

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشگاه صنعتی شاهرود

دانشکده علوم زمین

گروه آب شناسی و زمین شناسی زیست محیطی

## توزیع عناصر جزئی و گونه‌های شیمیایی آنها در خاک‌های اطراف معدن ایرانکوه، جنوب غرب اصفهان

دانشجو

مژده داودی فرد

استاد راهنما

دکتر گیتی فرقانی تهرانی

اساتید مشاور

دکتر حبیب اله قاسمی

دکتر هادی قربانی

پایان نامه جهت اخذ درجه کارشناسی ارشد

بهمن ماه ۱۳۹۱



دانشگاه صنعتی شاهرود

مدیریت تحصیلات تکمیلی

فرم شماره (۶)

بسمه تعالی

شماره : ۱۳۹۹

تاریخ : ۱۴۰۲/۰۳/۱۱

ویرایش :

### فرم صورتجلسه دفاع پایان نامه تحصیلی دوره کارشناسی ارشد

با تأییدات خداوند متعال و با استعانت از حضرت ولی عصر (عج) جلسه دفاع از پایان نامه کارشناسی ارشد خانم مؤده داودی فرد رشته زمین شناسی گرایش زیست محیطی تحت عنوان توزیع عناصر جزئی و گونه‌سازی شیمیایی آنها در خاک‌های اطراف معدن ایرانکوه، جنوب غرب اصفهان که در تاریخ ۳۰ بهمن ماه ۱۳۹۱ با حضور هیأت محترم داوران در دانشگاه صنعتی شاهرود برگزار گردید به شرح زیر است :

<input type="checkbox"/> مردود	<input type="checkbox"/> دفاع مجدد	<input checked="" type="checkbox"/> قبول (با درجه : عالی - امتیاز ۱۹/۲۵)
--------------------------------	------------------------------------	--

۲- بسیار خوب ( ۱۸ - ۱۸/۹۹ )

۱- عالی ( ۱۹ - ۲۰ )

۴- قابل قبول ( ۱۴ - ۱۵/۹۹ )

۳- خوب ( ۱۶ - ۱۷/۹۹ )

۵- نمره کمتر از ۱۴ غیر قابل قبول

امضاء	مرتبه علمی	نام و نام خانوادگی	عضو هیأت داوران
	استادیار	دکتر گیتی فرقانی	۱- استادراهنما
	دانشیار	دکتر حبیب اله قاسمی	۲- اساتید مشاور
	استادیار	دکتر هادی قربانی	
	استادیار	دکتر <del>فرزاد فروردی</del>	۳- نماینده شورای تحصیلات تکمیلی
	دانشیار	دکتر غلامحسین کرمی	۴- استاد ممتحن
	استادیار	دکتر شاهین شاهسونی	۵- استاد ممتحن

تأیید رئیس دانشکده :



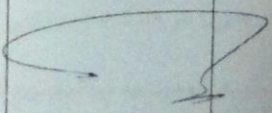
## دانشگاه صنعتی شاهرود

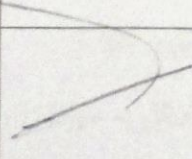
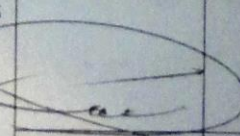
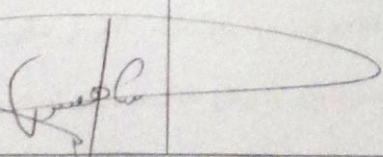
دانشکده : علوم

گروه : زمین

پایان نامه کارشناسی ارشد خانم مژده داودی فرد  
تحت عنوان: توزیع عناصر جزئی و گونه‌سازی شیمیایی آنها در خاک‌های اطراف معدن ایرانکوه،  
جنوب غرب اصفهان

در تاریخ ۱۳۹۱/۱۱/۳۰ توسط کمیته تخصصی زیر جهت اخذ مدرک کارشناسی ارشد  
مورد ارزیابی و با درجه .....  
مورد پذیرش قرار گرفت.

امضاء	اساتید مشاور	امضاء	اساتید راهنما
	نام و نام خانوادگی :		نام و نام خانوادگی :
	دکتر حبیب اله قاسمی		دکتر گیتی فرقانی
	دکتر هادی قربانی		
	نام و نام خانوادگی :		نام و نام خانوادگی :

امضاء	نماینده تحصیلات تکمیلی	امضاء	اساتید داور
	نام و نام خانوادگی :		نام و نام خانوادگی :
	دکتر غلامحسین کرمی		دکتر غلامحسین کرمی
	داور		نام و نام خانوادگی :
			دکتر شاهین شاهشونی

“مادر” واژه‌ایست سرشار از امید و عشق

واژه‌ای شیرین و مهربان که از زرفای جان برمی‌آید

تقدیم به مادرم،

لطیف‌ترین گل بوستان هستی

گاه روید غم باران مهربانی که به آرامی سیرابم کند

گاه پروید غم آغوشی گرم که بانده ام سازد

تقدیر و شکر

اینک که به لطف خدای متعال، تیه و تدوین این پایان نامه به انجام رسیده است بر خود وظیفه می دانم که از زحمات تمام کسانی که مراد این مسیر تاریدن به هدف برای نموده اند، شکر و قدردانی نمایم. در ابتدا از مادر مهربان و برادر و خواهر دلبورم کمال شکر را دارم و از خدای منان سلامت و توفیق روز افزون ایشان را مسئلت دارم.

