برسد. سپس محلول موجود در استوانه مدرج به مدت ۱۰ دقیقه به آرامی تکان داده شد تا عمل اختلاط صورت گیرد.

پس از عمل اختلاط، استوانه مدرج حاوی مخلوط نمونه، در جای ثابتی قرار داده می‌شود. در مرحله بعد قرائت هیدرومتر در بازه‌های زمانی مختلف انجام می‌شود. هیدرومتر باید ۲۰ ثانیه قبل از هر قرائت به آهستگی داخل استوانه قرار گیرد و پس از قرائت نمودن، دوباره خارج گردد. بنابراین قرائت توسط هیدرومتر به این صورت انجام می‌گیرد: پس از گذشت ۲۰ ثانیه از ورود هیدرومتر به استوانه، با گذشت ۴۰ ثانیه قرائت اول ( $C_1$ )، با گذشت ۱ ساعت قرائت دوم ( $C_2$ ) و با گذشت ۲ ساعت قرائت سوم ( $C_3$ ) انجام گرفت. پس از هر بار قرائت، دما نیز یادداشت شد تا در صورت نیاز تصحیح حرارتی نیز صورت گیرد. به طور معمول در آزمایش هیدرومتری، دمای مبنا برای تصحیح حرارتی، ۲۰ درجه سانتی‌گراد در نظر گرفته می‌شود. به ازای هر یک درجه اختلاف دمای اندازه‌گیری شده با این دما، عدد  $0/36$  به عدد قرائت شده اضافه و یا کم می‌شود. اگر دما بالای ۲۰ درجه باشد اضافه و اگر کمتر از دمای استاندارد باشد، عدد  $0/36$  از عدد خوانده شده کسر می‌گردد. پس از هر بار قرائت لازم است هیدرومتر خارج شده و با آب مقطر شسته شود.

در نهایت درصد ذرات با قطر ماسه، سیلت درشت، سیلت ریز و رس از طریق روابط زیر تعیین گردید (M) وزن نمونه بر حسب گرم است):

$$\% \text{ Sand} = 100 - C_1/A \times 100 \quad (3-3)$$

$$\% \text{ Coarse silt} = C_1 - C_2/A \times 100 \quad (4-3)$$

$$\% \text{ Fine silt} = C_2 - C_3/A \times 100 \quad (5-3)$$

$$\% \text{ Clay} = C_3/A \times 100 \quad (6-3)$$



### ۳-۵- آنالیز XRD نمونه‌های خاک

به منظور تعیین و شناسایی کانی‌های تشکیل دهنده خاک منطقه مورد مطالعه، ۳ نمونه از خاک‌های پودر شده، انتخاب شدند و برای تجزیه به روش پراش پرتو ایکس با استفاده از دستگاه Bruker (مدل D8-advance) به آزمایشگاه مرکزی دانشگاه دامغان ارسال گردیدند.

### ۳-۶- تعیین غلظت کل عناصر بالقوه سمی در نمونه‌های خاک

برای تجزیه شیمیایی نمونه‌های خاک، حدود ۵۰ گرم از نمونه‌های خاک عبور داده شده از الک ۲۳۰ مش (۶۳ میکرون) جدا و برای اندازه‌گیری غلظت کل عناصر توسط دستگاه ICP- OES (مدل Varian 735-ES) به آزمایشگاه زرآما ارسال گردیدند. برای محلول سازی نمونه‌ها، از چهار اسید هیدروکلریک اسید، پرکلریک اسید، نیتریک اسید و هیدروفلوریک اسید استفاده شده است. استخراج در دمای  $90^{\circ}\text{C}$  صورت پذیرفت. حد آشکارسازی دستگاه مورد استفاده برای آنالیز عناصر Ag و  $0.1 \text{ mg/kg Cd}$ ، عناصر As، Mo، Sb، Sc و  $0.5 \text{ mg/kg Yb}$ ، Co، Cr، Cu، Li، Ni، Pb، V و  $1 \text{ mg/kg Zn}$  و عناصر Al و  $\text{mg/kg Fe}$ ، در نمونه‌های خاک مورد مطالعه می‌باشد.

### ۳-۷- بررسی زیست‌دسترس پذیری عناصر در خاک

با توجه به بررسی و مطالعه پژوهش‌های صورت گرفته تا به امروز، یکی از بهترین روش‌ها برای تعیین زیست‌دسترس پذیری عناصر بالقوه سمی در خاک‌های قلیایی و نزدیک به خنثی، روش ارائه شده توسط لیندسی و نورول (Lindsay and norvell, 1978) می‌باشد (Dung *et al.*, 2013). از آنجایی که نمونه‌های خاک منطقه مورد مطالعه دارای pH قلیایی و نزدیک به خنثی بود، به همین علت در این پژوهش از روش ذکر شده، به منظور اندازه‌گیری غلظت زیست‌دسترس‌پذیر عناصر در نمونه‌های خاک استفاده گردید.



برای انجام این روش، ابتدا محلول دی اتیلن تری آمین پنتا استیک اسید (DTPA) ۰/۰۰۵ مولار و کلرید کلسیم (CaCl<sub>2</sub>. 2H<sub>2</sub>O) ۰/۰۱ مولار و تری اتانول آمین (TEA) ۰/۱ مولار به نسبت ۱:۱:۶ تهیه گردید. pH محلول نیز با استفاده از اسید کلریدریک ۱ نرمال در حدود ۷ (خنثی) ثابت شد. سپس ۱۰ گرم خاک در ارلن ۱۲۵ میلی لیتر ریخته شد و ۲۰ میلی لیتر از محلول آماده شده به آن اضافه گردید (نسبت ۱:۲). این محلول به مدت ۲ ساعت با سرعت ۴۰۰ دور در دقیقه، روی همزن مکانیکی دورانی قرار داده شد. سپس برای جداسازی بهتر محلول از خاک، هر نمونه به مدت ۳۰ دقیقه در دستگاه سانتریفیوژ با سرعت ۳۵۰۰ دور در دقیقه قرار داده شد و در نهایت محلول جدا شده با کاغذ صافی واتمن ۴۲ فیلتر گردید.

محلول فیلتر شده، به آزمایشگاه مرکزی دانشگاه صنعتی اصفهان ارسال شد و غلظت عناصر بالقوه سمی توسط دستگاه ICP-OES (مدل Obtima 7300 DV Perkin- elme) با حد آشکارسازی برای آنالیز عناصر Ag و Cd ۰/۱ mg/kg، عناصر As، Mo، Sb، Sc و Yb ۰/۵ mg/kg، Co، Cr، Cu، Li، Ni، Pb، V و Zn ۱ mg/kg و عناصر Al و Fe ۱۰۰ mg/kg، در نمونه‌های خاک مورد مطالعه می‌باشد. برای کالیبره کردن دستگاه، ۴ نقطه با غلظت های ۰/۵، ۱، ۵ و ۱۰ میلی گرم بر کیلو گرم را وارد دستگاه کرده و محلول استاندارد را تزریق می‌کنند. سپس دستگاه، نقاط فرضی داده شده را رسم می‌کند و سپس دستگاه بر اساس این نقاط رسم شده، غلظت عناصر داخل نمونه‌های مورد مطالعه را آنالیز می‌کند.

### ۳-۸- شاخص‌های ژئوشیمیایی برای ارزیابی شدت آلودگی خاک

در مطالعات زیست‌محیطی به ویژه زمانی که منشأ عناصر در خاک، ترکیبی از عوامل انسان‌زاد و طبیعی باشد، باید روند تغییرات با استفاده از شاخص‌های آلودگی مورد ارزیابی قرار گیرد. در این پژوهش، به منظور تعیین روند ژئوشیمیایی و ارزیابی کمی شدت آلودگی عناصر بالقوه سمی در خاک‌های منطقه مورد مطالعه، از ضریب غنی‌شدگی و ضریب زمین‌انباشت استفاده شده است.

### ۳-۸-۱- ضریب غنی‌شدگی

ضریب غنی‌شدگی (Enrichment Factor) نشان‌دهنده مقدار یک عنصر خاص افزون بر غلظت مورد انتظار آن از یک منشأ طبیعی (سنگ یا خاک) است و براساس مقدار آن می‌توان، غنی‌شدگی یک عنصر را نسبت به مقدار طبیعی آن در طبیعت را سنجید. در واقع محاسبه این ضریب، روشی مناسب برای ارزیابی غلظت عنصر مورد نظر در محیط، در مقایسه با غلظت همان عنصر، در محیطی است که هیچ منبع انسان‌زادی، غلظت طبیعی آن را تحت تأثیر قرار نداده باشد (Wan et al., 2016).

در محاسبه ضریب غنی‌شدگی، غلظت عنصر مورد نظر توسط غلظت یک عنصر زمین‌زاد و خنثی به تغییرات محیط (از نظر ژئوشیمیایی)، بهنجار می‌شود تا اثر اندازه ذرات و کانی‌شناسی نمونه‌ها از بین رفته و خنثی شود (Gu et al., 2012). پژوهشگران مختلف، عناصر مرجع متفاوتی مانند آهن، آلومینیم، اسکاندیم، زیرکونیم، لیتیم، تیتانیم، کبالت و سیلیسیم را برای تعیین میزان غنی‌شدگی مورد استفاده قرار داده‌اند. در این پژوهش، عنصر آلومینیم به عنوان عنصر مرجع مورد استفاده قرار گرفت زیرا توزیع آماری این عنصر بهنجارکننده در نمونه‌های مورد مطالعه بسیار به حالت نرمال نزدیک است. این ضریب از رابطه زیر محاسبه می‌شود:

$$EF = ([M1] / [C1])_{\text{Sample}} / ([M2] / [C2])_{\text{Background}} \quad (3-7)$$

که در آن EF ضریب غنی‌شدگی،  $M_1$  غلظت عنصر مورد نظر در نمونه خاک،  $C_1$  غلظت عنصر مرجع (آلومینیم) در نمونه خاک،  $M_2$  غلظت عنصر مورد نظر در ماده مرجع (میانگین خاک جهانی) و  $C_2$  غلظت عنصر مرجع در ماده مرجع می‌باشد. جدول ۳-۲، شدت غنی‌شدگی را بر اساس مقادیر ضریب غنی‌شدگی بر مبنای رده‌بندی (Su et al., 2007) نشان می‌دهد.

جدول ۳-۲: رده‌بندی مقادیر ضریب غنی‌شدگی (Su et al. , 2007)

شدت غنی‌شدگی	ضریب غنی‌شدگی (EF)
بدون غنی‌شدگی	کمتر از ۱
غنی‌شدگی اندک	۱ تا ۳
غنی‌شدگی متوسط	۳ تا ۵
غنی‌شدگی نسبتاً شدید	۵ تا ۱۰
غنی‌شدگی شدید	۱۰ تا ۲۵
غنی‌شدگی خیلی شدید	۲۵ تا ۵۰
غنی‌شدگی بی‌نهایت شدید	بیشتر از ۵۰

### ۳-۸-۲- ضریب زمین‌انباشت

ضریب زمین‌انباشت (Geoaccumulation Index) اول بار توسط مولر (Muller) در سال ۱۹۷۹ معرفی شد. از این ضریب می‌توان برای رده‌بندی کیفی خاک و تعیین شدت آلودگی خاک‌های یک منطقه استفاده کرد. در این ضریب از ترکیب شیل میانگین به عنوان ماده مرجع استفاده می‌شود. ضریب زمین‌انباشت ( $I_{geo}$ ) به صورت زیر محاسبه می‌شود:

$$I_{geo} = \log_2 [C_n / 1.5 B_n] \quad (۳-۸)$$

در این رابطه،  $I_{geo}$  ضریب زمین‌انباشت،  $C_n$  غلظت عنصر مورد مطالعه در نمونه،  $B_n$  غلظت عنصر مورد مطالعه در مقدار زمینه (ترکیب شیل میانگین) و ضریب ۱/۵ نیز برای تصحیح تأثیر لیتولوژی و تغییرات سنگ‌شناختی می‌باشد (Trujillo-González et al., 2016). در جدول ۳-۳، طبقه‌بندی خاک‌ها از نظر درجه آلودگی بر حسب رده‌بندی مولر ارائه شده است.

جدول ۳-۳: رده‌بندی درجه آلودگی خاک بر اساس مقادیر ضریب زمین‌انباشت در رده‌بندی مولر

درجه آلودگی	محدوده $I_{geo}$	شدت آلودگی
۰	$I_{geo} \leq 0$	بدون آلودگی
۱	$0 < I_{geo} < 1$	بدون آلودگی تا آلودگی متوسط
۲	$1 < I_{geo} < 2$	آلودگی متوسط
۳	$2 < I_{geo} < 3$	آلودگی متوسط تا شدید
۴	$3 < I_{geo} < 4$	آلودگی شدید
۵	$4 < I_{geo} < 5$	آلودگی شدید تا بی‌نهایت
۶	$I_{geo} > 5$	آلودگی بی‌نهایت

### ۳-۹- تحلیل آماری داده‌ها

در مطالعات زیست‌محیطی، آلودگی دارای ماهیت کمی و چند متغیره است، بنابراین می‌توان از روش‌های آماری برای توصیف یا تحلیل داده‌ها استفاده کرد. مهم‌ترین روش‌های آماری مورد استفاده در این پژوهش، شامل ضریب همبستگی (Correlation Coefficient) و روش تحلیل مؤلفه اصلی (Principle Component Analysis) است. برای انجام مطالعات آماری از نرم افزار IBM-SPSS-Statistics 22 استفاده شد.

### ۳-۹-۱- ضریب همبستگی

پس از بررسی نرمال بودن داده‌ها، از ضریب همبستگی پیرسون (Pearson correlation) که یک روش همبستگی پارامتریک است، استفاده شد. ضریب همبستگی پیرسون به منظور تعیین میزان و نوع (مستقیم یا معکوس) همبستگی بین دو متغیر به کار برده می‌شود. مقدار این ضریب بین ۱- تا ۱ تغییر می‌کند. "۱" به این معنی است که با افزایش یک متغیر، متغیر دیگر نیز افزایش می‌یابد و دارای همبستگی مثبت کامل هستند، "۰" به معنی نبود همبستگی و عدم وجود رابطه بین دو متغیر، و "۱-" به معنی همبستگی منفی کامل است که نشان‌دهنده این است که اگر مقدار یک متغیر افزایش یابد، مقدار

متغیر دیگر کاهش می‌یابد. بنابراین، برای تعیین منشأ عناصر و عوامل مؤثر بر تمرکز آن‌ها در نمونه‌های خاک، بررسی همبستگی بین عناصر مختلف ضروری است. به طور کلی ضرایب همبستگی بالا بین عناصر بالقوه سمی می‌تواند نشانگر منبع بالقوه آلودگی یکسان و یا رفتار ژئوشیمیایی مشابه آن‌ها باشد (Li and Feng, 2012; Hayes, 2017). با بررسی ضرایب همبستگی پیرسون می‌توان به رابطه آماری بین عناصر بالقوه سمی پی برد اما نمی‌توان مدرکی مبنی بر رابطه علت و معلولی بین دو متغیر را فراهم ساخت (Hayes, 2017).

### ۳-۹-۲- تحلیل مؤلفه اصلی (PCA)

هدف اصلی در آنالیز PCA کاهش بُعد داده‌ها (کاهش تعداد متغیرها)، ساده و قابل فهم کردن اطلاعات پیچیده و تحلیل و تفسیر الگوهای پراکندگی در بین داده‌ها است (Rabe and Everitt, 1999). کاهش بُعد از طریق آنالیز PCA، به وسیله‌ی تبدیل متغیرهای اولیه (همبسته) به یک مجموعه‌ی جدید از متغیرهای ناهمبسته بدست می‌آید که ترکیبات خطی از متغیرهای اصلی (اولیه) هستند و طوری مرتب شده‌اند که چند مولفه‌ی اول، بیشترین تغییرپذیری در متغیرهای اصلی را محاسبه می‌کنند. تحلیل مؤلفه اصلی از جمله مهم‌ترین روش‌های آماری برای ارائه اطلاعات بیشتر در مورد غلظت آلاینده‌ها، الگوهای همبستگی داده‌ها و همچنین شناسایی منابع و منشأهای آلودگی می‌باشد (Andrew et al., 2003).



فصل چهارم  
ارزیابی شدت آلودگی خاک محدوده  
معدن انگوران

#### ۴-۱- مقدمه

در این فصل، ابتدا به بررسی پارامترهای فیزیکی- شیمیایی نمونه‌های خاک و همچنین نتایج حاصل از اندازه‌گیری غلظت کل و محتوای زیست‌دسترس‌پذیری عناصر بالقوه سمی پرداخته شده است. سپس، شدت آلودگی نمونه‌های خاک با استفاده از شاخص‌های ژئوشیمیایی مختلف ارزیابی گردیده است. در نهایت با استفاده از روش‌های آماری روابط متغیرهای مختلف خاک با یکدیگر مورد ارزیابی قرار گرفته و منشأ احتمالی عناصر در خاک مورد بحث قرار گرفته است.

#### ۴-۲- بررسی پارامترهای فیزیکوشیمیایی نمونه‌های خاک

در جدول ۴-۱ پارامترهای فیزیکی- شیمیایی اندازه‌گیری شده در این پژوهش، شامل pH، مقدار ماده آلی، درصد کربنات کلسیم ارائه شده است.

جدول ۴-۱: پارامترهای فیزیکوشیمیایی خاک منطقه مورد مطالعه

شماره نمونه	pH	ماده آلی (%)	کربنات کلسیم (%)
۱	۷/۵	۶/۴	۱۴/۵
۲	۷/۴	۴/۸	۱۵/۵
۳	۷/۴	۵/۸	۱۶/۰
۴	۷/۹	۵/۰	۱۹/۵
۵	۷/۹	۵/۳	۱۷/۰
۶	۷/۵	۴/۷	۱۵/۰
۷	۷/۹	۲/۸	۲۱/۰
۸	۸/۱	۳/۴	۳۱/۰
۹	۷/۹	۱/۱	۲۲/۵
۱۰	۸/۱	۰/۹	۳۳/۵
۱۱	۷/۷	۱/۲	۱۶/۵
۱۲	۸/۱	۲/۶	۳۱/۵
۱۳	۷/۸	۳/۰	۱۷/۵
۱۴	۸/۱	۲/۳	۳۰/۰
۱۵	۸/۰	۱/۰	۲۹/۰



جدول ۴-۱: ادامه

شماره نمونه	pH	ماده آلی (%)	کربنات کلسیم (%)
۱۶	۷/۸	۲/۸	۲۱/۰
۱۷	۷/۹	۳/۹	۲۴/۵
۱۸	۷/۸	۳/۸	۲۲/۰
میانگین	۷/۸	۳/۴	۲۲
حداقل	۷/۱	۰/۹	۱۴/۵
حداکثر	۸/۱	۶/۴	۳۳/۵

#### ۴-۲-۱- pH نمونه‌های خاک

به طور کلی، pH نمونه‌های خاک مورد مطالعه در گستره ۷/۴ تا ۸/۱ متغیر است؛ بنابراین، نمونه‌های خاک مورد مطالعه در محدوده خنثی تا قلیایی قرار دارند که با توجه به زمین‌شناسی منطقه، قابل توجیه است. pH خاک (غلظت یون هیدروژن)، از عوامل مؤثر بر تحرک‌پذیری و زیست‌دسترس‌پذیری عناصر بالقوه سمّی در خاک است. در شرایط pH اسیدی، معمولاً انحلال‌پذیری و تحرک‌پذیری عناصر بالقوه سمّی در خاک افزایش یافته و کمتر جذب اجزای خاک (کانی‌های رسی، مواد آلی، اکسیدها و هیدروکسیدهای آهن و منگنز) می‌شوند و زیست‌دسترس‌پذیری افزایش می‌یابد (Bohn et al., 2015). بنابراین، قلیایی بودن خاک منطقه می‌تواند بر کاهش تحرک و دسترس‌پذیری عناصر در خاک تأثیر گذار باشد.

#### ۴-۲-۲- مقدار ماده آلی نمونه‌های خاک

با توجه به جدول ۴-۱، مقدار ماده آلی در نمونه‌های خاک در گستره ۰/۹ تا ۶/۴ درصد (میانگین ۳/۴ درصد) متغیر است. به طور کلی مقدار ماده آلی در ایستگاه‌های نمونه‌برداری داخل معدن (نمونه‌های شماره ۹، ۱۰، ۱۱، ۱۵) بسیار پایین است، در حالی که در سایر نقاط، به دلیل حضور پوشش گیاهی

مرتعی و علفزار، ماده آلی خاک بالا است. ماده آلی یکی از عوامل مهم در جذب و تثبیت عناصر بالقوه سمّی در خاک بوده که این عمل باعث کاهش تحرک و زیست‌دسترس‌پذیری عناصر در خاک می‌شود و ریسک آلودگی گیاهان و موجودات زنده کمتر می‌شود.

#### ۴-۲-۳- درصد کربنات کلسیم در نمونه‌های خاک

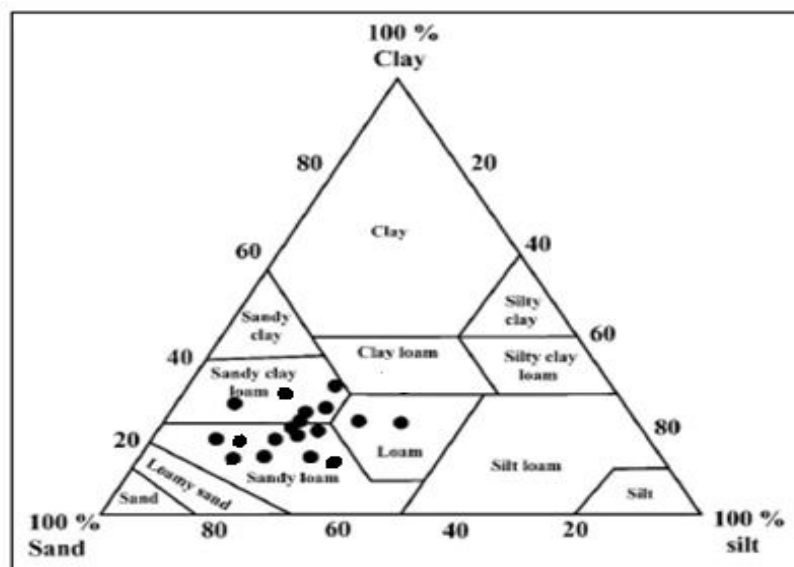
در اثر فرایند هوازدگی، کربنات غیرآلی موجود در سنگ مادر، به صورت کربنات کلسیم (کلسیت)، کربنات کلسیم-منیزیم (دولومیت) و یا ترکیبی از هر دو به خاک وارد می‌شود. بر اساس جدول ۴-۱، در نمونه‌های مورد مطالعه مقدار کربنات کلسیم بین ۱۴/۵ تا ۳۳/۵ درصد (میانگین ۲۲٪) متغیر است. به طور کلی خاک مناطق خشک و نیمه خشک معمولاً حاوی کربنات کلسیم بالایی است، همچنین ترکیب سنگ‌شناختی و زمین‌شناسی منطقه (رخنمون توالی‌های کربناته)، در افزایش درصد کربنات خاک مؤثر بوده است (Gupta et al., 1984). از سوی دیگر بالا بودن مقادیر کربنات کلسیم، pH خنثی تا قلیایی نمونه‌های مورد مطالعه را توجیه می‌کند. افزایش مقدار کربنات کلسیم خاک باعث کاهش زیست‌دسترس‌پذیری این عناصر در خاک می‌شود.

#### ۴-۲-۴- بافت خاک

در جدول ۴-۲، دانه‌بندی نمونه‌های خاک منطقه ارائه شده است. در خاک‌های مورد مطالعه، میزان رس از ۱۴/۶ تا ۲۷/۶ درصد، مقدار سیلت از ۲۱/۱ تا ۳۹/۸ درصد و میزان ماسه از ۴۱ تا ۶۴ درصد تغییر می‌کند. به منظور طبقه‌بندی خاک منطقه، از مثلث نام‌گذاری بافت خاک (USDA, 1987) استفاده شد (شکل ۴-۱). بر اساس این رده‌بندی، بافت نمونه‌های خاک منطقه نمونه‌برداری، از نوع لومی-ماسه‌ای، لومی-رسی-ماسه‌ای و لومی هستند.

جدول ۴-۲: دانه‌بندی و بافت نمونه‌های خاک

بافت خاک	رس (%)	سیلت (%)	ماسه (%)	شماره نمونه
Sandy Clay Loam	۲۲/۸	۲۲/۲	۵۵	۱
Sandy Loam	۱۹/۵	۲۳/۰	۵۷/۵	۲
Sandy Loam	۱۴/۶	۲۱/۴	۶۴	۳
Sandy Clay Loam	۲۲/۲	۲۲/۶	۵۵	۴
Sandy Clay Loam	۲۲/۹	۲۲/۸	۵۴/۳	۵
Sandy Loam	۱۷/۵	۲۴/۲	۵۸/۳	۶
Sandy Loam	۱۷/۲	۲۴/۸	۵۸	۷
Loam	۲۱/۴	۳۲/۷	۴۵/۹	۸
Sandy Loam	۱۷	۲۱/۵	۶۱/۵	۹
Sandy Clay Loam	۲۷/۱	۲۶/۸	۴۶	۱۰
Sandy Loam	۱۶/۶	۲۱/۲	۶۲/۲	۱۱
Sandy Clay Loam	۲۷/۷	۲۶/۲	۴۶/۱	۱۲
Sandy Clay Loam	۲۲/۵	۲۳/۶	۵۳/۹	۱۳
Sandy Loam	۱۶/۷	۲۱/۲	۶۲/۱	۱۴
Sandy Loam	۱۹/۱	۲۲/۲	۵۸/۷	۱۵
Sandy Loam	۱۹/۶	۲۲/۲	۵۸/۲	۱۶
Sandy Loam	۱۷/۸	۲۲/۵	۵۹/۷	۱۷
Loam	۱۹/۳	۳۹/۷	۴۱	۱۸
	۱۹/۶	۲۴/۲	۵۲/۳	میانگین
	۱۴/۶	۲۱/۱	۴۱	حداقل
	۲۷/۶	۳۹/۸	۶۴	حداکثر



شکل ۴-۱: موقعیت نمونه‌های مورد مطالعه بر روی مثلث دانه‌بندی خاک (بر اساس رده‌بندی USDA, 1987)

#### ۴-۳- کانی‌شناسی نمونه‌های خاک

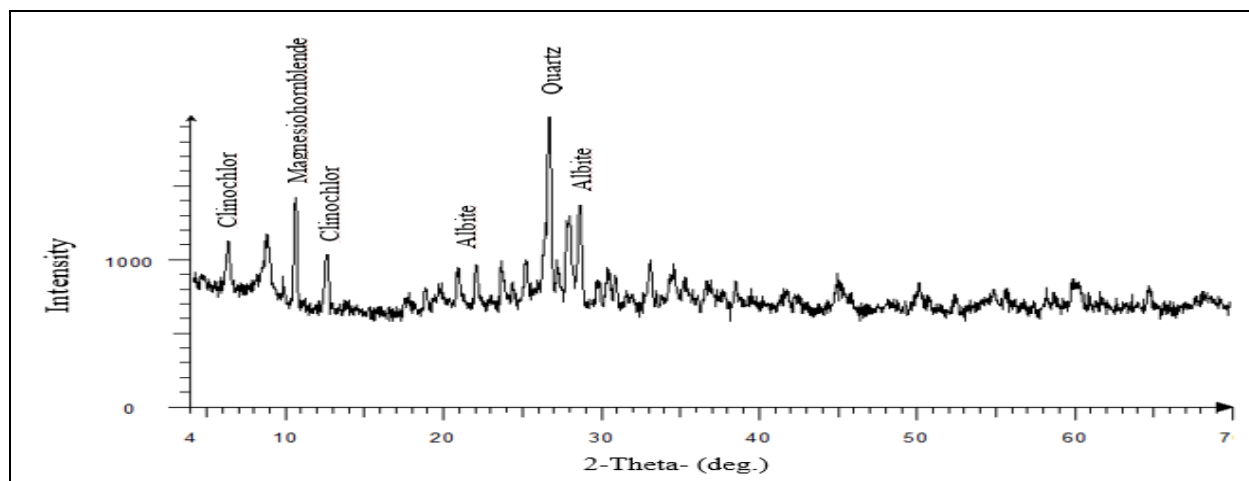
به منظور تأثیر زمین‌شناسی منطقه بر میزان انتشار عناصر بالقوه سمّی به محیط و همچنین عوامل و چگونگی جذب طبیعی این عناصر از محیط، کانی‌شناسی خاک منطقه، انجام شد. برای بررسی کانی‌شناسی خاک منطقه، از نتایج حاصل از آنالیز پراش پرتو ایکس (XRD) استفاده شد. الگوی پراش اشعه ایکس مربوط به ۳ نمونه خاک در شکل‌های ۲-۴، ۳-۴ و ۴-۴ مشاهده می‌شود و نتایج حاصل از آنالیز XRD نیز در جدول ۴-۳ ارائه شده است.

با توجه به نتایج آنالیز پراش پرتو ایکس، در خاک منطقه کانی‌های کوارتز، آلبیت، کلینوکلر، کائولینیت، مسکوویت و کلسیت حضور دارند. حضور کانی آلبیت در تمامی نمونه‌ها نشان‌دهنده نابالغ بودن خاک می‌باشد. کانی‌های رسی در طبیعت به صورت ثانویه و از هوازگی و یا دگرسان شدن کانی‌های اولیه نظیر فلدسپارها، میکاها و آمفیبول‌ها تشکیل می‌شوند (Eby, 2004) بنابراین حضور کانی رسی کائولینیت در نتایج پراش اشعه ایکس، می‌تواند نشان‌دهنده هوازگی پلاژیوکلاز و یا فلدسپار پتاسیم باشد.

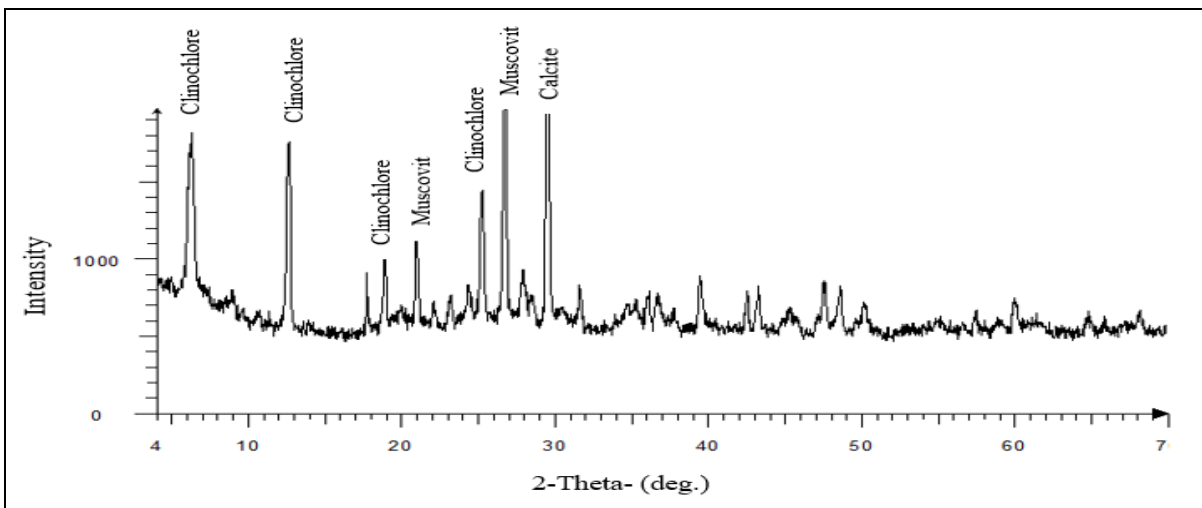
کلسیت یکی از اجزای اصلی خاک‌های رسی در مناطق خشک و نیمه‌خشک جهان است و در مقایسه با سایر اجزا تشکیل دهنده خاک (مانند ماده آلی و اکسیدهای آهن-منگنز بی‌شکل و نیمه‌شکدار)، قابلیت کمتری برای جذب سطحی عناصر بالقوه سمی دارد (Yong et al., 1990; Madrid and Diaz-Barrientos, 1992). کانی کائولینیت، به عنوان یک کانی رسی، توانایی جذب عناصر بالقوه سمی را دارد. با این حال، ظرفیت تبادل کاتیونی (CEC) و توانایی جذب کائولینیت ( $1-3 \text{ cmol kg}^{-1}$ )، نسبت به سایر کانی‌های رسی مانند اسمکتیت ( $80-150 \text{ cmol kg}^{-1}$ )، ایلیت و کلریت ( $10-40 \text{ cmol kg}^{-1}$ ) و مونت‌موریلونیت ( $81-124 \text{ cmol kg}^{-1}$ ) بسیار کمتر است. بنابراین با توجه به نتایج به دست آمده (حضور کلسیت و کانی رسی کائولینیت در خاک منطقه)، خاک‌های منطقه توانایی چندانی در جذب سطحی عناصر بالقوه سمی ندارند.

جدول ۴-۳: کانی‌های اصلی نمونه‌های خاک بررسی شده

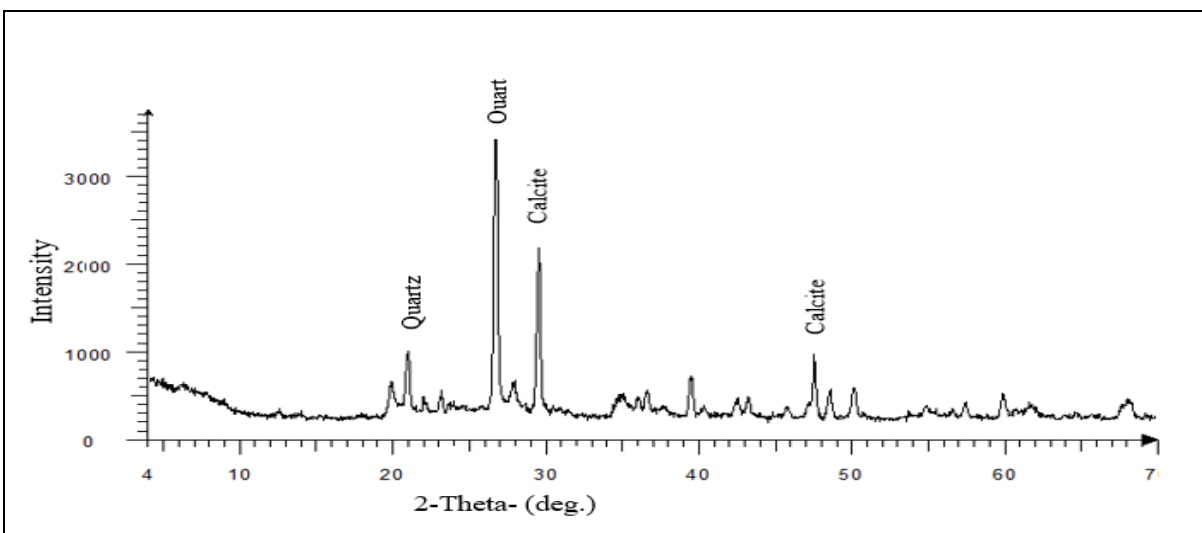
شماره نمونه	کانی‌های اصلی
۱	کوارتز، کائولینیت، آلبیت، کلینوکلر، آمفیبول فرومگنیزین
۴	کوارتز، کلسیت، آلبیت، کلینوکلر، مسکوویت
۱۴	کوارتز، کلسیت، آلبیت، مسکوویت



شکل ۴-۲: نتایج XRD نمونه خاک شماره ۱



شکل ۴-۳: نتایج آنالیز XRD نمونه خاک شماره ۴

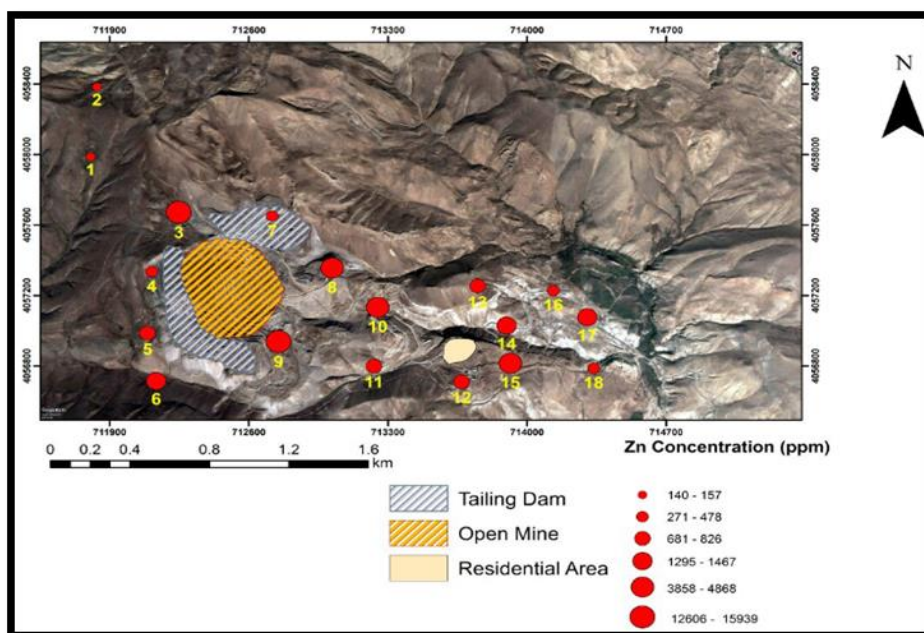


شکل ۴-۴: نتایج آنالیز XRD نمونه خاک شماره ۱۴

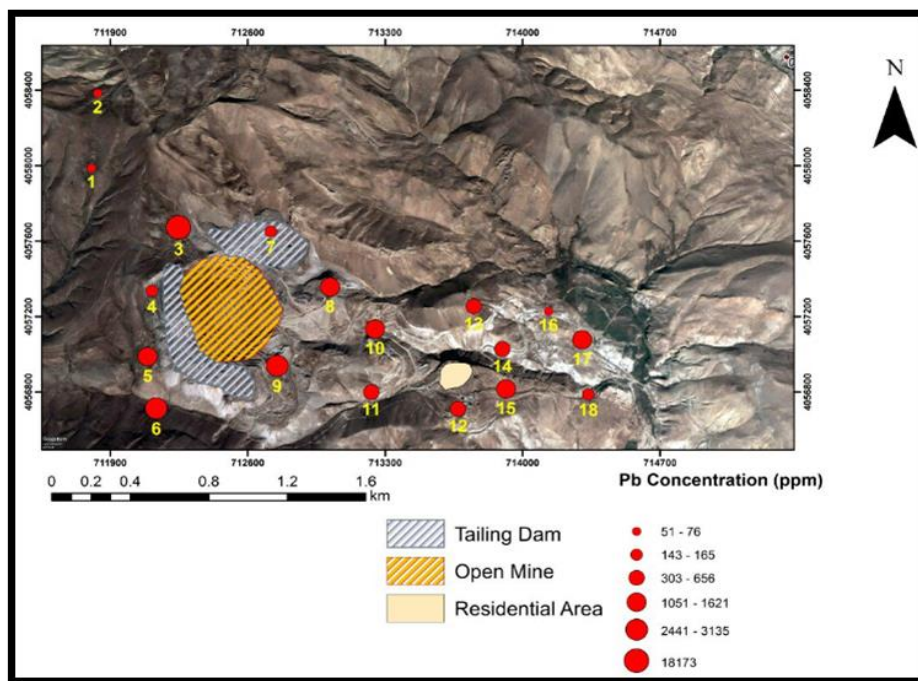
#### ۴-۴- غلظت کل عناصر بالقوه سمی در نمونه‌های خاک

در جدول ۴-۴ غلظت کل عناصر بالقوه سمی اندازه‌گیری شده در نمونه‌های برداشت شده از خاک سطحی ارائه شده است. توزیع عناصر در نمونه‌های مورد مطالعه در شکل‌های ۴-۵، ۴-۶، ۴-۷، ۴-۸،

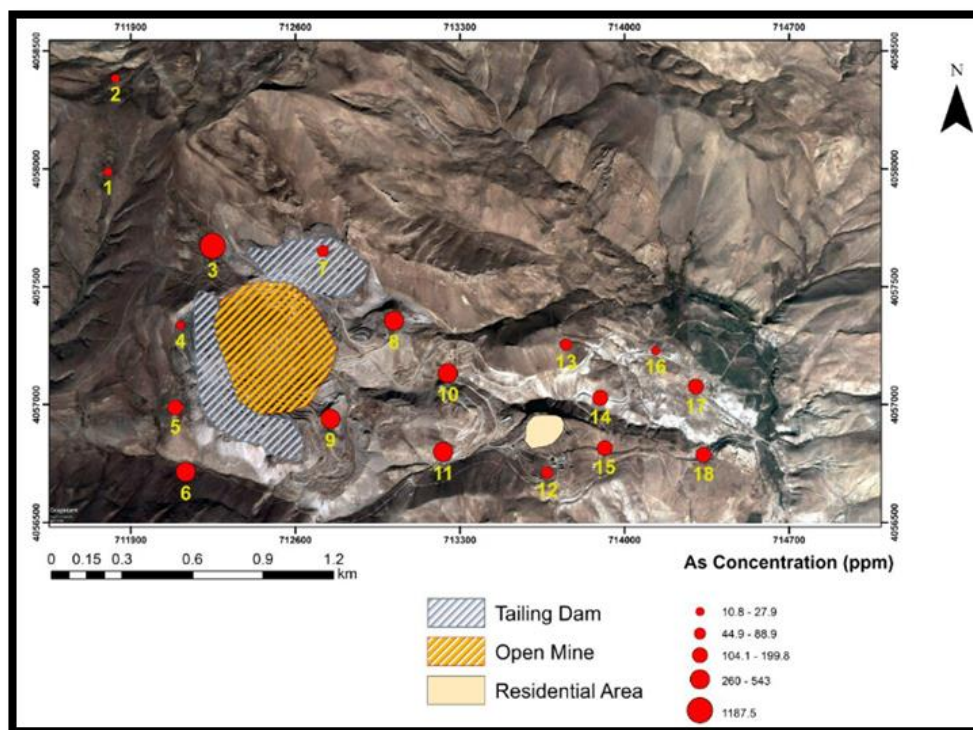
۴-۹، ۴-۱۰، ۴-۱۱ و ۴-۱۲ نشان داده شده است. توزیع و نوع پراکندگی عناصر بالقوه سمّی در خاک‌های سطحی مورد مطالعه نشان می‌دهد که غلظت بالایی از عناصر  $As$ ،  $Pb$ ،  $Zn$ ،  $Cd$ ،  $Cr$ ،  $Ni$ ،  $Cu$  و  $Co$  در نمونه‌های برداشت شده از محدوده معدن مشاهده می‌شود. این نمونه‌ها از نزدیکی سد باطله و محدوده معدن کاری (مسیرهای حمل و نقل، واحد خردایش ماده معدنی، اطراف محدوده استخراج مواد معدنی، اطراف سدهای باطله معدنی) برداشت شده‌اند. گرد و غبار حاصل از فعالیت‌های مختلف معدن کاری و فرسایش بادی توده‌های باطله، احتمالاً عاملی برای افزایش غلظت عناصر  $As$ ،  $Pb$ ،  $Zn$ ،  $Cr$ ،  $Ni$ ،  $Co$  و  $Cu$  در خاک‌های محدوده معدن شده است. عناصر  $Cr$ ،  $Ni$ ،  $Cu$  و  $Co$  با اینکه در محدوده معدنی، دارای غلظت بالایی هستند، در نمونه‌های دور از معدن نیز دارای غلظت تقریباً بالایی هستند که نشانگر منبع طبیعی این عناصر است. البته لازم به ذکر است که توزیع و غلظت عناصر بالقوه سمّی با دور شدن از محدوده معدنی کاهش می‌یابد. نمونه‌های شماره ۱ و ۲، از فاصله نسبتاً دوری از محدوده معدن برداشت شده و مبین این موضوع می‌باشند.