از اساتید بزرگوارم سرکار خانم دکتر فرحانی، جناب آقای دکتر قاسمی و جناب آقای دکتر قربانی که صبورانه راهنمایی و مشاوره پیاپی نامم حاضر را بر عهده داشتند، از جناب آقایان دکتر شایسته و اساتید محترم دانشکده سرکار خانم دکتر دهرآزما، جناب آقایان دکتر حافظی، دکتر فردوست و به ویژه جناب آقایان دکتر کریمی و دکتر شقایق که در زمان انجام این پژوهش و در طی دوره تحصیلی از محضر ایشان استفاده نمودم، سپاسگزارم. از جناب دکتر محماری، جناب دکتر صادقیان، جناب مهندس اسماعیلی و کلیه بکاران در شکرست باما که نهایت بجااری و مساعدت را با این تحمیر داشته اند، کمال شکر را دارم.

بچنین از کارشناسان دلبور و زحماتش دانشکده آقایان مهندس میرباقری، مهندس خانعلیزاده و خانم مهندس فارسی، مهندس سعیدی و کلیه بکاران با دوستان به ویژه خانم هارتمی، خاکن، حلیلی، محمدی، اسیدی بان و آقایان درویش پور، نقره نیان، صلاح قدردانی می نمایم.

در نهایت از کلیه عزیزانی که به نوعی مشوق و همراه این پژوهش بوده اند تقدیر و شکر می نمایم.

## تعهد نامه

اینجناب مژده داودی فرد دانشجوی دوره کارشناسی ارشد رشته زمین شناسی زیست محیطی دانشکده علوم زمین دانشگاه صنعتی شاهرود نویسنده پایان نامه توزیع عناصر جزئی و گونه سازی شیمیایی آنها در خاک های اطراف معدن ایرانکوه، جنوب غرب اصفهان تحت راهنمایی دکتر گیتی فرقانی متعهد می شوم .

- تحقیقات در این پایان نامه توسط اینجناب انجام شده است و از صحت و اصالت برخوردار است .
- در استفاده از نتایج پژوهشهای محققان دیگر به مرجع مورد استفاده استناد شده است .
- مطالب مندرج در پایان نامه تاکنون توسط خود یا فرد دیگری برای دریافت هیچ نوع مدرک یا امتیازی در هیچ جا ارائه نشده است .
- کلیه حقوق معنوی این اثر متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می باشد و مقالات مستخرج با نام « دانشگاه صنعتی شاهرود » و یا « Shahrood University of Technology » به چاپ خواهد رسید .
- حقوق معنوی تمام افرادی که در به دست آمدن نتایج اصلی پایان نامه تأثیرگذار بوده اند در مقالات مستخرج از پایان نامه رعایت می گردد.

- در کلیه مراحل انجام این پایان نامه ، در مواردی که از موجود زنده ( یا بافتهای آنها ) استفاده شده است ضوابط و اصول اخلاقی رعایت شده است .
- در کلیه مراحل انجام این پایان نامه، در مواردی که به حوزه اطلاعات شخصی افراد دسترسی یافته یا استفاده شده است اصل رازداری ، ضوابط و اصول اخلاق انسانی رعایت شده است .

## تاریخ

### امضای دانشجو

#### مالکیت نتایج و حق نشر

- کلیه حقوق معنوی این اثر و محصولات آن (مقالات مستخرج ، کتاب ، برنامه های رایانه ای ، نرم افزار ها 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

معدن ایرانکوه یکی از بزرگترین ذخایر سرب و روی ایران است. این پژوهش با هدف ارزیابی غلظت و گونه‌سازی عناصر بالقوه سمی در باطله‌های فرآوری و خاک‌های اطراف معدن و به منظور ارزیابی اثر فعالیت معدنکاری بر آلودگی خاک صورت گرفته است. به این منظور، ۲۸ نمونه خاک سطحی و ۲ نمونه باطله فرآوری از محدوده سایت معدنی برداشت شد و ویژگی‌های فیزیکوشیمیایی نمونه‌ها (شامل pH، ماده آلی، ظرفیت تبادل کاتیونی، ماده آلی، درصد کربنات کلسیم و بافت)، غلظت کل، و گونه‌سازی عناصر با استفاده از روش‌های استاندارد تعیین گردید. داده‌های به دست آمده با استفاده از روش‌های آماری (ضرایب همبستگی، تحلیل خوشه‌ای، تحلیل مؤلفه اصلی، تحلیل واریانس) و ضرایب ژئوشیمیایی (ضریب غنی‌شدگی، ضریب زمین‌انباشت، ضریب تحرک، ضریب آلودگی انفرادی و ضریب آلودگی کلی) تجزیه و تحلیل شدند. نتایج به دست آمده نشان می‌دهد که نمونه‌های خاک سطحی پیرامون معدن نسبت به عناصر آرسنیک، باریوم، کادمیم، سرب، آنتیموان و روی آلوده هستند. غلظت