شکل ۴-۵: توزیع عنصر Zn در نمونه‌های خاک مورد مطالعه

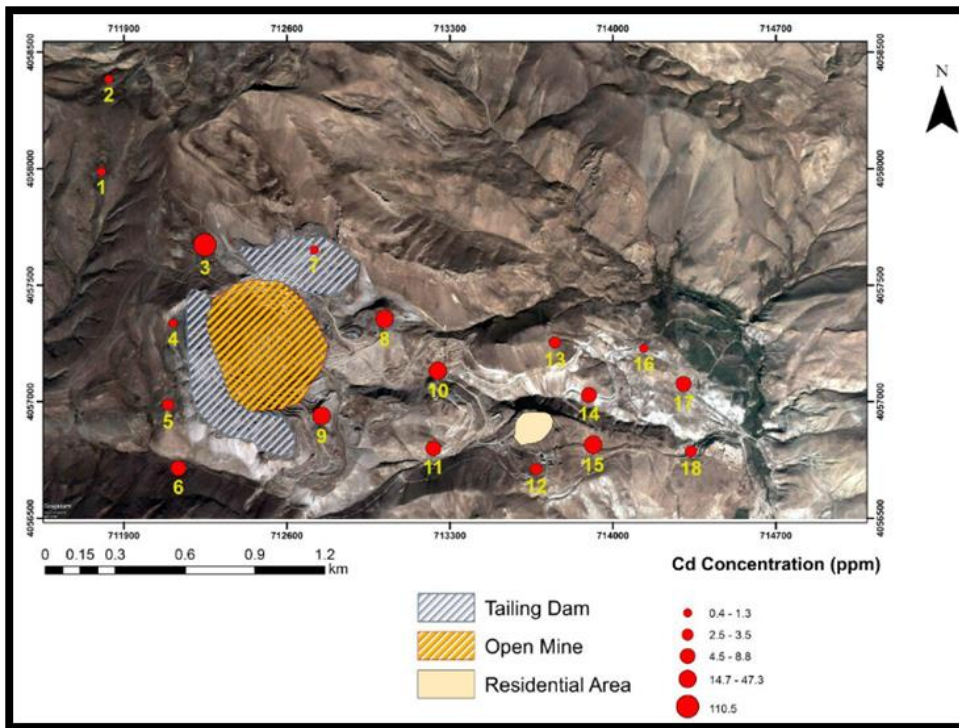


شکل ۴-۶: توزیع عنصر Pb در نمونه‌های خاک مورد مطالعه

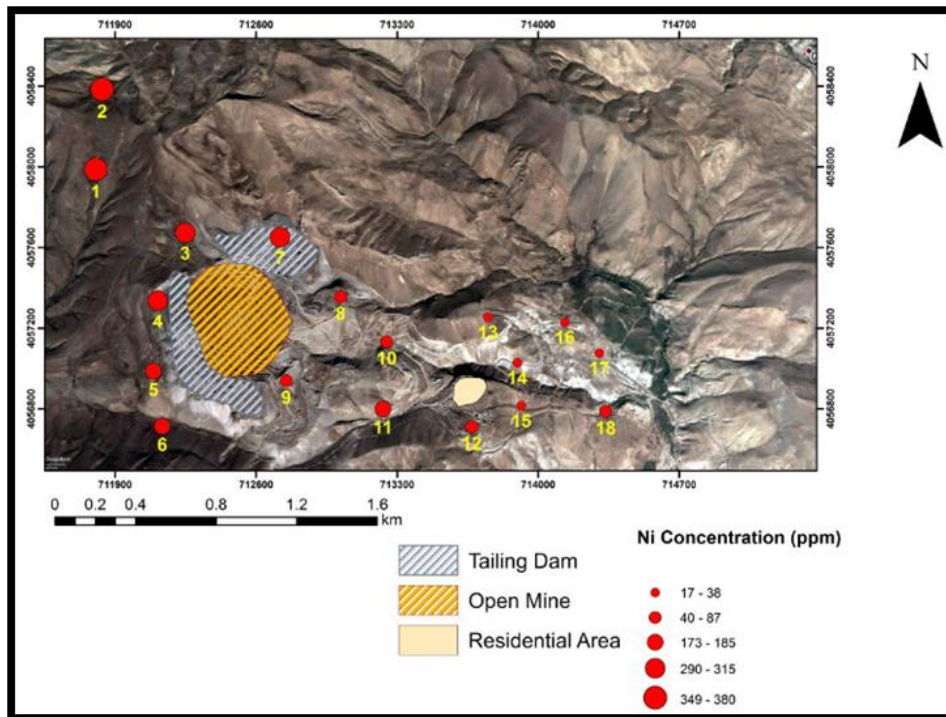


شکل ۴-۷: توزیع عنصر As در نمونه‌های خاک مورد مطالعه

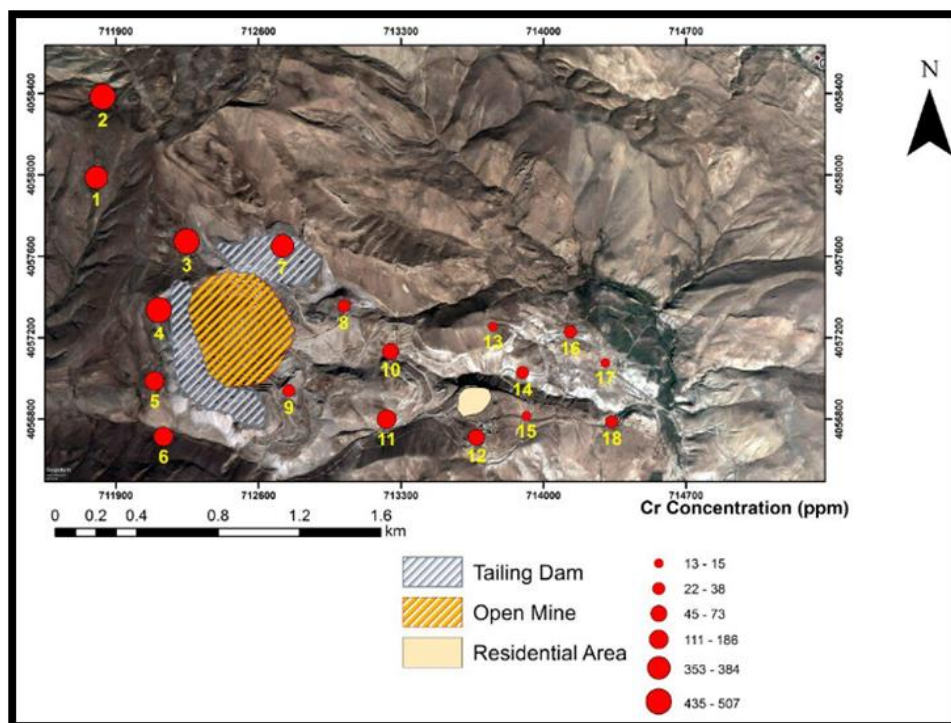




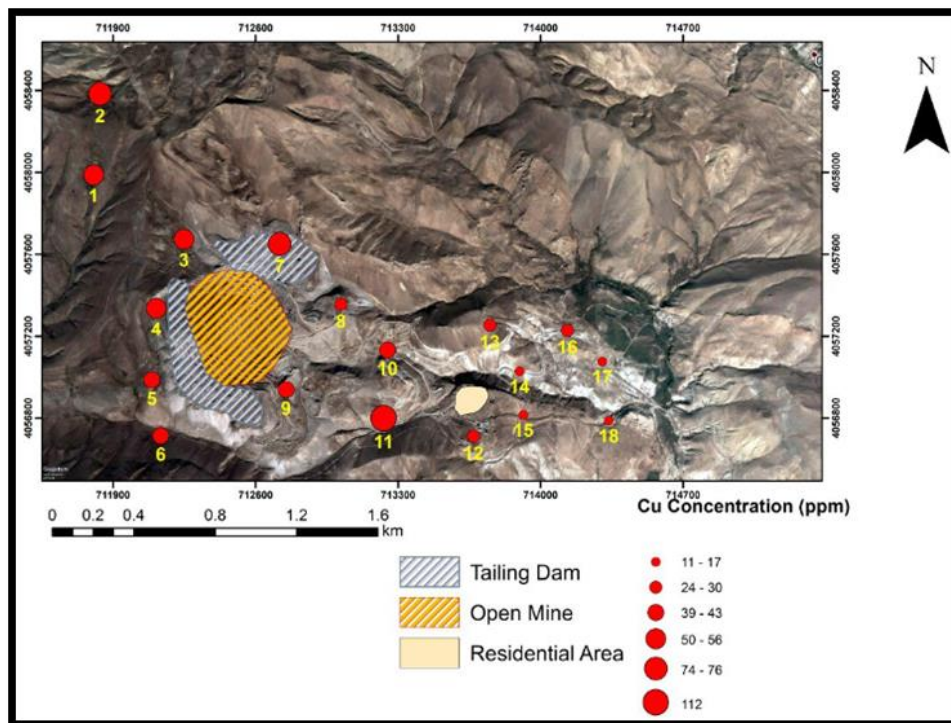
شکل ۴-۸: توزیع عنصر Cd در نمونه‌های خاک مورد مطالعه



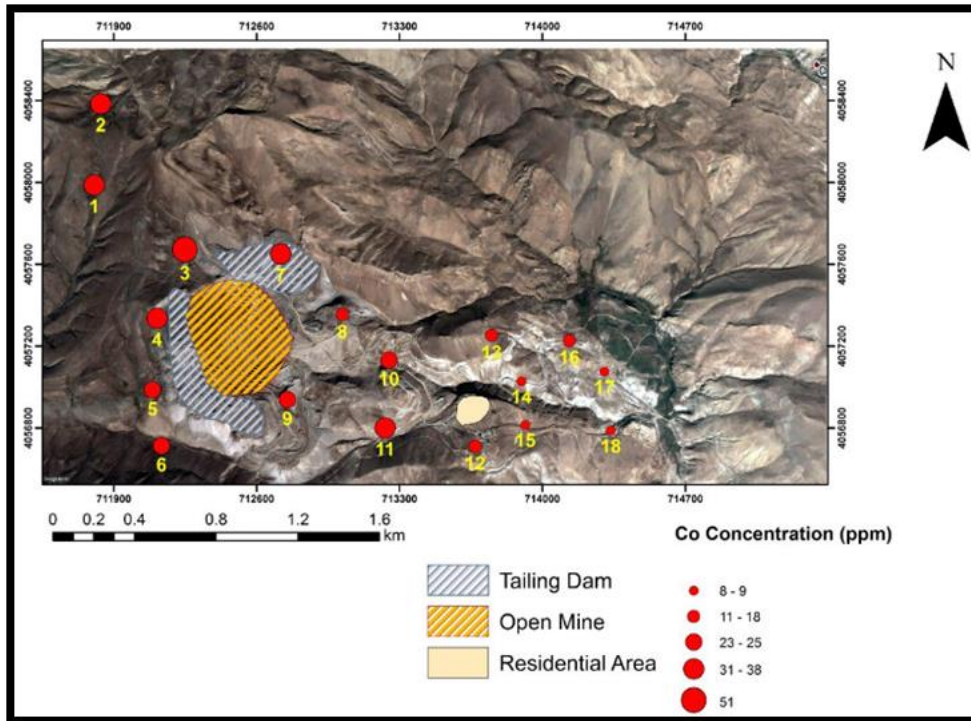
شکل ۴-۹: توزیع عنصر Ni در نمونه‌های خاک مورد مطالعه



شکل ۴-۱۰: توزیع عنصر Cr در نمونه‌های خاک مورد مطالعه



شکل ۴-۱۱: توزیع عنصر Cu در نمونه‌های خاک مورد مطالعه



شکل ۴-۱۲: توزیع عنصر Co در نمونه‌های خاک مورد مطالعه

جدول ۴-۴: غلظت کل عناصر بالقوه سمی در نمونه‌های خاک مورد مطالعه (مقادیر بر حسب mg/kg)

شماره نمونه	Ag	Al	As	Cd	Ce	Co	Cr	Cu	Fe	Li	Mn	Mo	Ni	Pb	Sb	Sc	V	Yb	Zn
۱	۰/۱	۳۱۶۴۰	۲۰/۹	۰/۵	۹	۳۳	۳۵۳	۵۰	۴۱۲۴۲	۳۴	۶۰۹	۰/۵	۳۴۹	۶۲	۱/۱	۳۱/۱	۸۵	۱	۱۵۷
۲	۰/۱	۳۷۸۳۵	۱۰/۸	۰/۴	۱۱	۳۸	۴۳۵	۷۴	۵۰۰۳۵	۳۷	۸۷۹	b.d.l.	۳۸۰	۵۱	۱/۱	۴۸/۶	۱۱۸	۱/۴	۱۴۰
۳	۸/۲	۲۸۸۲۶	۱۱۸۷/۵	۱۱۰/۵	۱۳	۵۱	۵۰۷	۵۶	۳۵۷۵۳	۲۲	۷۹۵	۷/۱	۲۹۰	۱۸۱۷۳	۷۶/۱	۳۳/۶	۸۳	۰/۹	۱۵۹۳۹
۴	۰/۱	۳۵۴۹۳	۲۷/۹	۱/۴	۱۵	۳۱	۴۴۱	۵۴	۴۲۰۴۴	۴۶	۷۵۸	۰/۷	۳۱۵	۱۴۳	۱/۵	۴۲/۷	۱۰۴	۱/۲	۳۶۳
۵	۰/۴	۲۲۷۰۳	۱۷۰/۸	۳/۲	۳۵	۲۵	۱۸۵	۳۹	۳۳۲۸۱	۲۱	۱۰۰۴	۱/۱	۱۷۸	۱۶۲۱	۲/۱	۲۱/۷	۵۶	۱/۲	۸۲۶
۶	۰/۵	۲۱۰۱۰	۲۶۰	۵/۶	۳۲	۲۵	۱۸۶	۴۳	۳۵۵۸۴	۲۰	۱۰۸۱	۱/۴	۱۷۳	۲۴۴۱	۲/۲	۲۰/۷	۵۶	۱/۱	۱۲۹۵
۷	۰/۲	۴۱۷۳۸	۴۹/۶	۱/۳	۴۱	۳۵	۳۸۳	۷۶	۴۷۶۷۴	۴۸	۱۲۹۱	۰/۶	۳۱۵	۱۴۳	۱/۵	۴۲/۷	۱۰۴	۱/۲	۳۶۳
۸	۱	۹۶۷۷	۲۷۰/۷	۲۲/۸	۱۴	۱۴	۲۷	۳۰	۱۳۹۹۰	۱۰	۴۴۲	۱/۴	۴۰	۱۵۱۴	۲۹/۳	۸/۵	۲۶	۰/۷	۴۸۶۸
۹	۲/۳	۴۷۷۸	۵۴۳	۴۵/۳	۱۶	۲۳	۲۴	۳۹	۱۱۳۷۹	۵	۴۷۶	۱/۸	۴۱	۳۱۳۵	۵۸/۴	۸/۳	۲۰	۰/۷	۱۲۶۰۶
۱۰	۰/۹	۱۹۱۵۴	۲۸۲/۵	۱۴/۷	۳۸	۲۴	۷۳	۴۲	۳۴۰۳۰	۱۶	۷۹۹	۱/۴	۸۷	۱۵۳۳	۲/۳	۲۷/۳	۵۴	۱/۶	۳۸۵۸
۱۱	۰/۴	۱۷۳۵۳	۳۰۹/۱	۴/۵	۴۷	۳۸	۱۱۱	۱۱۲	۴۳۸۳۸	۱۳	۱۲۸۷	۱/۵	۱۸۵	۳۵۴	۲۶/۵	۴۲/۲	۶۷	۱/۷	۶۸۱
۱۲	۰/۲	۳۳۱۹۲	۸۸/۹	۳/۲	۳۳	۱۸	۴۵	۳۰	۳۷۵۳۰	۲۳	۷۱۲	۱/۱	۵۲	۳۸۱	۱/۳	۳۳/۶	۱۱۹	۱/۵	۷۶۹
۱۳	۰/۱	۲۶۹۹۵	۴۴/۹	۳/۵	۳۱	۱۱	۱۵	۲۴	۲۷۵۰۷	۱۱	۴۴۵	۰/۸	۱۷	۳۰۳	۱/۱	۲۲/۱	۱۳۰	۱/۳	۷۰۶
۱۴	۰/۲	۱۵۲۷۹	۱۱۰/۳	۷	۳۴	۸	۲۲	۱۴	۱۴۹۱۶	۱۱	۵۲۸	۰/۸	۳۰	۶۵۶	۱/۳	۹/۵	۲۸	۰/۸	۱۳۳۲
۱۵	۰/۴	۱۲۱۹۰	۱۹۹/۸	۱۵/۶	۳۶	۹	۱۳	۱۱	۱۱۰۰۳	۸	۵۵۶	۱/۴	۲۵	۱۳۶۷	۱/۵	۶/۸	۱۶	۰/۸	۴۱۲۲
۱۶	۰/۱	۲۷۷۸۶	۱۸/۸	۱/۱۲	۲۹	۱۲	۳۲	۲۸	۲۸۳۱۱	۱۹	۵۳۷	۰/۷	۳۸	۷۶	۱	۲۷/۱	۱۰۵	۱/۳	۲۷۱
۱۷	۰/۳	۱۳۰۱۷	۱۷۰/۸	۸/۸	۳۲	۸	۱۴	۱۴	۱۱۰۳۴	۹	۴۲۵	۰/۹	۲۲	۱۰۵۱	۱/۷	۷/۸	۲۱	۱	۱۴۶۷
۱۸	۰/۱	۲۰۳۸۸	۱۰۴/۱	۲/۵	۳۶	۹	۳۸	۱۷	۱۸۹۱۸	۱۶	۶۶۲	۰/۶	۴۶	۱۶۵	۱/۱	۱۳	۳۹	۱	۴۷۸



در جدول ۴-۴ غلظت کل عناصر بالقوه سمّی اندازه‌گیری شده در نمونه‌های خاک سطحی محدوده مورد مطالعه و در جدول ۴-۵ آمار توصیفی داده‌ها آورده شده است. بر اساس جدول آمار توصیفی داده‌ها و با توجه به ضریب تغییرات (نسبت انحراف معیار به میانگین) و همچنین نمودارهای ستونی توزیع عناصر (شکل ۴-۱۳، الف، ب) در نمونه خاک‌های سطحی، تعدادی از عناصر مانند Ag, As, Cd, Pb, Sb و Zn فاقد توزیع نرمال بوده و دنباله‌های آن‌ها به سمت غلظت‌های بالا کشیده شده است و چولگی مثبت دارند. این عناصر دارای ضریب تغییرات بالاتر از ۱ می‌باشند.

تعدادی از عناصر (مانند Al, V, Sc, Ni, Fe, Ce, Cu, Li, Yb) نیز دارای توزیع نزدیک به نرمال و ضریب تغییرات کمتر از ۱ هستند. بنابراین با توجه به مقادیر ضریب تغییرات بالای ۱ و پیروی نکردن منحنی توزیع داده‌ها از حالت نرمال، خاک‌های منطقه نسبت به عناصر Ag, As, Cd, Pb, Sb و Zn دارای رفتار ناهنجار می‌باشند که ناشی از آلودگی توسط منابع انسان‌زاد (فعالیت معدن‌کاری) و بالا بودن غلظت زمینه این عناصر در محدوده کانه‌زایی سرب و روی است.

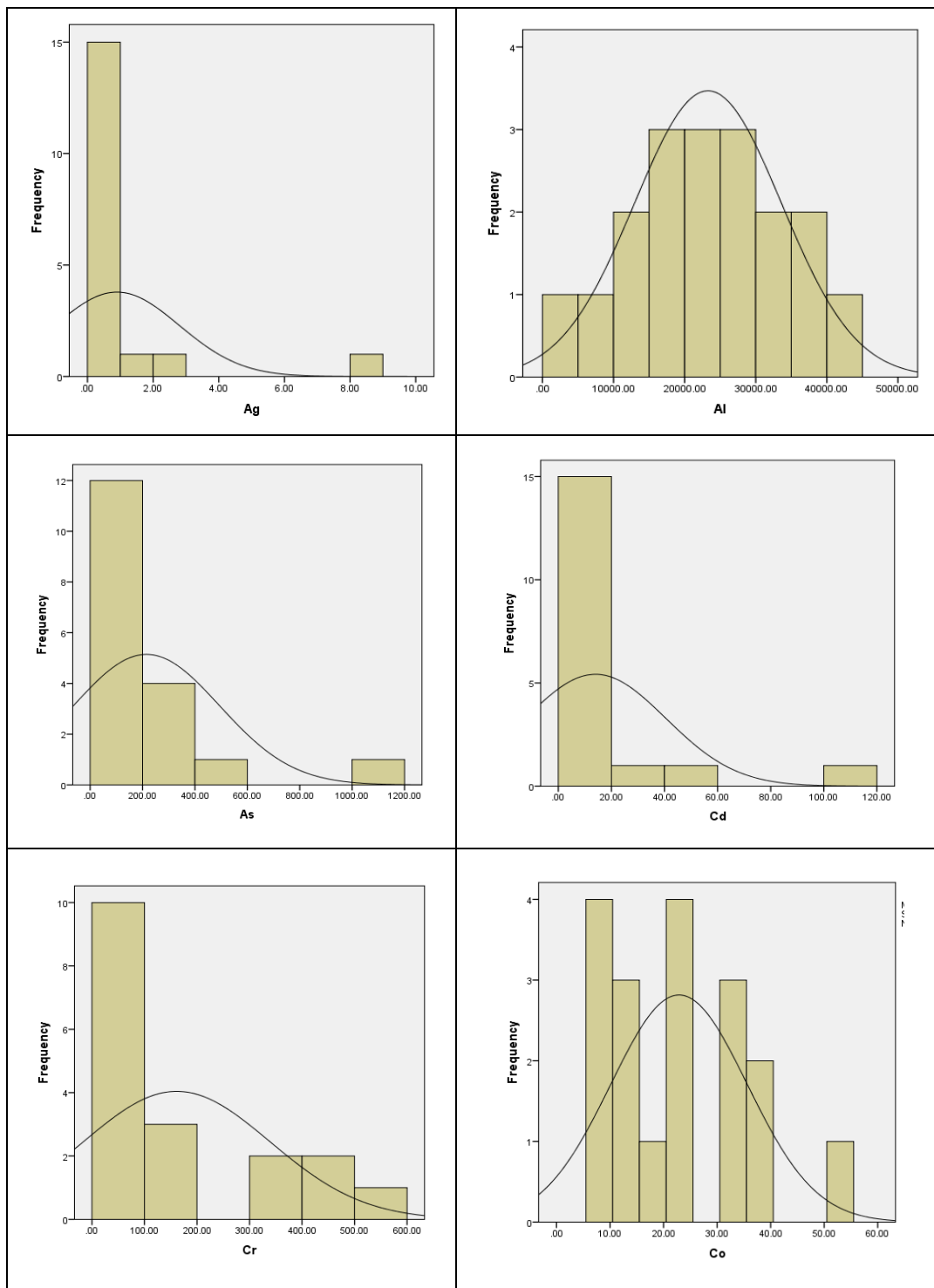
لازم به ذکر است که با توجه به مقادیر چولگی در بین عناصری که توزیعی نزدیک به حالت نرمال دارند، توزیع عنصر Al، بیشتر به حالت نرمال نزدیک‌تر است و بنابراین در این مطالعه به عنوان عنصر بهنجارکننده (Normalizing Element) در محاسبه شاخص‌های ژئوشیمیایی در نظر گرفته شد.

با توجه به جدول ۴-۵، میانگین غلظت عناصر بالقوه سمی در خاک‌های منطقه مورد مطالعه به ترتیب زیر کاهش می‌یابد (غلظت‌ها بر حسب mg/kg است):

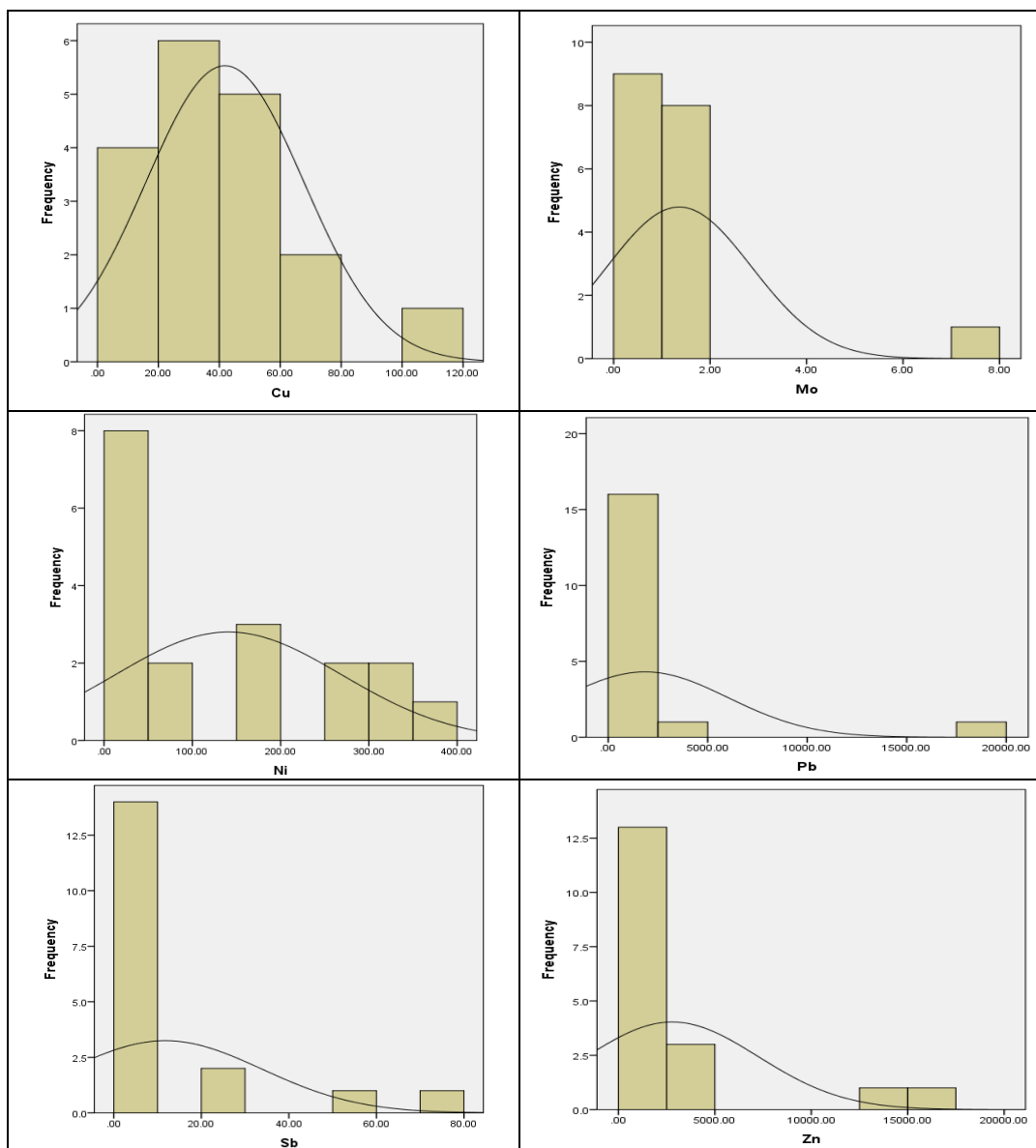
Fe > Al > Zn > Pb > As > Cr > Ni > V > Cu > Ce > Sc > Co > Li > Cd > Sb > Mo >  
Yb > Ag

جدول ۴-۵: آمار توصیفی غلظت عناصر (mg/kg) در نمونه‌های خاک مورد مطالعه

<b>Element</b>	<b>Min.</b>	<b>Max.</b>	<b>Mean</b>	<b>Median</b>	<b>S.D.</b>	<b>C.V.</b>	<b>Skewness</b>	<b>Kurtosis</b>
<b>Ag</b>	0.1	8.2	0.9	0.3	1.8	2.1	3.7	14.8
<b>Al</b>	4778	41738	23280	21856	10348	0.4	0.5	-0.8
<b>As</b>	10.8	1187	215.2	140.5	279.1	1.2	2.8	9.0
<b>Cd</b>	0.5	110.5	14	4	26.4	1.8	3.2	11.3
<b>Ce</b>	9	47	27.9	32	11.6	0.4	-0.4	-1.1
<b>Co</b>	8	51	22.9	23.5	12.7	0.5	0.5	-0.5
<b>Cr</b>	13	507	161.3	59	177.7	1.1	0.9	-0.8
<b>Cu</b>	11	112	41.8	39	25.9	0.6	1.2	1.8
<b>Fe</b>	11003	50035	29837	33655	13277	0.4	-0.2	-1.3
<b>Li</b>	5	48	20.5	17.5	12.8	0.6	1.1	0.2
<b>Mo</b>	-	7.1	1.4	0.9	1.5	1.1	3.6	14.5
<b>Ni</b>	17	380	140.8	69.5	128.2	0.9	0.6	-1.1
<b>Pb</b>	51	18173	1846	518.5	4171	2.2	3.9	16.0
<b>Sb</b>	0.9	76.1	11.7	1.6	22.1	1.9	2.2	4.1
<b>Sc</b>	6.8	52.5	25.3	24.6	14.8	0.6	0.3	-1.0
<b>V</b>	16	130	68.4	61.5	38.6	0.6	0.1	-1.4
<b>Yb</b>	0.7	1.7	1.1	1.2	0.3	0.3	0.2	-1.0
<b>Zn</b>	140	15939	2787	797.5	4452	1.6	2.3	4.8



شکل ۴-۱۳: الف: نمودارهای ستونی توزیع برخی عناصر بالقوه سمّی در نمونه‌های مورد مطالعه



شکل ۴-۱۳: ب: نمودارهای ستونی توزیع برخی عناصر بالقوه سمّی در نمونه‌های مورد مطالعه

در مطالعه نمونه‌های آلوده به عناصر بالقوه سمّی، برای تعیین درجه آلودگی لازم است که غلظت عناصر بالقوه سمّی با یک مقدار استاندارد مقایسه شود. وضع قوانین خاک بدون تهیه استانداردهای مربوطه، کاربردی و اجرایی نمی باشد؛ چرا که می بایست معیاری برای تعیین آلودگی خاک مشخص و سپس بر اساس این شاخص‌ها، قوانین اجرا شوند. مراجع مختلف بررسی شده در تدوین استاندارد خاک، انواع



کاربری خاک را مورد توجه قرار داده‌اند. علت این مسئله استفاده از انواع خاصی از آلاینده‌ها و همچنین نوع خاص گیرنده‌های در تماس با خاک و مسیرهای انتقال آلودگی خاک در هریک از این کاربری‌های خاک می‌باشند (سازمان کل حفاظت محیط زیست کشور). در جدول ۴-۶ میانگین غلظت کل عناصر بالقوه سمی مورد مطالعه (As, Cd, Co, Cu, Ni, Pb, Sb, Zn) با استانداردهای آژانس حفاظت محیط زیست آمریکا (United States Environmental Protection Agency) (USEPA, 2015) و استاندارد کیفیت خاک کشور کانادا (Canadian Council of Ministers of the Environment) (CCME, 2007) برای کاربری صنعتی (industrial) مقایسه شده است. مقایسه غلظت میانگین عناصر مورد مطالعه با استاندارد CCME برای کاربری صنعتی، نشان می‌دهد که در خاک‌های مورد مطالعه، غلظت عناصر As, Ni, Pb و Zn بالاتر از مقدار استاندارد و غلظت عناصر Cd, Co, Cu و Sb کمتر از مقدار استاندارد است. مقایسه بین غلظت میانگین عناصر مورد مطالعه با استاندارد USEPA برای کاربری صنعتی نشان می‌دهد که غلظت عناصر As و Pb بیشتر از حد استاندارد و غلظت عناصر Cd, Co, Ni, Cu, Sb و Zn کمتر از حد مجاز ارائه شده توسط USEPA برای کاربری صنعتی است.

جدول ۴-۶: مقایسه میانگین غلظت عناصر بالقوه سمی در نمونه‌های خاک مورد مطالعه با استانداردهای جهانی

Element	USEPA (industrial)	CCME (industrial)
<b>As</b>	3	12
<b>Cd</b>	98	22
<b>Co</b>	35	300
<b>Cu</b>	4700	91
<b>Ni</b>	2200	50
<b>Pb</b>	800	600
<b>Sb</b>	47	40
<b>Zn</b>	35000	360

#### ۴-۵- تحلیل آماری

#### ۴-۵-۱- تحلیل رگرسیون یا همبستگی

جدول ۴-۷: ضرایب همبستگی پیرسون عناصر مورد مطالعه در نمونه‌های خاک مورد مطالعه

	Ag	Al	As	Cd	Ce	Co	Cr	Cu	Fe	Li	Mo	Ni	Pb	Sb	Sc	V	Yb	Zn
Ag	1																	
Al	-.052	1																
As	.959 **	-.270	1															
Cd	.984 **	-.185	.967 **	1														
Ce	-.359	-.146	-.230	-.379	1													
Co	.529 *	.502 *	.472 *	.434	-.324	1												
Cr	.387	.714 **	.229	.282	-.485 *	.855 **	1											
Cu	.123	.409	.142	.040	.008	.829 **	.587 *	1										
Fe	-.011	.838 **	-.119	-.151	-.059	.763 **	.737 **	.779 **	1									
Li	-.101	.889 **	-.276	-.207	-.254	.579 *	.824 **	.494 *	.800 **	1								
Mo	.978 **	-.074	.958 **	.954 **	-.207	.498 *	.329	.128	-.010	-.140	1							
Ni	.199	.686 **	.075	.092	-.447	.859 **	.953 **	.698 **	.811 **	.818 **	.141	1						
Pb	.988 **	-.017	.940 **	.958 **	-.318	.515 *	.408	.087	.007	-.082	.982 **	.214	1					
Sb	.866 **	-.304	.910 **	.903 **	-.383	.467 *	.195	.239	-.139	-.260	.820 **	.078	.796 **	1				
Sc	.022	.854 **	-.102	-.103	-.049	.750 **	.737 **	.801 **	.956 **	.826 **	.012	.772 **	.016	-.075	1			
V	-.052	.882 **	-.245	-.168	-.145	.407	.491 *	.397	.773 **	.648 **	-.075	.480 *	-.044	-.205	.789 **	1		
Yb	-.295	.599 **	-.318	-.401	.484 *	.343	.205	.604 **	.753 **	.464	-.236	.290	-.290	-.364	.769 **	.642 **	1	
Zn	.889 **	-.361	.922 **	.949 **	-.386	.326	.129	-.021	-.291	-.321	.837 **	-.035	.834 **	.925 **	-.236	-.306	-.480	1

در جدول ۴-۷ مقادیر ضرایب همبستگی پیرسون عناصر مورد مطالعه ارائه شده است. گروهی از عناصر مانند Zn, Sb, Pb, Mo, Cd, As, Ag دارای همبستگی مثبت قابل توجه در سطح اطمینان ۰/۰۱ هستند که این امر نشانگر منشأ یکسان (فعالیت‌های معدن‌کاری و بالا بودن غلظت زمینه طبیعی) و یا رفتار ژئوشیمیایی مشابه آن‌ها است. در کانسنگ‌های سرب و روی، معمولاً عناصر Cd, As, Sb و Ag در مقادیر بالا حضور دارند، چون این عناصر می‌توانند در شبکه بلوری کانی‌های میزبان (گالن، اسفالریت) و یا در سایر کانه‌ها (پیریت) جایگزین یکدیگر شوند (Janadeleh et al., 2017). بنابراین همبستگی مثبت معنادار بین این عناصر از یک سو و غلظت بالای آن‌ها در خاک‌های مورد مطالعه از سوی دیگر را می‌توان به زمینه ژئوشیمیایی بالای خاک نسبت به این عناصر و تا حدی به فعالیت معدن‌کاری (گرد و غبار حاصل از معدن‌کاری و فرسایش بادی توده‌های سنگ باطله) نسبت داد. از طرفی دیگر، همبستگی بالای عنصر Mo با عناصر یاد شده، نشان‌دهنده رفتار ژئوشیمیایی یا منشأ یکسان این عناصر با یکدیگر است.

گروهی دیگر از عناصر که همبستگی بالایی نشان می‌دهند شامل Cr, Cu, Al, Sc, Fe, Li, Co, Yb, V, و Ni در سطح اطمینان ۰/۰۱ می‌باشند. برخی از عناصر این گروه مانند Al, Sc, Fe, Li, Yb و V، عناصری زمین‌زاد بوده و کمتر تحت تأثیر فعالیت‌های انسان‌زاد قرار دارند، بنابراین همبستگی مثبت و معنادار Cr, Cu, Ni و Co با عناصر مذکور نشان‌دهنده منشأ طبیعی کروم، مس، نیکل و کبالت است. لازم به ذکر است که عنصر Co علاوه بر اینکه با عناصر زمین‌زاد گروه دوم همبستگی بالایی دارد، با عناصر گروه اول (Zn, Sb, Pb, Mo, Cd, As, Ag) نیز همبستگی در سطح اطمینان ۰/۰۵ دارد که این امر نشان‌دهنده این است که عنصر Co علاوه بر منشأ زمین‌زاد، احتمالاً دارای منشأ دیگری (فعالیت معدن‌کاری) نیز می‌باشد.

#### ۴-۵-۲- تحلیل مؤلفه اصلی

در تحلیل مؤلفه اصلی، عناصر براساس ویژگی‌های ژئوشیمیایی و یا منشأ مشابه (طبیعی و یا انسان‌زاد) در یک مؤلفه مشترک قرار می‌گیرند. نتایج حاصل از تحلیل مؤلفه اصلی نشان می‌دهد که ۴ مؤلفه دارای واریانس بیش از ده درصد هستند (جدول ۴-۸). در هر فاکتور متغیرهایی که مقدار ویژه آن‌ها از ۰/۴ بیشتر باشد دارای اهمیت هستند و در جدول ۴-۹ به صورت رنگی دیده می‌شوند.

فاکتور اول شامل عناصر آلومینیم، کبالت، کروم، مس، آهن، لیتیم، نیکل، اسکاندیم، وانادیم و ایتربیم است. بیشتر عناصر این گروه مثل Li، Fe، Al، Sc، V و Yb جزء عناصر زمین‌زاد هستند و کمتر تحت تأثیر فعالیت‌های انسان‌زاد قرار می‌گیرند. قرار گرفتن عناصری چون Cr، Ni، Co و Cu با این عناصر زمین‌زاد در یک فاکتور مشترک، منشأ زمین‌زاد و طبیعی این عناصر را نشان می‌دهد.

فاکتور دوم شامل عناصر نقره، آرسنیک، کادمیم، سرب، روی، مولیبدن و آنتیموان می‌باشد. نقره، آرسنیک، کادمیم، سرب، روی و آنتیموان نشانگرهای ژئوشیمیایی کانه‌زایی سرب و روی بوده و حضور آن‌ها در کنار یکدیگر نشانگر رخداد عناصر مورد مطالعه در ساختار سولفیدها (در کانی‌های گالن، اسفالریت و پیریت) می‌باشد. قرار گرفتن مولیبدن در کنار سایر عناصر این گروه ناشی از تشابه خاصیت ژئوشیمیایی و کالکوفیل بودن این عناصر می‌باشد.