تمام عناصر (به جز مس) در خاک‌های معدنی بالاتر از غلظت آنها در خاک‌های کشاورزی است. بخش عمده نمونه‌ها نسبت به آلومینیم، تیتانیوم، زیرکنیم، اسکاندیم، آهن، منگنز، مس، کروم، کبالت و نیکل فاقد آلودگی هستند. نمونه‌های باطله فرآوری نسبت به تمام عناصر (به جز کروم، نیکل، کبالت، آلومینیم، زیرکنیم، اسکاندیم و تیتانیوم) آلوده‌اند و شدت آلودگی آنها نسبت به آرسنیک، کادمیم، آنتیموان، روی و سرب بالاست. نتایج حاصل از گونه‌سازی نشان می‌دهد که در خاک معدنی و خاک کشاورزی دور از سایت معدنی، آرسنیک، کادمیم، سرب و آهن به صورت تبادل پذیر حضور ندارند، در حالی که بخش تبادل‌پذیر این عناصر در خاک‌های کشاورزی تحت تأثیر باطله‌های فرآوری بالاست. از سوی دیگر، در خاک کشاورزی دور از سایت معدنی، بخشی از کروم، مس، روی، و نیکل به صورت تبادل پذیر یافت می‌شود و بخش متصل به ماده آلی این عناصر نیز در این نمونه بالاتر از سایر نمونه‌هاست، بنابراین فعالیت کشاورزی نیز در آلودگی کروم، مس، روی و نیکل خاک‌ها سهیم است. در خاک‌های مورد مطالعه، آهن و کروم عمدتاً در فاز باقی‌مانده حضور دارند و بنابراین منشأ آنها عمدتاً طبیعی است، در حالی که سایر عناصر به ویژه منگنز، کادمیم، سرب و روی عمدتاً با فازهای غیرباقی‌مانده همراهند، بنابراین این عناصر بیشتر از منابع انسان‌زاد حاصل شده‌اند و تحرک و زیست‌دسترس‌پذیری بسیار بالایی دارند.

واژه‌های کلیدی: ایرانکوه، عناصر سمی، باطله، خاک، گونه‌سازی



## لیست مقالات مستخرج از پایان نامه

- توزیع عناصر سرب، روی، آنتیموان، کادمیوم و آرسنیک در منطقه معدنی ایرانکوه  
سی‌امین گردهمایی علوم زمین، اسفند ۱۳۹۰، سازمان زمین شناسی و اکتشافات معدنی کشور

## - بررسی اثرات زیست محیطی باطله‌های معدنی

سی‌امین گردهمایی علوم زمین، اسفند ۱۳۹۰، سازمان زمین شناسی و اکتشافات معدنی کشور

## فهرست مطالب

۱- کلیات	
۱-۱- مقدمه و بیان مسئله	۲
۲-۱- موقعیت جغرافیایی منطقه مورد مطالعه	۳
۳-۱- موقعیت زمین‌شناسی منطقه و تیپ کانه‌زایی احتمالی	۳
۴-۱- کانی‌شناسی کانسار ایرانکوه	۶
۵-۱- عملیات استخراج و کانه‌آرایی ماده معدنی	۶
۶-۱- ضرورت انجام تحقیق	۹
۷-۱- اهداف تحقیق	۱۰
۸-۱- روش تحقیق	۱۲
۲- مروری بر مطالعات پیشین	

۱۴	..... ۱-۲- مقدمه
۱۴	..... ۲-۲- اثرات زیست محیطی معدنکاری
۱۵	..... ۳-۲- انواع باطله‌های حاصل از معدنکاری
۱۵	..... ۲-۳-۱- سنگ‌های باطله
۱۶	..... ۲-۳-۲- باطله‌های فرآوری و کانه‌آرایی
۱۷	..... ۴-۲- اثرات زیست محیطی باطله‌های معدنکاری
۱۸	..... ۵-۲- آلودگی باطله‌های معدنی به عناصر بالقوه سمی
۲۱	..... ۶-۲- آلودگی خاک به عناصر بالقوه سمی توسط باطله‌های معدنی
۲۴	..... ۷-۲- ژئوشیمی و گونه‌سازی عناصر بالقوه سمی در خاک
۲۶	..... ۸-۲- گونه‌سازی عناصر در خاک‌های متأثر از باطله‌های معدنی

### ۳- روش انجام تحقیق

۳۰	..... ۱-۳- مقدمه
۳۰	..... ۲-۳- نمونه برداری و آماده‌سازی نمونه‌ها
۳۳	..... ۳-۳- اندازه‌گیری ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی نمونه‌ها
۳۳	..... ۳-۳-۱- دانه بندی و بافت
۳۴	..... ۳-۳-۲- اسیدیته (pH)
۳۵	..... ۳-۳-۳- مقدار ماده آلی
۳۵	..... ۴-۳-۳- درصد کربنات کلسیم
۳۶	..... ۵-۳-۳- ظرفیت تبادل کاتیونی (CEC)
۳۷	..... ۴-۳- تعیین غلظت کل عناصر