عناصر سربیم و ایتربیم که جزء عناصر نادر خاکی (لانتانیدها) محسوب می‌شوند نیز در فاکتور سوم قرار گرفته و از سایر عناصر تفکیک شده‌اند. در مؤلفه چهارم عناصری مانند کبالت، مس و نیکل قرار دارند که این عناصر علاوه بر مؤلفه چهارم در مؤلفه اول نیز تکرار شده‌اند و همین‌طور عنصر Yb، علاوه بر فاکتور اول در فاکتور سوم نیز تکرار شده است. معمولاً حضور عناصر در دو فاکتور به صورت هم‌زمان نشان‌دهنده منشأ دوگانه برای این عناصر است. به این معنا که این عناصر علاوه بر منشأ زمین‌زاد احتمالاً از یک منبع

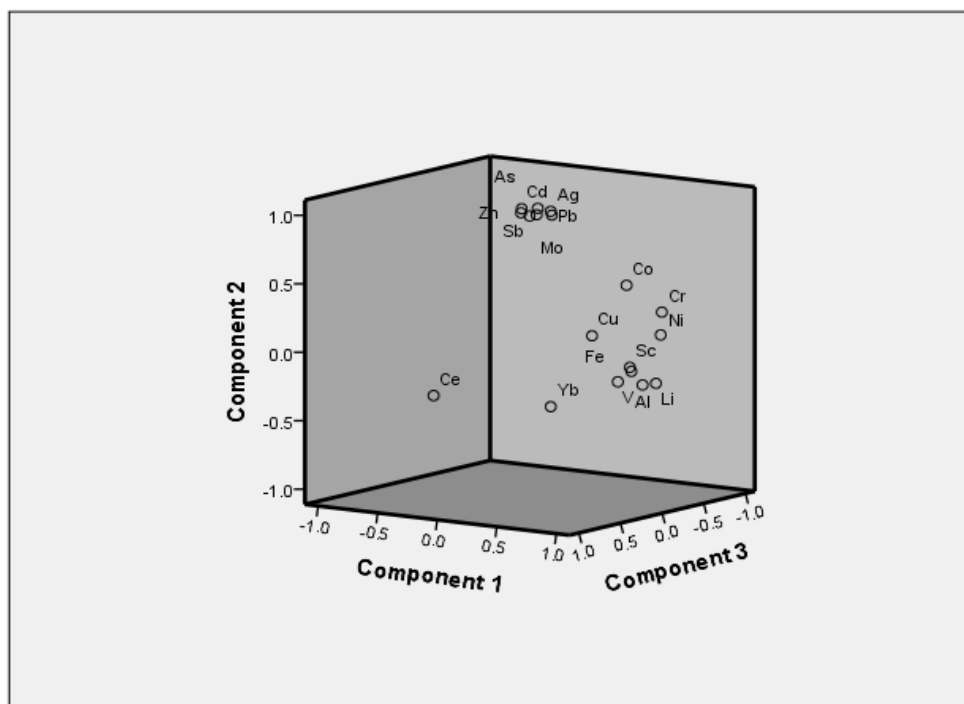
انسان‌زاد (فعالیت معدنکاری) نیز به محیط وارد شده‌اند. شکل ۴-۱۴ نیز نمودار سه بعدی نتایج حاصل شده از تحلیل مؤلفه‌های استخراج شده را نشان می‌دهد.

جدول ۴-۸: تحلیل مؤلفه اصلی (PCA) عناصر مورد مطالعه

Initial Eigenvalues			
Component	Total	% of Variance	Cumulative %
1	9.217	35.450	35.450
2	8.535	32.825	68.275
3	3.573	13.742	82.017
4	1.697	6.528	88.545

جدول ۴-۹: فاکتورهای استخراج شده از داده‌های اصلی

Rotated Component Matrix <sup>a</sup>				
	Component			
	1	2	3	4
Ag	0.084	0.976	-0.160	-0.010
Al	0.967	-0.132	0.060	-0.079
As	-0.128	0.967	-0.087	0.138
Cd	-0.047	0.974	-0.212	-0.017
Ce	-0.246	-0.207	0.920	0.051
Co	0.649	0.456	-0.121	0.561
Cr	0.814	0.247	-0.332	0.243
Cu	0.524	0.119	0.151	0.792
Fe	0.871	-0.074	0.140	0.041
Li	0.887	-0.0209	-0.155	0.162
Mn	0.438	-0.002	0.438	-0.006
Ni	0.788	0.056	-0.329	0.401
Pb	0.106	0.952	-0.131	-0.067
Sb	-0.155	0.881	-0.253	0.288
Sc	0.900	-0.014	0.180	0.376
V	0.855	-0.085	0.121	-0.087
Yb	0.583	-0.227	0.670	0.286
Zn	-0.224	0.903	-0.275	0.072



شکل ۴-۱۴: نمودار سه بعدی فاکتورهای استخراج شده از عناصر مورد مطالعه

#### ۴-۶- ارزیابی کمی شدت آلودگی خاک به عناصر بالقوه سمی

##### ۴-۶-۱- ضریب غنی‌شدگی

در این مطالعه برای محاسبه ضریب غنی‌شدگی، از ترکیب میانگین خاک جهانی به عنوان محیط مرجع استفاده شد. همچنین عنصر آلومینیم (Al) به عنوان عنصر مرجع مورد استفاده قرار گرفته شد؛ زیرا توزیع آماری این عنصر بهنجارکننده بسیار به حالت نرمال نزدیک است، جزء عناصر زمین‌زاد است و تغییرپذیری کمی در خاک‌های منطقه دارد. در جدول ۴-۱۰ و شکل ۴-۱۵ مقادیر ضریب غنی‌شدگی برای عناصر مورد مطالعه آورده شده است. با توجه به این جدول، میانگین ضرایب غنی‌شدگی عناصر به ترتیب زیر کاهش می‌یابد:

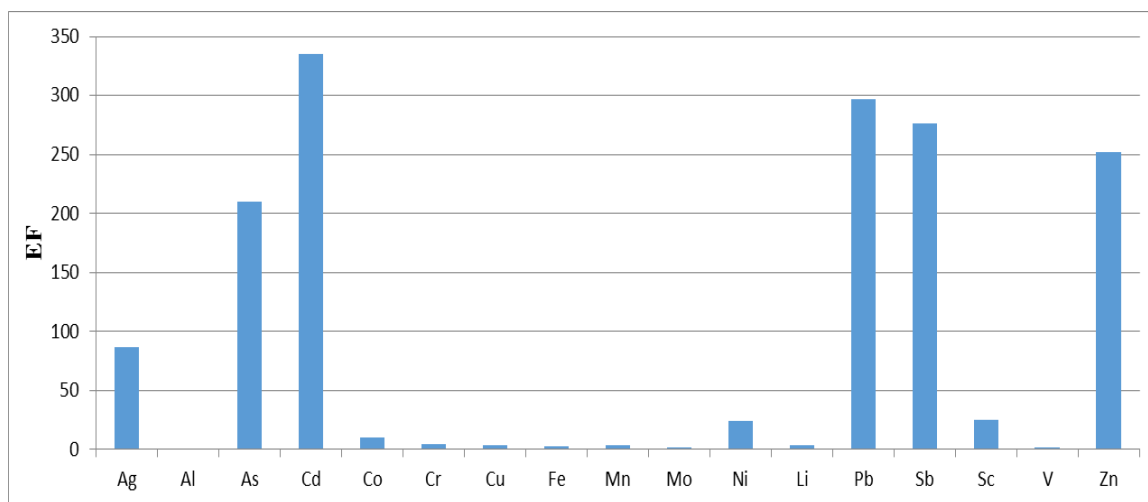
Cd > As > Pb > Sb > Zn > Ag > Sc > Ni > Co > Cr > Li > Mn > Cu > Fe > Yb > Ce  
> V > Mo > Al

جدول ۴- ۱۰: آمار توصیفی ضرایب غنی‌شدگی عناصر در نمونه‌های خاک

عناصر	حداقل	حداکثر	میانگین
<b>Ag</b>	۴/۴	۲۷۴/۷	۸۶/۲
<b>Al</b>	۱	۱	۱
<b>As</b>	۱۳/۳	۳۹۵/۷	۲۰۴/۸
<b>Cd</b>	۱۰	۴۶۷/۴	۳۳۴/۸
<b>Co</b>	۳/۴	۴۰/۴	۹/۹
<b>Cr</b>	۰/۵	۱۴/۷	۴/۹
<b>Cu</b>	۱/۳	۱۲/۵	۳/۳
<b>Fe</b>	۱/۷	۵/۱	۲/۷
<b>Mn</b>	۱/۵	۹/۳	۳/۵
<b>Mo</b>	-	۲۱/۱	۱/۳
<b>Ni</b>	۲/۶	۴۶/۳	۲۳/۸
<b>Li</b>	۱/۷	۵/۴	۳/۶
<b>Pb</b>	۷/۵	۹۷۸/۷	۲۹۶/۹
<b>Sb</b>	۱۲/۵	۸۳۹/۶	۲۷۶/۴
<b>Sc</b>	۴/۲	۱۸/۵	۲۵/۳
<b>V</b>	۰/۸	۳	۱/۷
<b>Zn</b>	۴/۴	۸۶۹/۷	۲۵۲/۳

بر اساس رده‌بندی سو و همکاران (Su et al., 2007) (جدول ۳-۲)، میانگین ضریب غنی‌شدگی عناصر Al، Fe، Mo و V بین ۱ تا ۳ است و بنابراین خاک‌های مورد مطالعه نسبت به این عناصر دارای غنی‌شدگی اندک می‌باشند. میانگین ضریب غنی‌شدگی عناصر Cr، Cu، Mn و Li بین ۳ تا ۵ است، بنابراین خاک‌های محدوده معدنی انگوران نسبت به این عناصر دارای غنی‌شدگی متوسط هستند. میانگین ضریب غنی‌شدگی عناصر Co و Ni در خاک‌های مورد مطالعه در گستره ۱۰ تا ۲۵ قرار داشته و بنابراین خاک‌های منطقه نسبت به این عناصر غنی‌شدگی نسبتاً شدید دارند. میانگین ضریب غنی‌شدگی عناصر Ag، As، Cd، Pb، Sb و Zn بالاتر از ۵۰ است و بنابراین خاک منطقه انگوران نسبت به این عناصر دارای غنی‌شدگی بی‌نهایت شدید می‌باشند. بر اساس رده‌بندی جدول ۳-۲، عناصر با ضریب غنی‌شدگی بالاتر از

۲۵ نشانه آلودگی بسیار زیاد هستند، بنابراین عناصر Ag، As، Cd، Pb، Sb، Ni و Zn از منبع آلودگی انسان‌زاد (معدن‌کاری) و یا بالا بودن زمینه طبیعی عناصر حاصل شده‌اند.



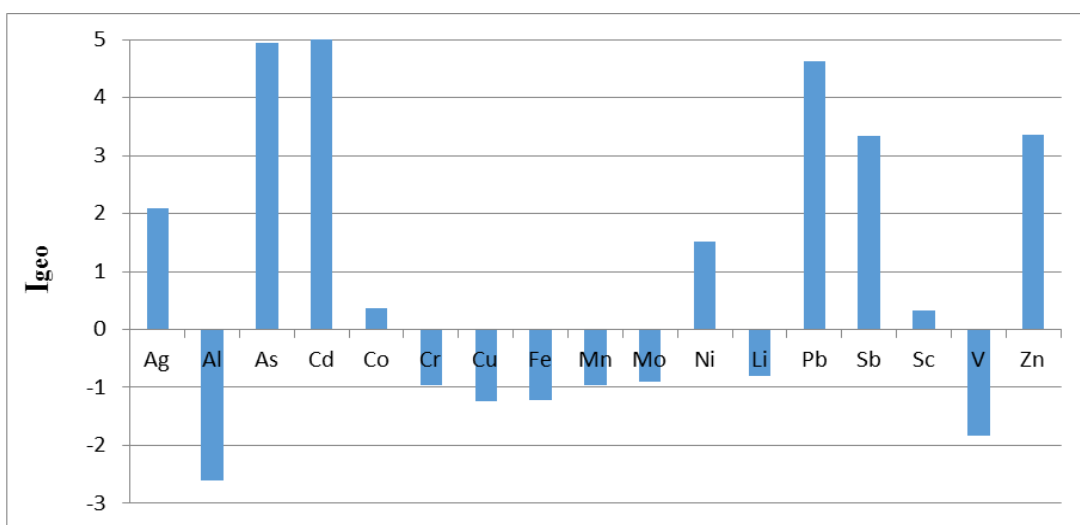
شکل ۴-۱۵: میانگین ضریب غنی‌شدگی عناصر مورد مطالعه در نمونه‌های خاک منطقه انگوران

#### ۴-۶-۲- ضریب زمین‌انباشت

در شکل ۴-۱۶، نمودار مقادیر میانگین به دست آمده  $I_{geo}$  عناصر مختلف، نشان داده شده است. بر اساس رده‌بندی آلودگی ارائه شده توسط مولر برای شاخص زمین‌انباشت (جدول ۳-۳)، شاخص  $I_{geo}$  عناصر Al، Cr، Cu، Fe، Mn، Mo، Li و V، کمتر از صفر است، بنابراین خاک‌های منطقه مورد مطالعه نسبت به این عناصر ناآلوده هستند. میانگین ضریب زمین‌انباشت عناصر Co، Sc و Ni بین ۰ تا ۱ است که نشان می‌دهد خاک‌های منطقه نسبت به این عناصر بدون آلودگی و یا دارای آلودگی متوسط می‌باشد. میانگین ضرایب زمین‌انباشت نشانگر آلودگی متوسط تا شدید خاک نسبت به عنصر Ag و آلودگی شدید خاک‌ها نسبت به عناصر Sb و Zn می‌باشد. میانگین ضریب زمین‌انباشت عناصر Cd، Pb و As بین ۴ تا ۵ بوده و نشان می‌دهد که خاک‌های مورد مطالعه نسبت به این عناصر دارای آلودگی شدید تا بی‌نهایت هستند. نمونه‌های شماره ۳ که یک نمونه خاک مجاور توده‌های باطله است و نمونه‌های شماره ۸، ۹ و ۱۰



که نمونه‌های برداشت شده از منطقه با فعالیت‌های معدن‌کاری (استخراج، حمل و نقل مواد معدنی، محدوده خردایش مواد معدنی و غیره) می‌باشند، نسبت به عناصر Ag، As، Cd، Pb، Zn و Sb آلودگی شدید تا بی‌نهایت نشان می‌دهند. نمونه‌های خاک شماره ۱، ۲، ۴ و ۱۶ نسبت به عناصر مورد بررسی بدون آلودگی و یا دارای آلودگی متوسط هستند که احتمالاً این امر به دلیل نمونه‌برداری آن‌ها از خاک‌های مراتع و مناطقی خارج از محدوده معدنی و فعالیت‌های معدن‌کاری می‌باشد.



شکل ۴-۱۶: میانگین ضریب زمین‌انباشت عناصر بالقوه‌سمی مورد بررسی منطقه مورد مطالعه

#### ۴-۷- زیست‌دسترس‌پذیری عناصر بالقوه سمی در خاک

در جدول ۴-۱۱، غلظت زیست‌دسترس‌پذیر عناصر Ag، As، Cd، Ni، Cr، Zn، Pb، Cu و Co در ۱۸ نمونه خاک مورد مطالعه ارائه شده است. میانگین زیست‌دسترس‌پذیری عناصر بالقوه سمی بررسی شده به ترتیب زیر کاهش می‌یابد (مقادیر بر حسب mg/kg):

$$\text{Zn (117/59)} > \text{Pb (89/04)} > \text{Cd (1/24)} > \text{Cu (0/87)} > \text{Ni (0/54)} > \text{Co (0/07)} > \text{Cr (0/005)}$$

لازم به ذکر است که غلظت‌های زیست‌دسترس پذیر عنصر آرسنیک، زیر حد آشکارسازی دستگاه ( mg/kg ) ۰/۵ می‌باشد. گونه‌های کاتیونی آرسنیک، می‌توانند نسبتاً به آسانی جذب سطح کانی‌های رسی، اکسیدها و هیدروکسیدهای آهن و منگنز و همچنین ماده آلی خاک شوند (Kabata-Pendias, 2007) و حداکثر میزان جذب سطحی در مقادیر pH بسیار اسیدی و بسیار قلیایی رخ می‌دهد (Chopin and Alloway, 2007). بنابراین با توجه به عدم حضور کانی‌های رسی با CEC بالا، غلظت نسبتاً پایین عناصر آهن و منگنز در خاک منطقه در مقایسه با ترکیب خاک میانگین (به ترتیب ۳۲۰۰۰ و ۷۶۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم) (Kabata-Pendias, 2011) و pH خنثی نمونه‌های خاک، عدم حضور عنصر آرسنیک به شکل فاز زیست‌دسترس پذیر قابل توجیه است.

جدول ۴-۱۱: غلظت زیست‌دسترس پذیر عناصر بالقوه سمی در نمونه‌های خاک مورد مطالعه (برحسب mg/kg)

شماره نمونه	As	Zn	Pb	Ni	Cr	Cu	Cd	Co
۱	b. d. l.	۴/۹	۳/۰	۰/۶	۰/۰۰۵	۰/۹	۰/۰۷	۰/۰۱
۲	b.d.l.	۴/۷	۲/۲	۱/۲	۰/۰۰۴	۱/۳	۰/۰۶	۰/۰۴
۳	b.d.l.	۳۸۶/۲	۳۶۵/۳	۱/۲	۰/۰۰۴	۰/۲	۷/۸	۰/۰۸
۴	b.d.l.	۲۴/۹	۱۰/۸	۰/۵	۰/۰۰۵	۱/۱	۰/۲	۰/۰۲
۵	b.d.l.	۳۳/۱	۱۴۴/۳	۱/۶	۰/۰۰۴	۱/۳	۰/۵	۰/۱۴
۶	b.d.l.	۴۷/۶	۲۲۷/۱	۱/۳	۰/۰۰۵	۱/۰	۱/۴	۰/۰۱
۷	b.d.l.	۶/۳	۱۳/۶	۰/۰۸	۰/۰۰۴	۰/۳	۰/۱	b. d. l.
۸	b.d.l.	۴۰۱/۰	۲۱۹/۶	۰/۴	۰/۰۰۵	۰/۷	۲/۶	۰/۰۳
۹	b.d.l.	۴۶۱/۶	۸۳/۷	۰/۲	۰/۰۰۹	۰/۶	۱/۱	۰/۰۲
۱۰	b.d.l.	۲۵۲	۲۳۹	۰/۲	۰/۰۰۴	۰/۸	۱/۳	۰/۰۴
۱۱	b.d.l.	۹۳/۴	۴۱/۴	۰/۴	۰/۰۰۵	۲/۴	۰/۷	۰/۰۶

جدول ۴- ۱۱: ادامه

Co	Cd	Cu	Cr	Ni	Pb	Zn	As	شماره نمونه
۰/۶	۰/۰۱	۰/۷	۰/۰۰۴	۰/۳	۱۷/۰	۴۵/۲	b.d.l.	۱۲
۰/۰۱۰	۰/۶	۰/۵	۰/۰۰۵	۰/۱	۳۸/۳	۶۶/۷	b.d.l.	۱۳
b. d. l.	۰/۵	۰/۵	۰/۰۰۵	۰/۲	۳۸/۷	۶۰/۱	b.d.l.	۱۴
۰/۰۲	۱/۰	۰/۵	۰/۰۰۵	۰/۱	۶۶/۵	۱۰۷/۳	b.d.l.	۱۵
۰/۰۱	۰/۰۶	۰/۸	۰/۰۰۵	۰/۱	۱۵/۹	۲۴/۵	b.d.l.	۱۶
۰/۰۱	۱/۵	۰/۵	۰/۰۰۵	۰/۱	۶۳/۶	۸۲/۱	b.d.l.	۱۷
۰/۰۱	۰/۱	۰/۶	۰/۰۰۴	۰/۳	۱۲/۳	۱۴/۶	b.d.l.	۱۸

با توجه به رابطه زیر می توان درصد زیست دسترس پذیری (M) عناصر را به دست آورد:

$$M = \frac{C_e}{C_t} \times 10 \quad (۴-۱)$$

در این رابطه  $C_e$  غلظت زیست دسترس پذیر عنصر مورد نظر و  $C_t$  غلظت کل همان عنصر می باشد. در جدول ۴- ۱۲، درصد زیست دسترس پذیری عناصر بالقوه سمی ارائه شده است. بر اساس مقادیر میانگین،

زیست دسترس پذیری عناصر بالقوه سمی مورد مطالعه به ترتیب زیر کاهش می یابد:

$Cd (12.9 \%) > Pb (9 \%) > Zn (5.8 \%) > Cu (2.5 \%) > Co (1.9 \%) > Ni (0.6 \%) > Cr (0.01 \%)$

بنابراین، بیشترین درصد دسترس پذیری مربوط به عنصر کادمیم می باشد. مطالعات متعدد (برای مثال Hanc *et al.*, 2009; Tuzen *et al.* 2016; Andrei and Tarca, 2013) نیز نشان داده اند که کادمیم در

مقایسه با سایر عناصر بالقوه سمی دارای تحرک و زیست دسترس پذیری بسیار بالاتری است. همچنین Cd

با عناصر Zn و Pb دارای اثر سینرژیستیک (هم‌افزا) بوده و افزایش غلظت این دو عنصر می‌تواند باعث افزایش زیست‌دسترس‌پذیری کادمیم شود (Akkajit and Tongcumpou, 2010).

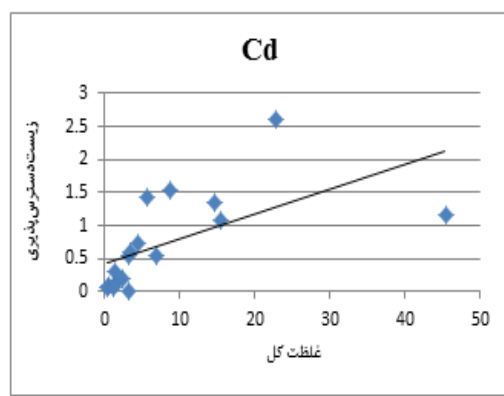
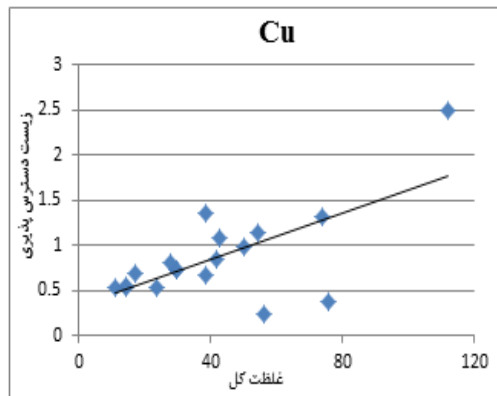
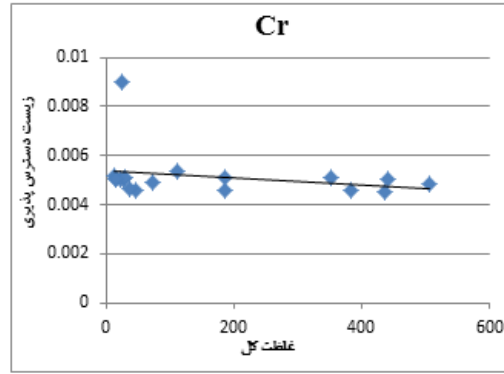
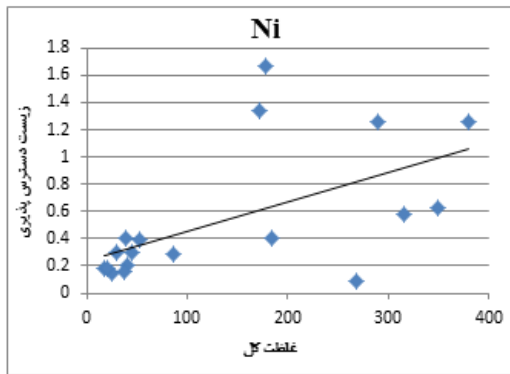
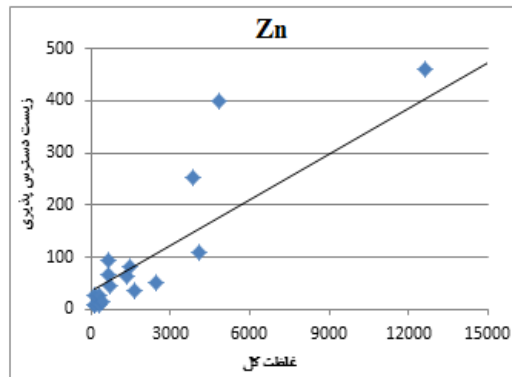
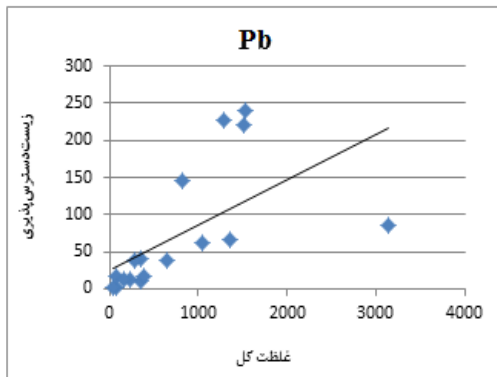
به طور کلی انتظار می‌رود بین غلظت کل و زیست‌دسترس‌پذیری عناصر بالقوه سمّی، ارتباط مثبتی برقرار باشد (Chojnacka et al., 2005). نتایج حاصل از این مطالعه بیانگر وجود ارتباط مثبت بین غلظت کل و غلظت زیست‌دسترس‌پذیر عناصر سرب، روی، نیکل، مس و کادمیم است، در حالی که غلظت کل عناصر کروم و کبالت رابطه معناداری با زیست‌دسترس‌پذیری آن‌ها نشان نمی‌دهد (شکل ۴-۱۷). این امر می‌تواند ناشی از منشأ متفاوت این دو عنصر، تأثیر پارامترهای فیزیکی-شیمیایی خاک (مانند pH، Eh، مقدار ماده آلی و ظرفیت تبادل کاتیونی خاک) و نیز گونه‌سازی متفاوت عناصر بالقوه سمّی باشد.

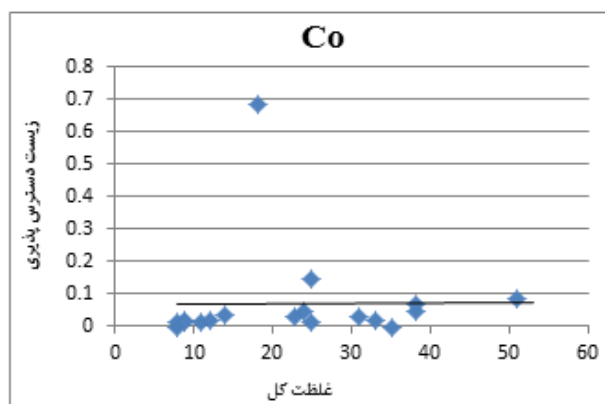
جدول ۴-۱۲: درصد زیست‌دسترس‌پذیری عناصر بالقوه سمّی مورد مطالعه

شماره نقاط	Zn	Pb	Ni	Cr	Cu	Cd	Co
۱	۳/۱	۴/۹	۰/۲	۰/۰۰۱	۲/۰	۱۳/۰	۰/۵
۲	۳/۴	۴/۴	۰/۳	۰/۰۰۱	۱/۸	۱۴/۴	۰/۱
۳	۲/۴	۲/۰	۰/۴	۰/۰۰۹	۰/۴	۷/۱	۰/۲
۴	۱۷/۴	۲/۹	۰/۲	۰/۰۰۱	۲/۱	۲۰/۴	۰/۱
۵	۲/۰	۱۷/۵	۰/۹	۰/۰۰۲	۳/۵	۱۶/۶	۰/۶
۶	۱/۹	۱۷/۵	۰/۸	۰/۰۰۲	۲/۵	۲۵/۴	۰/۰۴
۷	۲/۰	۶/۲	۰/۰۳	۰/۰۰۱	۰/۵	۹/۹	--
۸	۸/۲	۱۴/۵	۱/۰	۰/۰۱	۲/۵	۱۱/۴	۰/۲
۹	۳/۶	۲/۶	۰/۵	۰/۰۳	۱/۷	۲/۵	۰/۱
۱۰	۶/۵	۱۵/۵	۰/۳	۰/۰۰۶	۲/۰	۹/۳	۰/۲
۱۱	۱۳/۷	۱۱/۷	۰/۲	۰/۰۰۴	۲/۲	۱۶/۲	۰/۲
۱۲	۵/۸	۴/۴	۰/۷	۰/۰۱	۲/۴	۰/۴	۳/۸
۱۳	۹/۴	۱۲/۶	۱/۰	۰/۰۳	۲/۲	۱۷/۲	۰/۱
۱۴	۴/۵	۵/۹	۰/۹	۰/۰۲	۳/۹	۷/۷	--
۱۵	۲/۶	۴/۸	۰/۶	۰/۰۴	۴/۸	۶/۹	۰/۲
۱۶	۹/۰	۲۰/۹	۰/۴	۰/۰۱	۲/۹	۵/۴	۰/۲
۱۷	۵/۶	۶/۰	۰/۸	۰/۰۳	۴/۰	۱۷/۵	۰/۲

جدول ۴-۱۲: ادامه

Co	Cd	Cu	Cr	Ni	Pb	Zn	شماره نقاط
۰/۱	۷/۸	۴/۱	۰/۰۱	۰/۷	۷/۴	۳/۰	۱۸
۱/۹	۱۲/۹	۲/۵	۰/۰۱	۰/۶	۹/۰	۵/۸	میانگین
--	۰/۴	۰/۳۹	۰/۰۰۱	۰/۰۳	۲/۰	۱/۹	حداقل
۳/۸	۲۵/۴	۴/۸	۰/۰۴	۱/۰	۲۰/۹	۱۷/۴	حداکثر





شکل ۴-۱۷: نمودار رابطه بین میزان غلظت کل و زیست دسترس پذیری عناصر (مقادیر بر حسب میلی گرم بر کیلوگرم)

#### ۴-۷-۲- تأثیر پارامترهای فیزیکی - شیمیایی خاک بر زیست دسترس پذیری عناصر

در شکل‌های ۴-۱۸، ۴-۱۹، ۴-۲۰، ۴-۲۱، تأثیر پارامترهای مختلف خاک (مقدار ماده آلی، درصد کربنات کلسیم، مقدار رس و pH)، بر میزان زیست دسترس پذیری عناصر بالقوه سمی نشان داده شده است. با توجه به این نتایج، روابط معناداری بین زیست دسترس پذیری هر عنصر با پارامترهای مختلف خاک وجود دارد. به طور کلی، نتایج حاصل نشان می‌دهد که دسترس پذیری عناصر با پارامترهای pH، درصد کربنات کلسیم، مقدار رس و درصد ماده آلی رابطه منفی و عکس دارد. بدین معنی که با افزایش میزان کربنات کلسیم، pH و ماده آلی خاک، تثبیت عناصر افزایش یافته و در نتیجه از میزان تحرک و زیست دسترس پذیری آنها کاسته می‌شود. با این حال، انواع عناصر بالقوه سمی، در رابطه با پارامترهای مختلف فیزیکی - شیمیایی، رفتارهای متفاوتی از خود نشان می‌دهند.

pH خاک منطقه به دلیل اینکه در حد خنثی (میانگین ۷/۸) است، تأثیر زیادی در کاهش زیست دسترس پذیری عناصری مانند سرب و روی نداشته است، زیرا زیست دسترس پذیری سرب و روی در مقادیر pH قلیایی به شدت کاهش می‌یابد (Kabata-Pendias, 2011). همچنین به دلیل بالا بودن غلظت

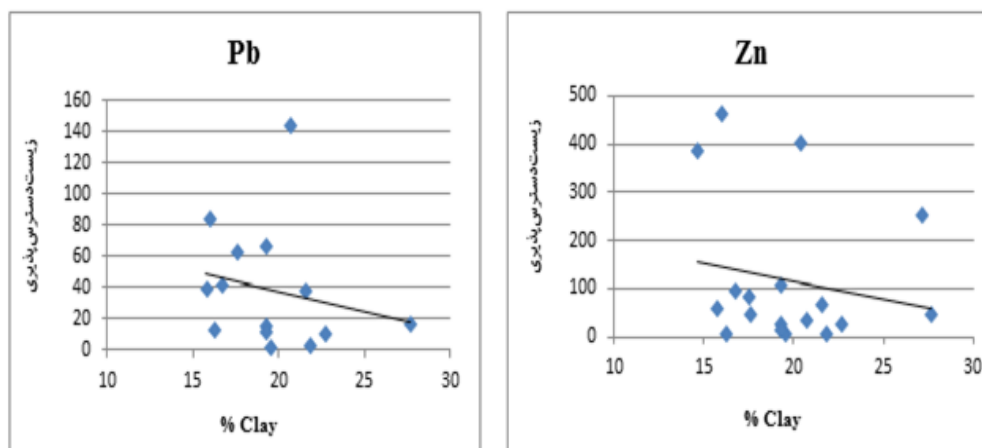
این دو عنصر و نقش عوامل انسانزاد (فعالیت معدنکاری) بر افزایش غلظت آنها، تأثیر پارامتر pH بر کاهش زیست‌دسترس‌پذیری قابل توجه نیست. اگرچه pH خاک، به دلیل غلظت کل بالای Zn در خاک منطقه، نتوانسته به تنهایی باعث کاهش زیست‌دسترس‌پذیری این عنصر شود، اما مقدار رس و نیز ماده آلی خاک در شرایط خنثی و قلیایی، قادر به نگه‌داشت و جذب شدید روی است (Peganova and Edlet, 2004). به طور کلی در خاک‌های با بافت دانه‌ریز، مقدار بالای ماده آلی و pH قلیایی، تحرک عنصر سرب کاهش یافته و زیست‌دسترس‌پذیری آن کم می‌شود (Kabata-Pendias, 2011). با این وجود در خاک‌های مورد مطالعه زیست‌دسترس‌پذیری عنصر سرب با پارامترهای مذکور رابطه معناداری نشان نمی‌دهد که ناشی از غلظت کل بالای این عنصر و تأثیر عوامل انسانزاد بر افزایش آلودگی خاک منطقه می‌باشد.

مهم‌ترین پارامترهای مؤثر بر کاهش مقدار زیست‌دسترس‌پذیری عنصر کروم، شامل مقدار رس، هیدروکسیدهای آهن و میزان ماده آلی خاک می‌باشد (James, 2001). در خاک‌های مورد مطالعه زیست‌دسترس‌پذیری کروم با افزایش مقدار ماده آلی کاهش می‌یابد و بالا بودن مقدار کربنات کلسیم و pH، تأثیر چندانی در جذب کروم در خاک منطقه نداشته است. کبات با هیچ یک از پارامترها رابطه معناداری نشان نمی‌دهند. که نشانگر منشأ طبیعی این عنصر در خاک‌های منطقه است.

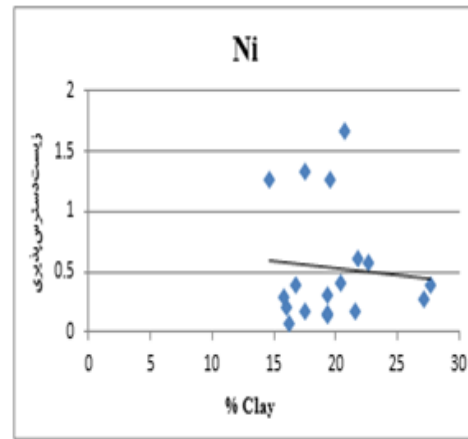
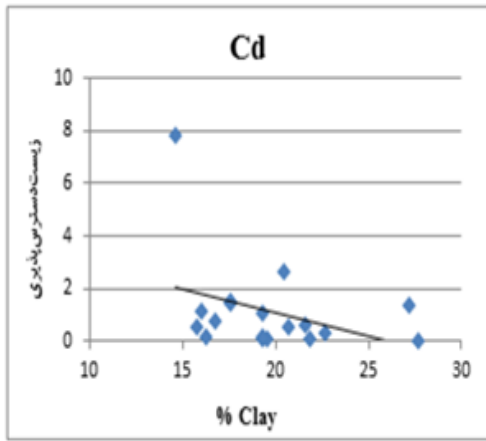
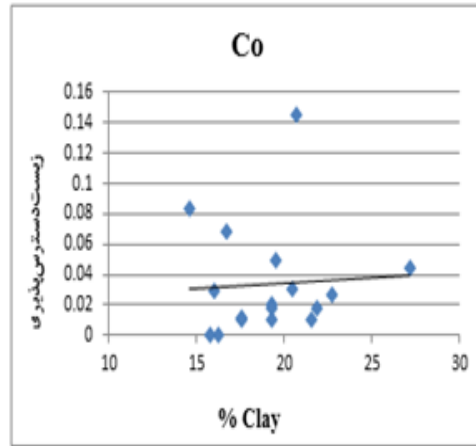
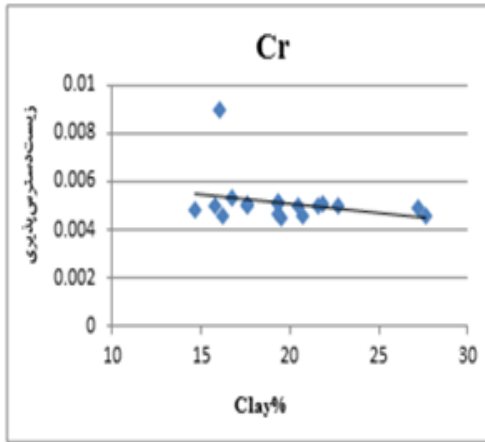
در خاک‌های سطحی، زیست‌دسترس‌پذیری عنصر نیکل رابطه بسیار نزدیک و معناداری با پارامترهای خاک به ویژه درصد رس و pH دارد و هرچقدر این پارامترها افزایش یافته، زیست‌دسترس‌پذیری Ni کاهش می‌یابد (Kabata-Pendias, 2011). با این حال در افق‌های سطحی خاک، نیکل می‌تواند با ماده آلی کلیت‌های نسبتاً انحلال‌پذیر تشکیل دهد که باعث افزایش قابل توجه تحرک این عنصر می‌شود، در نتیجه Ni ممکن است با تشکیل کمپلکس با مواد آلی، کاملاً متحرک گردند (Massoura et al., 2005). بنابراین رابطه مثبت ماده آلی و زیست‌دسترس‌پذیری نیکل در خاک‌های مورد مطالعه، احتمالاً به خاطر پیوند لیگاندهای آلی با عنصر نیکل و افزایش تحرک این عنصر بوده است.

به طور کلی تحرک کادمیم با افزایش pH، درصد کربنات کلسیم و ماده آلی خاک به شدت کاهش می‌یابد (Kabata-Pendias, 2011). ماده آلی خاک توانایی بالای در جذب کادمیم خاک دارد و میزان جذب این عنصر بر روی ماده آلی در pH قلیایی، به شدت افزایش یافته که باعث کاهش تحرک و دسترس پذیری آن می‌شود (Chopin and Alloway, 2007).

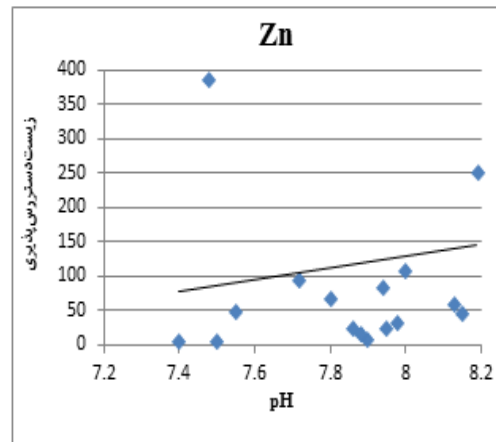
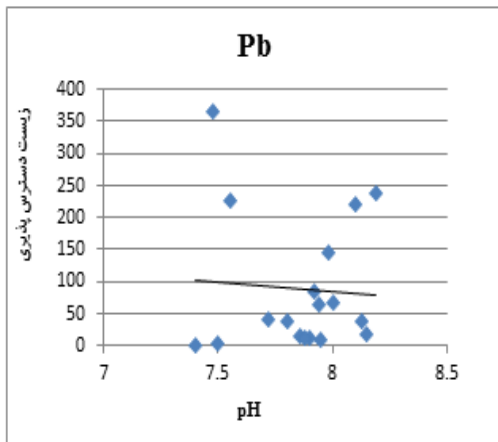
حضور رس باعث کاهش زیست‌دسترس پذیری کادمیم می‌شود، با این وجود نوع کانی رسی اهمیت بسیار زیادی دارد، به نحوی که میزان زیست‌دسترس پذیری با حضور کانی‌های فیلوسیلیکاتی مثل کلریت، ایلیت و اسمکتیت، به میزان بیشتری کاهش می‌یابد. با توجه به نتایج آنالیز پراش پرتو ایکس، افزایش زیست-دسترس پذیری عنصر کادمیم با افزایش رس قابل توجیه است، چرا که رس موجود در نمونه‌ها از نوع کائولینیت بوده که قابلیت جذب آن بسیار کم است. با توجه به موارد مذکور، بالاتر بودن زیست‌دسترس-پذیری عنصر کادمیم در مقایسه با سایر عناصر را می‌توان به جذب سطحی این عنصر بر روی اکسیدهای آهن آمورف نسبت داد، زیرا این ترکیب به ویژه در شرایط pH خنثی تا قلیایی قادر به جذب سطحی عنصر کادمیم می‌باشد (Forghani et al., 2018).