۳۷	..... ۵-۳- بررسی گونه‌سازی عناصر با استفاده از روش استخراج ترتیبی
۳۹	..... ۶-۳- ارزیابی آلودگی نمونه‌های مورد مطالعه
۳۹	..... ۱-۶-۳- ضریب غنی شدگی
۴۱	..... ۲-۶-۳- ضریب زمین انباشت
۴۱	..... ۳-۶-۳- ضریب آلودگی منفرد
۴۲	..... ۴-۶-۳- ضریب تحرک
۴۲	..... ۷-۳- تحلیل آماری داده‌ها
۴۲	..... ۱-۷-۳- ضریب همبستگی
۴۳	..... ۲-۷-۳- تحلیل مؤلفه اصلی
۴۳	..... ۳-۷-۳- آنالیز خوشه‌ای
۴۴	..... ۴-۷-۳- تحلیل واریانس
<b>۴- ارزیابی آلودگی خاک‌ها به عناصر بالقوه سمی</b>	
۴۶	..... ۱-۴- مقدمه
۴۷	..... ۲-۴- ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی نمونه‌های خاک و باطله‌های فرآوری
۴۹	..... ۱-۲-۴- بافت
۵۰	..... ۲-۲-۴- اسیدیته (pH)
۵۱	..... ۳-۲-۴- مقدار ماده آلی
۵۲	..... ۴-۲-۴- مقدار کربنات کلسیم
۵۲	..... ۵-۲-۴- ظرفیت تبادل کاتیونی
۵۳	..... ۳-۴- ژئوشیمی عناصر در نمونه‌های خاک مورد مطالعه

۵۳	..... ۴-۳-۱- آمار توصیفی داده‌ها
۵۷	..... ۴-۳-۲- مقایسه میانگین غلظت عناصر در نمونه‌های خاک با استانداردهای محلی و جهانی
۶۰	..... ۴-۳-۳- بررسی غلظت عناصر در نمونه‌های خاک با کاربری‌های مختلف
۶۴	..... ۴-۴- ارزیابی کمی شدت آلودگی
۶۴	..... ۴-۴-۱- ضریب غنی شدگی
۶۸	..... ۴-۴-۲- ضریب زمین انباشت
۶۹	..... ۴-۴-۳- ارزیابی پتانسیل باطله‌های فرآوری در رهاسازی عناصر مورد مطالعه
۷۲	..... ۴-۴-۴- مقایسه آلودگی خاک‌های کشاورزی و معدنی و تأثیر باطله‌های فرآوری بر آلودگی خاک
۷۴	..... ۴-۵- تحلیل آماری
۷۴	..... ۴-۵-۱- تحلیل رگرسیون یا همبستگی
۷۶	..... ۴-۵-۲- تحلیل مؤلفه اصلی
۷۹	..... ۴-۵-۳- آنالیز خوشه‌ای
۸۱	..... ۴-۵-۴- تحلیل واریانس

#### ۵- گونه‌سازی شیمیایی عناصر بالقوه سمی

۸۳	..... ۵-۱- مقدمه
۸۳	..... ۵-۲- توزیع ژئوشیمیایی عناصر در نمونه‌های خاک و باطله
۸۷	..... ۵-۲-۱- گونه سازی آرسنیک (As)
۸۹	..... ۵-۲-۲- گونه‌سازی کادمیم (Cd)
۹۱	..... ۵-۲-۳- گونه سازی کروم (Cr)

۹۲	..... گونه سازی مس (Cu) ۴-۲-۵
۹۴	..... گونه سازی سرب (Pb) ۵-۲-۵
۹۵	..... گونه سازی روی (Zn) ۶-۲-۵
۹۷	..... گونه سازی نیکل (Ni) ۷-۲-۵
۹۹	..... گونه سازی آهن (Fe) ۸-۲-۵
۱۰۰	..... گونه سازی منگنز (Mn) ۹-۲-۵
۱۰۱	..... گونه سازی آنتیموان (Sb) ۱۰-۲-۵
۱۰۲	..... ۳-۵ ارزیابی تحرک و زیست‌دسترس‌پذیری عناصر در نمونه‌های خاک و باطله فرآوری
۱۰۲	..... ۱-۳-۵ ضریب تحرک عناصر
۱۰۴	..... ۲-۳-۵ ضریب آلودگی انفرادی و کلی عناصر در نمونه های مورد مطالعه
۱۰۵	..... ۳-۳-۵ کد ارزیابی خطر
۱۰۷	..... ۴-۳-۵ تعیین منشأ احتمالی عناصر با استفاده از نتایج استخراج ترتیبی

#### ۶- نتیجه گیری و پیشنهادها

۱۰۹	..... ۱-۶ مقدمه
۱۰۹	..... ۲-۶ نتایج
۱۱۴	..... ۳-۶ پیشنهادهایی برای مطالعات بعدی