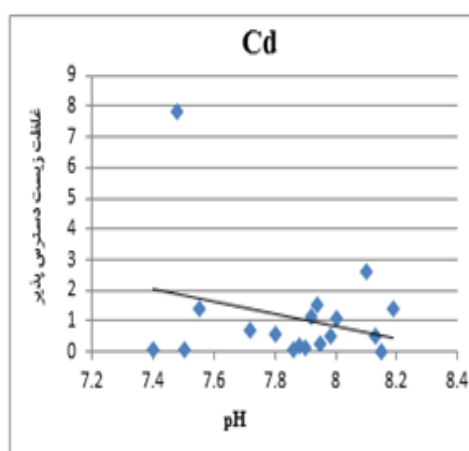
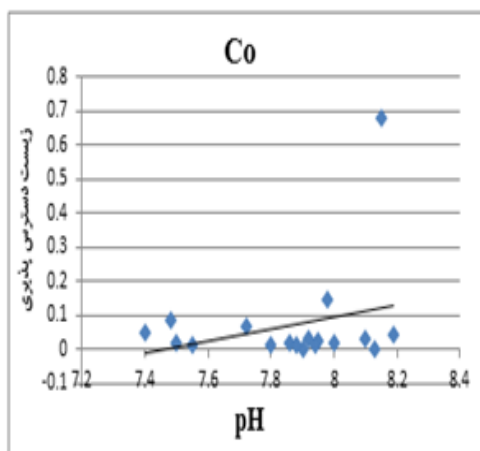
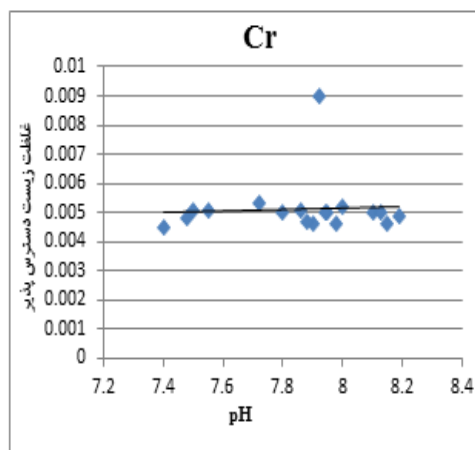
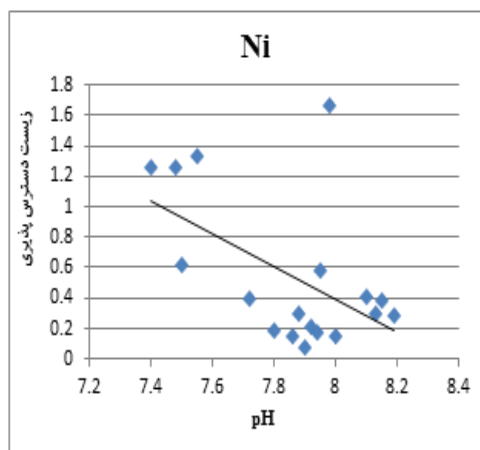




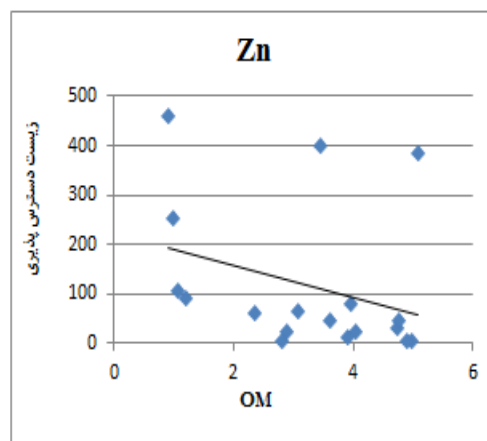
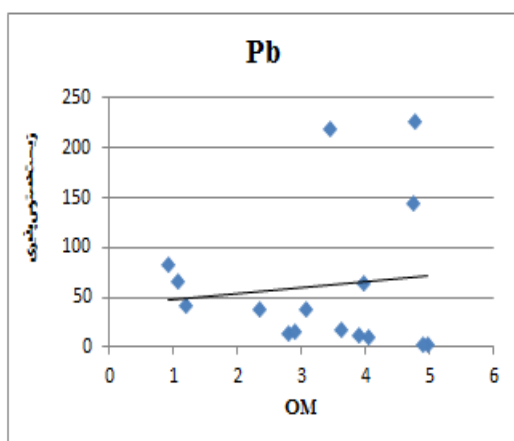


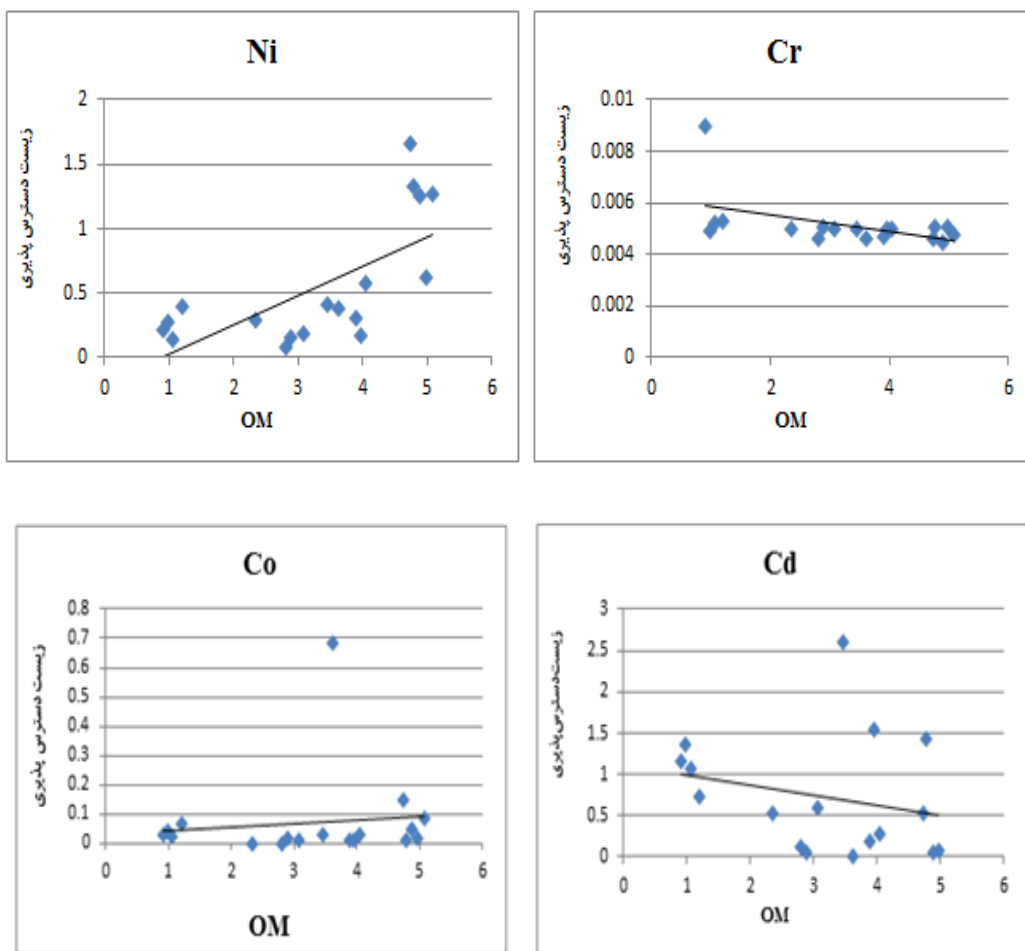
شکل ۴-۱۸: تأثیر درصد رس خاک بر میزان زیست‌دسترسی پذیر عناصر (مقادیر بر حسب میلی‌گرم بر کیلوگرم)



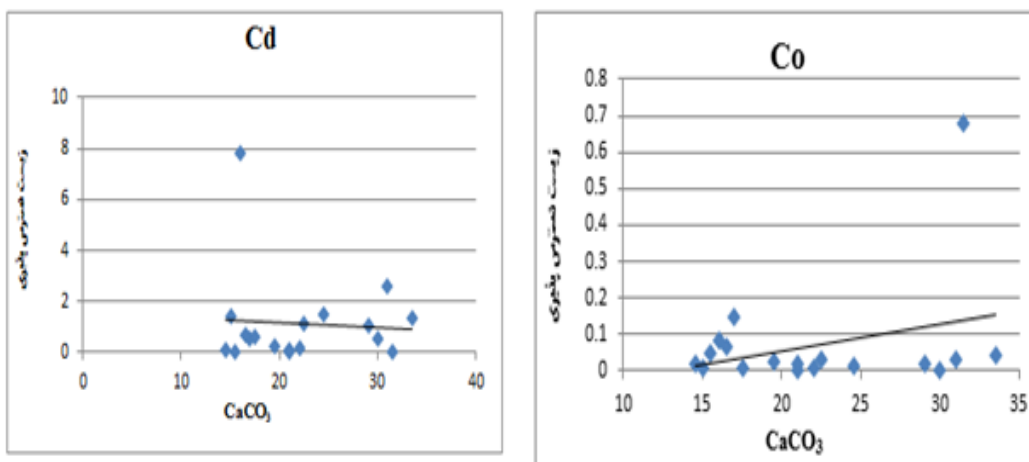


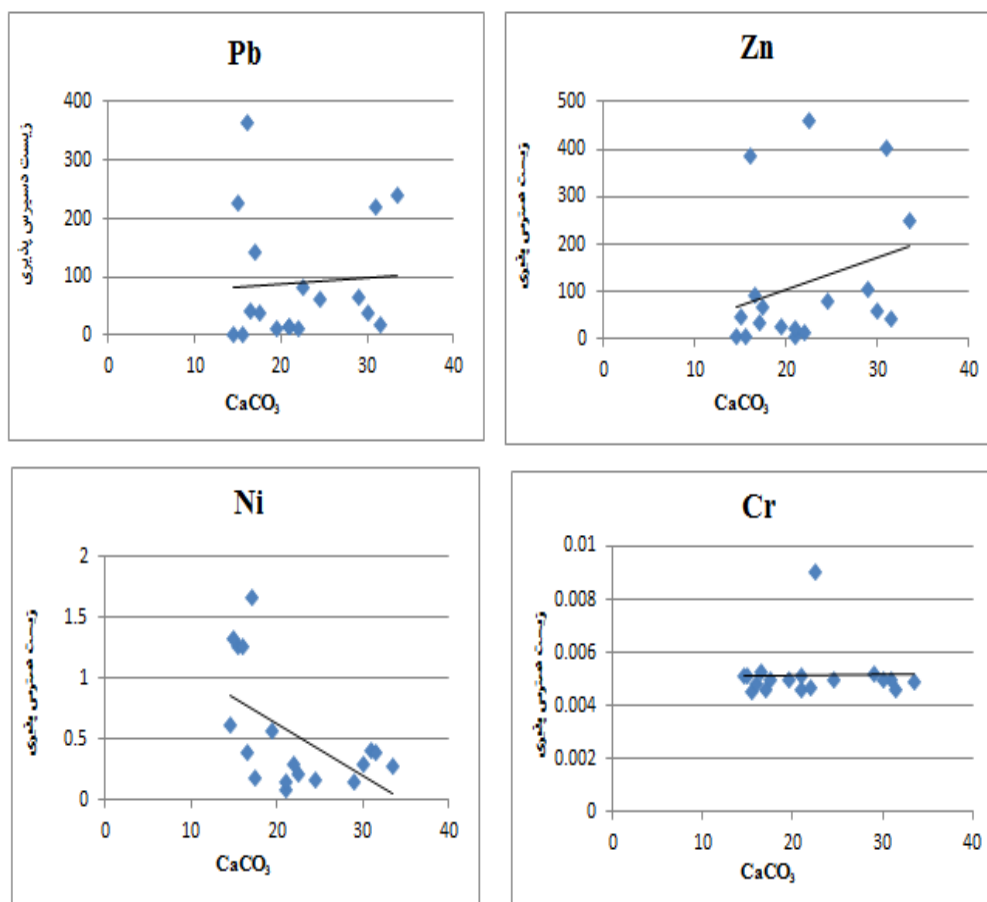
شکل ۴-۱۹: تأثیر pH خاک بر میزان زیست دسترس پذیری عناصر بالقوه سمّی (مقادیر بر حسب میلی گرم بر کیلوگرم)





شکل ۴-۲۰: تأثیر ماده آلی خاک بر میزان زیست دسترس پذیری عناصر (مقادیر بر حسب میلی گرم بر کیلوگرم)





شکل ۴-۲۱: تأثیر درصد کربنات کلسیم خاک بر میزان زیست‌دسترس پذیری عناصر بالقوه سمّی

(مقادیر بر حسب میلی‌گرم بر کیلوگرم)

## فصل پنجم

# نتیجه‌گیری و پیشنهادها

## ۵-۱- مقدمه

هدف اصلی این مطالعه ارزیابی غلظت کل و بررسی زیست‌دسترس‌پذیری عناصر بالقوه سمّی در خاک‌های پیرامون معدن سرب و روی انگوران و همچنین تأثیر پارامترهای فیزیکی- شیمیایی خاک بر زیست‌دسترس‌پذیری عناصر می‌باشد. در این فصل، مهم‌ترین نتایج به دست آمده به صورت خلاصه ارائه می‌شود و پیشنهادهایی برای مطالعات آینده در منطقه عنوان می‌گردد.

## ۵-۲- نتایج

۱- بررسی پارامترهای فیزیکوشیمیایی در نمونه‌های خاک نشان می‌دهد که بافت اکثر نمونه‌ها لومی- ماسه‌ای و لومی- رسی- ماسه‌ای است.

۲- خاک‌های منطقه حاوی مقادیر بالای کربنات کلسیم هستند که این امر به دلیل زمین‌شناسی منطقه و رخنمون توالی‌های کربناته در منطقه می‌باشد. همچنین pH نمونه‌ها در محدوده خنثی تا قلیایی قرار می‌گیرد که با توجه به درصد بالای کربنات در نمونه‌های خاک مورد مطالعه، قابل توجیه است، به عبارتی دیگر احتمالاً بالا بودن درصد کربنات در نمونه‌ها باعث بالا بودن pH در نمونه‌های خاک شده است.

۳- میزان ماده آلی در نمونه‌های خاک مورد مطالعه به ویژه نمونه‌های دور از محدوده معدن بالاست که احتمالاً به دلیل وجود پوشش گیاهی مرتعی و گونه‌های گیاهی بومی در منطقه است اما در نمونه‌های برداشت شده از محدوده معدن کاری درصد ماده آلی پایین است.

۴- به طور کلی درصد بالای کربنات کلسیم، pH خنثی تا قلیایی خاک، حضور ماده آلی و کانی‌های رسی در نمونه‌های مورد مطالعه، احتمالاً بر میزان جذب سطحی عناصر بالقوه سمّی تأثیر می‌گذارد و باعث افزایش قابلیت خاک منطقه در جذب آلاینده‌های فلزی می‌گردد.

۵- نتایج حاصل از آنالیز XRD نشان‌دهنده حضور کانی‌های کوارتز، آلبیت، کلینوکلر، کائولینیت، مسکوویت و کلسیت در نمونه‌های خاک می‌باشد. حضور کانی‌های فلدسپاتی در تمامی نمونه‌ها، می‌تواند نشان‌دهنده هوازدگی کم و نابالغ بودن خاک باشد. همچنین حضور کائولینیت در نمونه‌های خاک، موجب کاهش قابلیت خاک در جذب سطحی عناصر بالقوه سمّی می‌شود.

۶- بررسی غلظت کل عناصر اصلی و جزئی مورد مطالعه در نمونه‌های خاک برداشت شده نشان می‌دهد که بیشترین میزان غلظت کل در بین عناصر مورد مطالعه مربوط به عناصر آهن، آلومینیم، روی، سرب، منگنز، آرسنیک، کروم و نیکل می‌باشد.

۷- مطالعه آمار توصیفی داده‌های مربوط به غلظت کل عناصر در نمونه‌های خاک مورد مطالعه نیز بیانگر این است که عناصر Ag, As, Cd, Pb, Sb و Zn به دلیل اینکه توزیع آن‌ها از حالت نرمال پیروی نکرده و به سمت غلظت‌های بالا کشیده شده است و چولگی مثبت دارند، به احتمال زیاد از منابع انسان‌زاد (فعالیت‌های معدن‌کاری) منشأ گرفته‌اند و یا دارای آلودگی طبیعی می‌باشند. تعدادی از عناصر (مانند Al, V, Ni, Fe, Ce, Cu, Li, Yb) نیز با توجه به دارا بودن توزیع نزدیک به نرمال و ضریب تغییرات کمتر از ۱، احتمالاً دارای منشأ زمین‌زاد و طبیعی هستند.

۸- مقایسه میانگین غلظت کل عناصر بالقوه سمّی با استانداردهای جهانی CCME و USEPA نشان داد که غلظت عناصر سرب، روی، نیکل و آرسنیک بالاتر از حد استاندارد برای کاربری صنعتی، در هر دو استاندارد است.

۹- بر اساس مقادیر میانگین ضریب غنی‌شدگی، عناصر Fe, Al, Mo و V دارای ضریب غنی‌شدگی بین ۱ تا ۳، عناصر Cr, Cu, Mn و Li دارای ضریب غنی‌شدگی بین ۳ تا ۵، عناصر Co و Ni دارای ضریب غنی‌شدگی بین ۱۰ تا ۲۵، و عناصر Ag, As, Cd, Pb, Sb و Zn دارای ضریب غنی‌شدگی بالاتر از ۵۰

می‌باشند. بالاتر بودن مقادیر میانگین ضریب غنی‌شدگی عناصر Ag، As، Cd، Pb، Sb، Ni و Zn در خاک‌های منطقه از ۵۰، نشان‌دهنده تأثیر فعالیت انسان‌زاد (معدن‌کاری) بر ترکیب خاک می‌باشد. میانگین ضریب غنی‌شدگی عناصر Al، Fe، Mo، V، Cr، Cu، Mn و Li کمتر از ۵ است و بنابراین آنها احتمالاً دارای منشأ طبیعی هستند.

۱۰- بر مبنای مقادیر ضریب زمین‌انباشت، خاک‌های مورد مطالعه نسبت به عناصر Al، Cr، Cu، Fe، Mn، Mo، Li و V غیرآلوده و نسبت به عناصر Co، Sc و Ni بدون آلودگی و یا دارای آلودگی متوسط می‌باشد. میانگین ضرایب زمین‌انباشت نشانگر آلودگی متوسط تا شدید خاک نسبت به عنصر Ag و آلودگی شدید خاک‌ها نسبت به عناصر Sb و Zn می‌باشد. نمونه‌های خاک نسبت به عناصر Cd، Pb و As دارای آلودگی شدید تا بی‌نهایت هستند.

۱۱- با توجه به ضریب غنی‌شدگی و ضریب زمین‌انباشت، نمونه‌های برداشت شده از مجاور توده‌های باطله و منطقه با فعالیت‌های معدن‌کاری (مانند نمونه‌های شماره ۳، ۸، ۹، ۱۰) نسبت به عناصر As، Cd، Pb، Zn و Sb آلودگی شدید تا بی‌نهایت نشان می‌دهند و نمونه‌های برداشت شده از خاک‌های مراتع و مناطقی خارج از محدوده معدنی و فعالیت‌های معدن‌کاری نسبت به عناصر مورد بررسی بدون آلودگی و یا دارای آلودگی کم یا متوسط (مانند نمونه‌های شماره ۱، ۲، ۴ و ۱۶) هستند.

۱۲- به طور کلی و با استفاده از نتایج ضریب همبستگی و تحلیل مؤلفه اصلی، می‌توان گفت که احتمالاً عناصر آلومینیم، کبالت، کروم، مس، آهن، لیتیم، نیکل، اسکاندیم، وانادیم و ایتربیم به دلیل قرار گرفتن در یک گروه دارای رفتار ژئوشیمیایی و منشأ مشابه هستند. هم‌گروه بودن عناصر Ni، Cr، Co و Cu با عناصر زمین‌زادی چون Li، Fe، Al، Sc، V و Yb، منشأ زمین‌زاد و طبیعی این عناصر را نشان می‌دهد. همچنین عناصر نقره، آرسنیک، کادمیم، سرب، روی و آنتیموان نیز با یکدیگر همبستگی بالا و معناداری دارند و در



یک مؤلفه مشترک قرار می‌گیرند که بیانگر هم منشأ بودن (رخداد آن‌ها در ساختار سولفیدها و آلودگی محیط زیست به دلیل معدن‌کاری بخش‌های سولفاته در منطقه) این عناصر است. همچنین مشخص شد که عناصر کبالت، کروم و نیکل به دلیل تکرار در دو مؤلفه مشترک، علاوه بر منشأ زمین‌زاد دارای منشأ انسان‌زاد (فعالیت‌های معدن‌کاری) نیز می‌باشند.

۱۳- برای تعیین میزان زیست‌دسترس‌پذیری عناصر در خاک از روش استخراج تک‌مرحله‌ای استفاده شد و نتایج به دست آمده نشان می‌دهد که میانگین غلظت زیست‌دسترس‌پذیر عناصر بالقوه سمی بررسی شده به ترتیب زیر کاهش می‌یابد (بر حسب mg/kg):

$Zn (117/59) > Pb (89/04) > Cd (1/24) > Cu (0/87) > Ni (0/54) > Co (0/07) > Cr (0/005)$

۱۴- محاسبه درصد زیست‌دسترس‌پذیر عناصر بالقوه سمی نشان می‌دهد که بالاترین زیست‌دسترس‌پذیری مربوط به عنصر کادمیم و کمترین زیست‌دسترس‌پذیری مربوط به عنصر کروم است. این امر به دلیل بالا بودن غلظت کل عنصر کادمیم در خاک منطقه و همچنین تحرک ذاتاً بالای این عنصر است. گیاهان نیاز متابولیکی به کادمیم ندارند، با این حال دسترس‌پذیری نسبتاً آسان آن و غلظت بالای آن در خوراک و گیاهان، نگرانی و خطر سلامت جدی را به همراه دارد. کادمیم یکی از سمی‌ترین فلزات برای سلامت انسان‌ها محسوب می‌شود که به علت توانایی این عنصر در ایجاد اختلال در وظایف آنزیم‌های مختلف، تغییر شکل استخوان، اثرات سرطان‌زایی، افزایش فشار خون، آسیب به کلیه و کاهش عملکرد تولید مثل است (Kabata- Pendias, 2007). با توجه به این موارد، مدیریت زیست‌محیطی فعالیت معدنکاری و دورریزی باطله‌ها در منطقه انگوران ضروری است.

۱۵- نتایج حاصل از مقایسه غلظت کل و زیست‌دسترس‌پذیری عناصر نشان می‌دهد که بین غلظت کل و زیست‌دسترس‌پذیری عناصر بالقوه سمّی سرب، روی، نیکل، مس و کادمیم رابطه مستقیم وجود دارد، در حالی که غلظت کل عناصر کروم و کبالت رابطه معناداری با زیست‌دسترس‌پذیری آن‌ها نشان نمی‌دهد.