۱۲۶	..... منابع
-----	-------------



## فهرست شکل‌ها

- شکل ۱-۱- موقعیت مکانی محدوده مورد مطالعه و راه‌های دسترسی به محدوده معدنی ایرانکوه ..... ۴
- شکل ۲-۱- نقشه زمین شناسی و ستون سنگ شناسی منطقه مورد مطالعه ..... ۵
- شکل ۳-۱- سلول‌های فلوتاسیون در کارخانه فرآوری کانسار ایرانکوه ..... ۸
- شکل ۴-۱- سدهای باطله قدیمی (الف) و سدهای باطله در حال فعالیت (ب) کانسار ایرانکوه ..... ۹
- شکل ۵-۱- مجاورت دپوی باطله کانسار با روستای آب نیل (الف) و زمین‌های کشاورزی اطراف (ب) ..... ۱۰
- شکل ۶-۱- وضعیت منطقه ایرانکوه از لحاظ معدنکاری و محدوده انتخابی جهت مطالعه ..... ۱۱
- شکل ۱-۲- فرآیند تشکیل نرمه یا Tailings در مراحل فرآوری ماده معدنی ..... ۱۶
- شکل ۱-۳- موقعیت مکانی ایستگاه‌های نمونه‌برداری ..... ۳۱
- شکل ۱-۴- نمودارهای ستونی توزیع عناصر در نمونه‌های مورد مطالعه ..... ۵۵
- شکل ۲-۴- مقایسه غلظت عناصر در نمونه خاک عمقی با میانگین غلظت عناصر در نمونه خاک‌های مورد مطالعه ..... ۵۸
- شکل ۳-۴- مقایسه میانگین غلظت عناصر در نمونه‌ها با ترکیب خاک میانگین ..... ۵۹
- شکل ۴-۴- مقایسه میانگین غلظت عناصر در نمونه‌ها با ترکیب پوسته میانگین ..... ۶۰

- شکل ۴-۵- مقایسه میانگین غلظت عناصر در نمونه‌ها با ترکیب شیل میانگین ..... ۶۰
- شکل ۴-۶- مقایسه ترکیب عنصری نمونه های خاک معدنی، کشاورزی، و خاک میانگین ..... ۶۱
- شکل ۴-۷- میانگین ضرایب غنی شدگی عناصر مورد مطالعه در نمونه های خاک ..... ۶۷
- شکل ۴-۸- درصد نمونه‌های خاک مورد مطالعه در رده بندی ساترلند ..... ۶۷
- شکل ۴-۹- نمودار جعبه‌ای مقادیر محاسبه شده ضریب زمین انباشت ..... ۶۸
- شکل ۴-۱۰- درصد نمونه‌های خاک در رده بندی مولر (۱۹۹۷) ..... ۶۹
- شکل ۴-۱۱- مقایسه دو نمونه باطله فرآوری قدیمی (خشک) و باطله فرآوری جدید (تر) با پوسته میانگین .. ۷۰
- شکل ۴-۱۲- ضرایب غنی شدگی در باطله‌های فرآوری بر مبنای ترکیب پوسته میانگین ..... ۷۱
- شکل ۴-۱۳- ضرایب غنی شدگی بر مبنای ترکیب پوسته میانگین ..... ۷۲
- شکل ۴-۱۵- نمودار سه بعدی از بارگذاری عناصر مورد مطالعه ..... ۷۷
- شکل ۴-۱۵- نمودار شاخه درختی نمونه‌های خاک و باطله مورد مطالعه ..... ۸۰
- شکل ۵-۱- گونه سازی عنصر آرسنیک در نمونه‌های خاک و باطله مورد مطالعه ..... ۸۷
- شکل ۵-۲- گونه سازی عنصر کادمیم در نمونه‌های خاک و باطله مورد مطالعه ..... ۸۹
- شکل ۵-۳- گونه سازی عنصر کروم در نمونه‌های خاک و باطله مورد مطالعه ..... ۹۱
- شکل ۵-۴- گونه سازی عنصر مس در نمونه‌های خاک و باطله مورد مطالعه ..... ۹۳
- شکل ۵-۵- گونه سازی عنصر سرب در نمونه‌های خاک و باطله مورد مطالعه ..... ۹۴
- شکل ۵-۶- گونه سازی عنصر روی در نمونه‌های مورد مطالعه ..... ۹۶
- شکل ۵-۷- گونه سازی عنصر نیکل در نمونه‌های مورد مطالعه ..... ۹۷
- شکل ۵-۸- گونه سازی عنصر آهن در نمونه‌های مورد مطالعه ..... ۹۹
- شکل ۵-۹- گونه سازی عنصر منگنز در نمونه‌های مورد مطالعه ..... ۱۰۰
- شکل ۵-۱۰- گونه سازی عنصر آنتیموان در باطله‌های فرآوری ..... ۱۰۲
- شکل ۵-۱۱- ضریب تحرک عناصر مورد مطالعه در نمونه های خاک کشاورزی ..... ۱۰۳
- شکل ۵-۱۲- ضریب تحرک عناصر مورد مطالعه در نمونه خاک معدنی ..... ۱۰۳
- شکل ۵-۱۳- ضریب تحرک عناصر مورد مطالعه در نمونه های باطله فرآوری ..... ۱۰۴

شکل ۵-۱۴- درصد همراهی عناصر مورد مطالعه در نمونه‌های خاک مورد مطالعه با مجموع فازهای غیر  
باقی‌مانده و باقی‌مانده .....  
۱۰۷

### فهرست جدول‌ها

۳۲	جدول ۳-۱- موقعیت جغرافیایی نمونه‌های خاک .....
۳۸	جدول ۳-۲- روش استخراج ترتیبی اصلاح شده تسیر و همکاران .....
۴۰	جدول ۳-۳- رده بندی مقادیر ضریب غنی شدگی .....
۴۱	جدول ۳-۴- مقادیر شاخص زمین انباشت در رده بندی مولر .....
۴۸	جدول ۴-۱- تعیین بافت نمونه‌های مورد مطالعه بر اساس طبقه‌بندی USDA .....
۴۹	جدول ۴-۲- pH نمونه‌های برداشت شده در منطقه مورد مطالعه .....
۵۰	جدول ۴-۳- مقادیر ماده آلی در نمونه‌های مورد مطالعه .....
۵۱	جدول ۴-۴- درصد کربنات کلسیم در نمونه‌های خاک منطقه مورد مطالعه .....
۵۲	جدول ۴-۵- ظرفیت تبادل کاتیونی در نمونه‌های خاک منطقه مورد مطالعه .....
۵۴	جدول ۴-۶- آمار توصیفی غلظت عناصر در نمونه‌های خاک مورد مطالعه .....
۶۲	جدول ۴-۷- مقادیر غلظت کل عناصر در نمونه‌های مورد مطالعه .....
۶۶	جدول ۴-۸- آمار توصیفی ضرایب غنی شدگی در نمونه‌های خاک .....
۷۱	جدول ۴-۹- ضرایب غنی شدگی در باطله‌های فرآوری .....

- جدول ۴-۱۰- ضرایب همبستگی پیرسون عناصر مورد مطالعه ..... ۷۵
- جدول ۴-۱۱- تحلیل مؤلفه اصلی عناصر مورد مطالعه ..... ۷۸
- جدول ۴-۱۲- فاکتورهای استخراج شده از داده‌های اصلی ..... ۷۸
- جدول ۴-۱۳- نتایج تحلیل واریانس بین خاک‌های کشاورزی و خاک‌های معدنی ..... ۸۱
- جدول ۵-۱- ویژگی‌های فیزیکوشیمیایی نمونه‌های مورد استفاده برای آنالیز استخراج ترتیبی ..... ۸۴
- جدول ۵-۲- مقایسه غلظت عناصر استخراج شده با استفاده از ..... ۸۵
- جدول ۵-۳- ضرایب آلودگی انفرادی و کلی نمونه‌های مورد مطالعه ..... ۱۰۵
- جدول ۵-۴- کد ارزیابی خطر نمونه‌های مورد مطالعه ..... ۱۰۶

## فصل اول

### کلیات

## ۱-۱- مقدمه و بیان مسئله

اثرات زیانبار فعالیت‌های معدنکاری بر محیط زیست از چند دهه پیش مورد تأیید قرار گرفته است. به طور کلی معدنکاری شامل سه مرحله استخراج<sup>۱</sup>، فرآوری یا پرعیار سازی<sup>۲</sup> ماده معدنی و ذوب<sup>۳</sup> می‌باشد. هر سه فعالیت اصلی یاد شده، تولید باطله می‌کنند. باطله‌ها در زمان بهره‌برداری از معدن، غیر مطلوب و فاقد ارزش اقتصادی هستند و ممکن است در آینده با پیشرفت تکنولوژی، خود به منابع معدنی جدید تبدیل شوند (Lottermoser, 2011). معمولاً در طی سال‌های بهره‌برداری از معدن، به تدریج کیفیت کانسنگ در اثر استخراج ذخایر پرعیارتر کاهش یافته و در نتیجه میزان باطله‌های تولید شده مرتباً افزایش می‌یابد.

معدنکاری کانسارهای سولفیدی معمولاً به تولید مقادیر زیادی باطله شامل سنگ‌های باطله<sup>۴</sup> و نیز مواد باطله حاصل از فرآوری کانسنگ<sup>۵</sup> منجر می‌شود. سنگ‌های باطله، در مرحله استخراج تولید می‌شوند. مواد باطله حاصل از فرآوری کانسنگ، محصول فرآیندهای خردایش، آسیا کردن، و به کارگیری روش‌هایی مانند فرآیند فلوتاسیون<sup>۶</sup> یا شناورسازی هستند. در سایت‌های معدنکاری سولفیدهای فلزی، باطله‌ها، که معمولاً در مکانی در محدوده معدن انباشته می‌شوند، از مهم‌ترین منابع آلودگی محیط زیست به شمار می‌آیند زیرا اغلب دارای غلظت‌های بالایی از عناصر بالقوه سمی هستند. به ویژه باطله‌های فرآوری، پتانسیل بالایی برای آلودگی محیط زیست دارند (Favas et al., 2011). در مناطق معدنکاری فلزی، آلودگی منابع آب، خاک و گیاهان مجاور این باطله‌ها به عناصر بالقوه سمی (PTEs)<sup>۷</sup> بسیار شایع است (Ferreira da Silva et al., 2004; Boularbah et al., 2006). از آنجا که خاک نقش حیاتی در زندگی بشر به ویژه از جنبه تولید

---

Excavation (1)

Ore processing (2)

Smelting (3)

Waste rocks (4)

Tailings (5)

Flotation (6)

Potentially Toxic Elements (7)



محصولات غذایی دارد، بنابراین پایش و ارزیابی آلودگی خاک و حفاظت از آن در برابر آلودگی‌های حاصل از فعالیت‌های انسان به ویژه فعالیت معدنکاری اهمیت زیادی دارد.