۱۶- بررسی رابطه بین غلظت زیست‌دسترس‌پذیر هر عنصر با مقادیر پارامترهای مختلف خاک (ماده آلی، درصد کربنات کلسیم، pH، درصد رس)، نشان می‌دهد که غلظت دسترس‌پذیر عناصر با پارامترهای pH، درصد کربنات کلسیم، درصد رس و ماده آلی رابطه منفی و عکس دارد. بدین معنی که با افزایش درصد کربنات کلسیم و pH و قلیایی شدن خاک، تثبیت عناصر افزایش یافته و در نتیجه از میزان تحرک و زیست‌دسترس‌پذیری آن‌ها کاسته می‌شود.

۱۷- عناصر بالقوه سمّی مختلف، در رابطه با پارامترهای مختلف فیزیکی- شیمیایی، رفتارهای متفاوتی از خود نشان می‌دهند. پارامترهای فیزیکی-شیمیایی خاک به ویژه pH خنثی تا قلیایی، به تنهایی تأثیر زیادی در کاهش زیست‌دسترس‌پذیری عناصری مانند سرب و روی نداشته است، که ناشی از غلظت کل بالای این عناصر است. درصد رس و ماده آلی خاک، فقط در شرایط pH خنثی تا قلیایی، می‌توانند باعث کاهش تحرک و زیست‌دسترس‌پذیری روی شوند.

۱۸- زیست‌دسترس‌پذیری عنصر نیکل با افزایش ماده آلی افزایش یافته است که به رفتار ژئوشیمیایی خاص این عنصر در حضور ماده آلی مربوط است.

۱۹- بین زیست‌دسترس‌پذیری عناصر کروم و کبالت و پارامترهای خاک رابطه معناداری مشاهده نمی‌شود که نشانگر منشأ عمدتاً طبیعی این دو عنصر است. زیست‌دسترس‌پذیری کروم تنها با افزایش مقدار ماده آلی کاهش یافته است.

۲۰- به طور کلی افزایش میزان کربنات کلسیم، ماده آلی و pH خاک باعث کاهش زیست‌دسترس‌پذیری سایر عناصر مورد مطالعه شده است.

۲۱- زیست‌دسترس‌پذیری عنصر کادمیم با افزایش pH، درصد کربنات کلسیم، ماده آلی و درصد رس خاک، کم شده است. کاهش زیست‌دسترس‌پذیری با افزایش میزان رس به دلیل ترکیب کانی‌شناسی خاک مورد مطالعه است. بنابراین بالاتر بودن زیست‌دسترس‌پذیری این عنصر در مقایسه با سایر عناصر را می‌توان به جذب سطحی آن بر روی اکسیدهای آهن آمورف نسبت داد.

### ۵-۳- پیشنهادها

به منظور تکمیل این پژوهش، انجام مطالعات زیر پیشنهاد می‌گردد:

۱- ارزیابی آلودگی عناصر بالقوه سمّی در محصولات زراعی کشت شده در اطراف محدوده معدن و همچنین بررسی ریسک سلامت ناشی از مصرف این محصولات بر انسان

۲- ارزیابی غلظت عناصر بالقوه سمّی در گیاهان بومی منطقه و تعیین میزان زیست‌دسترس‌پذیری عناصر برای گیاهان و شناسایی گیاهان فرا انباشتگر

۳- مطالعه ژئوشیمیایی و زیست‌محیطی توده‌های باطله در محدوده معدن و بررسی پتانسیل آن‌ها برای آلودگی خاک منطقه

۴- بررسی آلودگی منابع آب سطحی و زیرزمینی منطقه ناشی از فعالیت معدنکاری

۵- مطالعه گونه‌سازی عناصر بالقوه سمّی در خاک با استفاده از روشهای استخراج ترتیبی

۶- بررسی حضور فازهای جاذب عناصر بالقوه سمّی با استفاده از آنالیز SEM

## منابع فارسی

ابراهیمی م. ح.، آفتابی ع.، محمدی‌نیایی ر.، (۱۳۹۰)، "ویژگی‌های ساختی، بافتی؛ کانی‌شناسی و ژئوشیمیایی و الگوی تشکیل کانسار انگوران در مثلث کانسارهای نوع متصاعدی- رسوبی (Sedex)، سولفید توده‌ای (VMS) و دره می‌سی‌سی‌پی (MVT)"، مجله پترولوژی، سال اول، شماره سوم، صفحه ۱-۱۰.

آمار دفتر فنی مجتمع معدنی انگوران، (۱۳۹۶)

باباخانی ع.، قلمقاش ج.، (۱۳۸۰)، "نقشه ۱/۱۰۰۰۰۰ تخت سلیمان، سازمان زمین‌شناسی و اکتشافات معدنی".

شریعتی ش.، (۱۳۸۷)، "سنجش میزان آلاینده‌ها حاصل از فرسایش سازندها و معدن‌کاری در منطقه شیخ‌لر شمال غرب استان زنجان (انگوران)"، فصل‌نامه علمی پژوهشی زمین و منابع، سال اول، شماره اول، صفحه ۳۳-۴۶.

عرفانی‌منش م.، افیونی م.، (۱۳۸۸)، "آلودگی محیط زیست، آب، خاک و هوا"، چاپ ششم، انتشارات ارکان دانش.

عباس‌نژاد ا.، (۱۳۸۴)، "خاکشناسی برای زمین‌شناسان"، چاپ اول، انتشارات شهید باهنر، کرمان.

قشلاقی ا.، (۱۳۸۸)، پایان‌نامه دکترا: "اثرات زیست‌محیطی ناشی از معدن‌کاری و استحصال کانسنگ در منطقه معدنی انگوران"، دانشکده علوم زمین، دانشگاه شیراز.

گزارش اداره منابع طبیعی استان زنجان، (۱۳۸۹)

گزارش سالانه سازمان کل حفاظت محیط‌زیست استان زنجان، (۱۳۹۶)

گزارش سالانه سازمان هواشناسی ایران، (۱۳۹۶)

Al-Khashman, O.A., 2007. Study of water quality of springs in Petra region, Jordan: A three-year follow-up. *Water resources management*, 21(7), 1145-1163.

Álvarez-Valero, A.M., Sáez, R., Pérez-López, R., Delgado, J. and Nieto, J.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(2), 87-94.

Akkajit, P. and Tongcumpou, C., 2010. Fractionation of metals in cadmium contaminated soil: Relation and effect on bioavailable cadmium. *Geoderma*, 156(3-4), 126-132.

Alloway, B.J., 2013. Sources of heavy metals and metalloids in soils. In *Heavy metals in soils*. Springer, Dordrecht. 11-50.

Andrei, C. and ȚÂRCĂ, F., 2013. Evaluation of the Content of Lead, Cadmium, Mercury, Arsenic, Tin, Copper and Zinc during the Production Process Flow of Tomato Broth. *Bulletin UASVM Food Science and Technology*, 70(1), pp.58-59.

Alloway, B.J., 2013. Bioavailability of elements in soil. In *Essentials of medical geology*. Springer, Dordrecht. pp. 351-373.

Abubaker, A.B., Fadoul, A.A., Ragakhan, O.A., Badr, E.M. and EI-Damanhour, H.I., 2017. Assessment of Deterioration of Arable Soil in the Red Sea state-Sudan.

Burt, R., Wilson, M.A., Mays, M.D. and Lee, C.W., 2003. Major and trace elements of selected pedons in the USA. *Journal of Environmental Quality*, 32(6), 2109-2121.

Becerra-Castro, C., Kidd, P.S., Rodríguez-Garrido, B., Monterroso, C., Santos-Ucha, P. and Prieto-Fernández, Á., 2013. Phytoremediation of hexachlorocyclohexane (HCH)-contaminated soils using *Cytisus striatus* and bacterial inoculants in soils with distinct organic matter content. *Environmental pollution*, 178, 202-210.

Burrows, J.E., Peters, S.C. and Cravotta III, C.A., 2013. Geochemical variation in above and below drainage coal mine discharges (1975 TO 2012). In 2013 GSA Annual Meeting in Denver.

Burrows, J.E., Peters, S.C. and Cravotta, C.A., 2015. Temporal geochemical variations in above-and below-drainage coal mine discharge. *Applied Geochemistry*, 62, 84-95.

Chojnacka, K., Chojnacki, A., Gorecka, H. and Górecki, H., 2005. Bioavailability of heavy metals from polluted soils to plants. *Science of the Total Environment*, 337(1-3), pp.175-182.

Chopin, E.I.B., Alloway, B.J., 2007. Trace element partitioning and soil particle characterisation around mining and smelting areas at Tharsis, Ríotinto and Huelva, SW Spain. *Science of the Total Environment* 373, 488–500.

Del Río, M., Font, R., Almela, C., Vélez, D., Montoro, R. and Bailon, A.D.H., 2002. Heavy metals and arsenic uptake by wild vegetation in the Guadiamar river area after the toxic spill of the Aznalcóllar mine. *Journal of Biotechnology*, 98(1), 125-137.

Eby, G. N., 2004. *Principles of Environmental Geochemistry*, University of Massachusetts, Lovell, THOMSON, 511.

Förster, R., 1978. Evidence for an open seaway between northern and southern proto-Atlantic in Albian times. *Nature*, 272(5649), 158.

Fei, J.C., Min, X.B., Wang, Z.X., Pang, Z.H., Liang, Y.J. and Ke, Y., 2017. Health and ecological risk assessment of heavy metals pollution in an antimony mining region: a case study from South China. *Environmental Science and Pollution Research*, 24(35), 27573-27586.

Fan, Y., Zhu, T., Li, M., He, J. and Huang, R., 2017. Heavy metal contamination in soil and Brown Rice and human health risk assessment near three mining areas in Central China. *Journal of healthcare engineering*, 2017.

Guozhong, C., 2004, *Nanostructures and Nanomaterials: synthesis, properties and applications*. World scientific.

Guozhong C., Ying W., 2011, *Nanostructures and Nanomaterials: Synthesis, Properties, and Applications*, Edition, World Scientific Publishing Co.Pte.Ltd.

Guagliardi, I., Cicchella, D. and De Rosa, R., 2012. A geostatistical approach to assess concentration and spatial distribution of heavy metals in urban soils. *Water, Air, & Soil Pollution*, 223(9), 5983-5998.

Gu, Y.G., Wang, Z.H., Lu, S.H., Jiang, S.J., Mu, D.H. and Shu, Y.H., 2012. Multivariate statistical and GIS-based approach to identify source of anthropogenic impacts on metallic elements in sediments from the mid Guangdong coasts, China. *Environmental pollution*, 163, 248-255.

Herbauts, J., El Bayad, J. and Gruber, W., 1998. The impact of mechanized forestry techniques on the physical deterioration of soils. The case of acid silty soils in the Soignes forest (Belgium). *Revue Forestiere Francaise* .

Hassanzadeh, J., Stockli, D.F., Horton, B.K., Axen, G.J., Stockli, L.D., Grove, M., Schmitt, A.K. and Walker, J.D., 2008. U-Pb zircon geochronology of late Neoproterozoic–Early

Cambrian granitoids in Iran: Implications for paleogeography, magmatism, and exhumation history of Iranian basement. *Tectonophysics*, 451(1-4), 71-96.

Hanc, A., Tlustos, P., Szakova, J. and Habart, J., 2009. Changes in cadmium mobility during composting and after soil application. *Waste management*, 29(8), pp.2282-2288.

Hooda, P. ed., 2010. Trace elements in soils. John Wiley & Sons.

Hooda, P.S., 2010. Assessing bioavailability of soil trace elements. *Trace elements in soils*, 229-265.

Hoek, G., Krishnan, R.M., Beelen, R., Peters, A., Ostro, B., Brunekreef, B. and Kaufman, J.D., 2013. "Long-term air pollution exposure and cardio-respiratory mortality: a review." *Environmental Health*, 12(1), 43.

Han, Y., Boateng, A.A., Qi, P.X., Lima, I.M. and Chang, J., 2013. "Heavy metal and phenol adsorptive properties of biochars from pyrolyzed switchgrass and woody biomass in correlation with surface properties." *Journal of environmental management*, 118, 196-204.

Islam, S.R., Avazov, N., Dobre, O.A. and Kwak, K.S., 2017. "Power-domain non-orthogonal multiple access (NOMA) in 5G systems: Potentials and challenges." *IEEE Communications Surveys & Tutorials*, 19(2), 721-742.

Lottermoser, B.G., 2011. "Recycling, reuse and rehabilitation of mine wastes." *Elements*, 7(6), 405-410.

Li, Z., Ma, Z., van der Kuijp, T.J., Yuan, Z. and Huang, L., 2014. "A review of soil heavy metal pollution from mines in China: pollution and health risk assessment." *Science of the total environment*, 468, 843-853.

Liu, B., Ai, S., Zhang, W., Huang, D. and Zhang, Y., 2017. "Assessment of the bioavailability, bioaccessibility and transfer of heavy metals in the soil-grain-human systems near a mining and smelting area in NW China." *Science of the Total Environment*, 609, 822-829.

Lu, K., Yang, X., Gielen, G., Bolan, N., Ok, Y.S., Niazi, N.K., Xu, S., Yuan, G., Chen, X., Zhang, X. and Liu, D., 2017. "Effect of bamboo and rice straw biochars on the mobility and redistribution of heavy metals (Cd, Cu, Pb and Zn) in contaminated soil." *Journal of environmental management*, 186, 285-292.

Maanijou, M., 2002, "September. Proterozoic metallogeny of Iran." In international symposium on the metallogeny of Precambrian shields, Kiev (pp. 13-26).

Martínez-Cortizas, A., Nóvoa, J.C., Pontevedra, X., Taboada, T., García-Rodeja, E. and Chesworth, W., 2007. "Elemental composition of reference European volcanic soils." In *Soils of Volcanic Regions in Europe*. Springer, Berlin, Heidelberg. 289-306.

Murciego, A.M., Sánchez, A.G., González, M.R., Gil, E.P., Gordillo, C.T., Fernández, J.C. and Triguero, T.B., 2007. "Antimony distribution and mobility in topsoils and plants (*Cytisus striatus*, *Cistus ladanifer* and *Dittrichia viscosa*) from polluted Sb-mining areas in Extremadura (Spain)." *Environmental Pollution*, 145(1), 15-21.

Munksgaard, N.C. and Lottermoser, B.G., 2010. "Effects of Wood Bark and Fertilizer Amendment on Trace Element Mobility in Mine Soils, Broken Hill, Australia: Implications for Mined Land Reclamation All rights reserved. No part of this periodical may be reproduced or transmitted in any form or by any means, electronic or mechanical, including photocopying, recording, or any information storage and retrieval system, without permission in writing from the publisher." *Journal of environmental quality*, 39(6), 2054-2062.

Mohtadi, A., Ghaderian, S.M. and Schat, H., 2012. "Lead, zinc and cadmium accumulation from two metalliferous soils with contrasting calcium contents in heavy metal-hyperaccumulating and non-hyperaccumulating metallophytes: a comparative study." *Plant and soil*, 361(1-2), 109-118.

Meshkani, S.A., Mehrabi, B., Yaghubpur, A. and Sadeghi, M., 2013. "Recognition of the regional lineaments of Iran: Using geospatial data and their implications for exploration of metallic ore deposits." *Ore Geology Reviews*, 55, 48-63.

Meng, J., Tao, M., Wang, L., Liu, X. and Xu, J., 2018. "Changes in heavy metal bioavailability and speciation from a Pb-Zn mining soil amended with biochars from coprolysis of rice straw and swine manure." *Science of The Total Environment*, 633, 300-307.

Nannoni, F., Protano, G. and Riccobono, F., 2011. Fractionation and geochemical mobility of heavy elements in soils of a mining area in northern Kosovo. *Geoderma*, 161(1-2), 63-73.

Peña-Icart, M., Tagle, M.E.V., Alonso-Hernández, C., Hernández, J.R., Behar, M. and Alfonso, M.S.P., 2011. Comparative study of digestion methods EPA 3050B (HNO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-HCl) and ISO 11466.3 (aqua regia) for Cu, Ni and Pb contamination assessment in marine sediments. *Marine environmental research*, 72(1-2), 60-66.

Rauret, G., 1998. Extraction procedures for the determination of heavy metals in contaminated soil and sediment. *Talanta*, 46(3), 449-455.

Reeve, R. N., 2002. *Introduction to environmental analysis*. (Vol. 5) John Wiley & Sons.



Raaschou-Nielsen, O., Andersen, Z.J., Beelen, R., Samoli, E., Stafoggia, M., Weinmayr, G., Hoffmann, B., Fischer, P., Nieuwenhuijsen, M.J., Brunekreef, B. and Xun, W.W., 2013. Air pollution and lung cancer incidence in 17 European cohorts: prospective analyses from the European Study of Cohorts for Air Pollution Effects (ESCAPE). *The lancet oncology*, 14(9), 813-822.

Singh, A.K., 2005. *Advanced x-ray techniques in research and industry*. IOS Press.

Su, C., Qixing, Z., Lina, S., Tieheng, S. and Lei, C., 2007. Speciation of cadmium, lead in soils as affected by metal loading quantity and aging time. *Bulletin of environmental contamination and toxicology*, 79(2), 184-187.

Sakan, S., Đorđević, D., Dević, G., Relić, D., Anđelković, I. and Đuričić, J., 2011. A study of trace element contamination in river sediments in Serbia using microwave-assisted aqua regia digestion and multivariate statistical analysis. *Microchemical Journal*, 99(2), 492-502.

Trujillo-González, J.M., Torres-Mora, M.A., Keesstra, S., Brevik, E.C. and Jiménez-Ballesta, R., 2016. Heavy metal accumulation related to population density in road dust samples taken from urban sites under different land uses. *Science of the Total Environment*, 553, 636-642.

Tuzen, M., Sahiner, S. and Hazer, B., 2016. Solid phase extraction of lead, cadmium and zinc on biodegradable polyhydroxybutyrate diethanol amine (PHB-DEA) polymer and their determination in water and food samples. *Food chemistry*, 210, pp.115-120.

Van Hullebusch, E.D., Lens, P.N. and Tabak, H.H., 2005. "Developments in bioremediation of soils and sediments polluted with metals and radionuclides. 3. Influence of chemical speciation and bioavailability on contaminants immobilization/mobilization bio-processes." *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*, 4(3), 185-212.

Van Hullebusch, E.D., Peerbolte, A., Zandvoort, M.H. and Lens, P.N., 2005. "Sorption of cobalt and nickel on anaerobic granular sludges: isotherms and sequential extraction." *Chemosphere*, 58(4), 493-505.

Wan, D., Zhan, C., Yang, G., Liu, X. and Yang, J., 2016. "Preliminary assessment of health risks of potentially toxic elements in settled dust over Beijing urban area." *International journal of environmental research and public health*, 13(5), 491.

Yao, X., Chan, C.K., Fang, M., Cadle, S., Chan, T., Mulawa, P., He, K. and Ye, B., 2002. "The water-soluble ionic composition of PM<sub>2.5</sub> in Shanghai and Beijing, China." *Atmospheric Environment*, 36(26), 4223-4234.

Zhuang, P., McBride, M.B., Xia, H., Li, N. and Li, Z., 2009. "Health risk from heavy metals via consumption of food crops in the vicinity of Dabaoshan mine, South China." *Science of the total environment*, 407(5), 1551-1561.

Zhou, Y., Gao, B., Zimmerman, A.R., Chen, H., Zhang, M. and Cao, X., 2014. "Biochar-supported zerovalent iron for removal of various contaminants from aqueous solutions." *Bioresource technology*, *152*, 538-542.

## **ABSTRACT**

The purpose of this study was to evaluate the total and bioavailable concentrations of potential toxic elements in soil around the Anguran Pb-Zn mine. For this purpose, 18 topsoil (0-30 cm) samples were collected. The total concentrations of major and trace elements were measured using ICP-OES. The physico-chemical properties of the soil samples were determined using standard methods. In order to assess the bioavailability of potentially toxic elements, the soil samples were digested by single extraction method. Based on the results, the soil samples were sandy-loam and sandy-clay-loam. The average values of pH, organic matter, and carbonate contents in the soil samples were 7.8, 3.4%, 184.2  $\mu\text{s/cm}$  and 22.08%, respectively. The highest concentration of Pb, Zn, Cd, As, Cr and Ni were recorded in the mining area. On the basis of enrichment factor and geoaccumulation index values, the soils of the mining district are highly polluted with Pb, Zn, Cd, As, Cr and Ni. The single extraction analysis indicated that Cd is the most bioavailable elements in the studied soils. High intensity of soil contamination and high biodegradability of Cadmium element indicate the necessity of environmental management of mining activities in the area of Anguran lead and zinc mines.

**Keywords:** potentially toxic elements, Bioavailability, Geochemical Index, Angouan Lead and Zinc Mine



**Shahrood University of Technology**

**Faculty of Earth Sciences**

**M.Sc. Thesis in Environmental Geology**

**Assesing the Total and Bio-available Concentrations of Potentially Toxic  
Elements in Soils Around the Anguran Pb-Zn Mine.**

**By:**

**Parya Norouzi**

**Supervisor:**

**Dr. Giti Forghani Tehrani**

**Advisor:**

**Saeide Ghadimi**

**July 2018**