معدن ایرانکوه واقع در جنوب غرب اصفهان، از بزرگ‌ترین معادن سرب و روی کشور است. بهره‌برداری این کنسار از چهل و پنج سال پیش آغاز شده است. این معدن دارای کارخانه فرآوری فعالی است که در آن کانسنگ‌های سرب و روی توسط روش شیمیایی فلوتاسیون تغلیظ می‌شوند. باطله‌های حاصل از بهره‌برداری و فرآوری کانسنگ در محدوده سایت معدنی دورریزی می‌شوند. با توجه به وسعت فعالیت کشاورزی در این منطقه و نزدیکی بلافصل باطله‌های معدنی با زمین‌های کشاورزی، انجام پژوهشی در رابطه با ارزیابی پتانسیل آلاینده‌گی توده باطله فرآوری، آلودگی خاک اطراف معدن به عناصر بالقوه سمی و بررسی تحرک و زیست‌دسترس‌پذیری این عناصر ضروری به نظر می‌رسد.

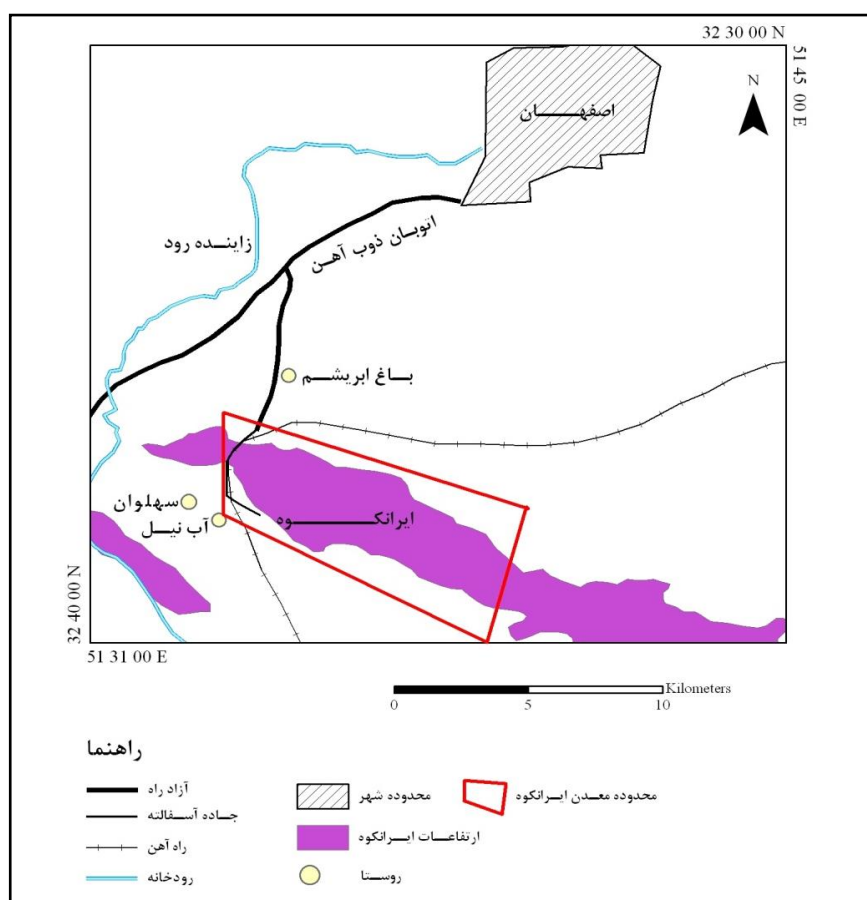
## ۲-۱- موقعیت جغرافیایی منطقه مورد مطالعه

معدن سرب و روی ایرانکوه در امتداد رشته کوه ایرانکوه در فاصله ۱۵ کیلومتری جنوب غربی اصفهان قرار دارد. راه دسترسی به محدوده، از طریق اتوبان ذوب آهن و ورود به شهر ابریشم و سپس گذر از گردنه آب نیل است (شکل ۱-۱).

## ۳-۱- موقعیت زمین‌شناسی منطقه و تیپ کانه‌زایی احتمالی

ناحیه مورد مطالعه از نظر زمین‌شناسی در زون ساختاری سنندج - سیرجان و در حاشیه غربی زون ایران مرکزی قرار گرفته و از کنسارهای سرب و روی در محور اصفهان - ملایر می‌باشد. نقشه زمین‌شناسی منطقه مورد مطالعه در شکل ۱-۲ آورده شده است. قدیمی‌ترین سنگ‌های این منطقه، شیل‌های ورقه‌ای سبز-قهوه‌ای تا خاکستری تیره، حاوی لایه‌ای متناوب غنی از رس و غنی از کوارتز و متعلق به ژوراسیک زیرین می‌باشند. این شیل‌ها متشکل از ایلیت، آلبیت و کوارتز بوده و در آنها

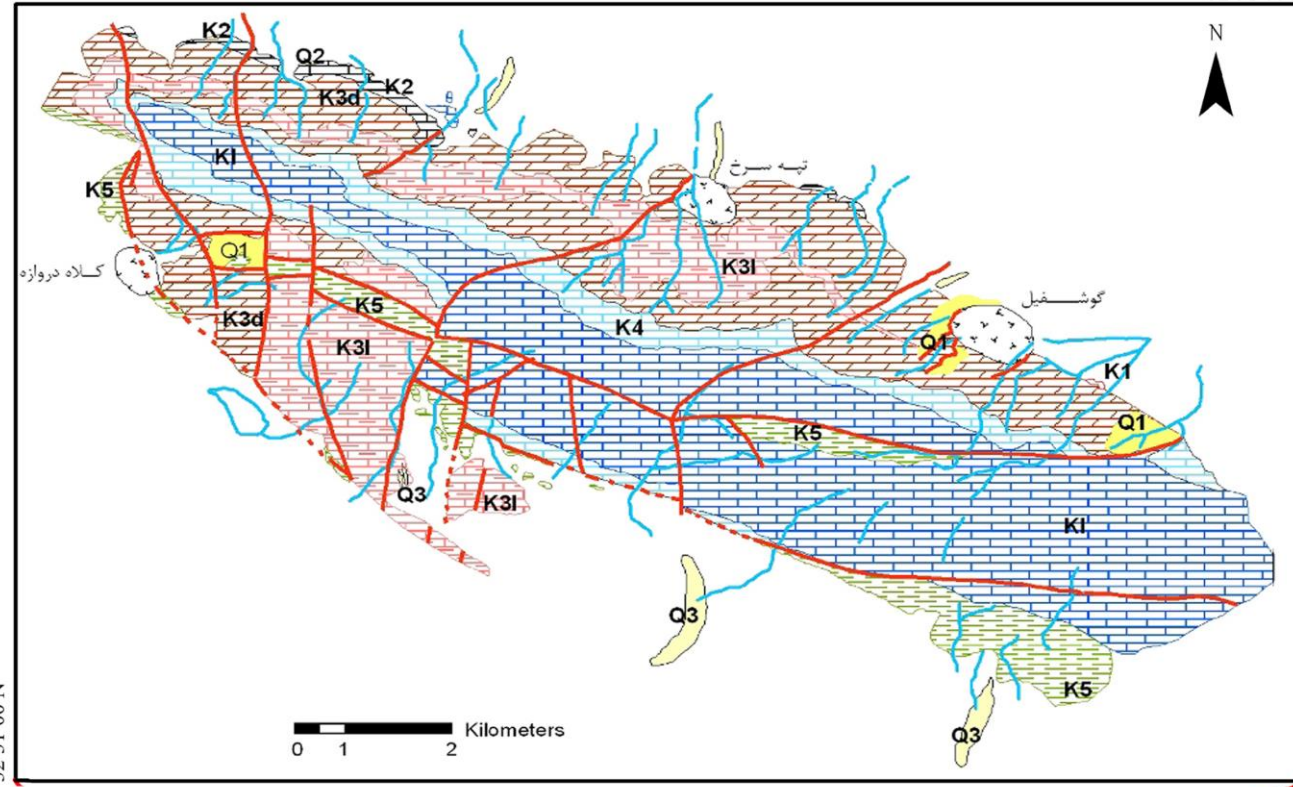
باریتهای شکافه پرکن یافت می‌شود. سنگ‌های کربناتی کرتاسه به صورت دگرشیب بر روی سنگ‌های ژوراسیک زیرین قرار گرفته‌اند. ضخامت این سنگ‌ها در حدود ۸۰۰ متر می‌باشد و عموماً از آهک و دولومیت همراه با مقدار کمی شیل و مارن تشکیل شده‌اند. کانه‌زایی در کانسار ایرانکوه از نوع چینه‌کران است و در توالی چین خورده کربناتی کرتاسه پایینی رخ داده است. راستاد و همکاران (Rastad et al., 1986) کانه‌زایی کانسار ایرانکوه را مرتبط با فرآیندهای رسوبگذاری و دیاژنز معرفی کرده‌اند. غضبان و همکاران (۱۳۷۳) مدل کانه‌زایی تیپ می‌سی‌سی‌پی (MVT) را پیشنهاد داده‌اند، به این ترتیب که کانه‌زایی توسط حرکت شوراب‌ها در اثر فعالیت کوهزایی اواخر کرتاسه و ورود این شوراب‌ها به درون زون اتساعی گسلی و آمیختگی آنها با سیال‌های غنی از سولفات با منشأ دریایی رخ داده است.



شکل ۱-۱- موقعیت مکانی محدوده مورد مطالعه و راه‌های دسترسی به محدوده معدنی ایرانکوه (برگرفته از نقشه زمین‌شناسی ۱:۲۵۰۰۰۰ اصفهان)

32 31 00 N

51 33 00 E



32 31 00 N

51 40 00 E

راهنما  
سنگ شناسی

محدوده معدن		
Quaternary	Q3 دشت سیلابی و رسوبات رودخانه‌ای عهد حاضر	
	Q2 مخروط افکنه‌های جوان	
	Q1 تالوس	
Cretaceous	Aptian	K5 شیل سبز تا خاکستری با میان لایه‌های آهکی
	Barremian	K1 آهک ضخیم لایه با لایه‌های دولومیتی
		K4 آهک خاکستری حاوی فسیل اوریتولینا با لایه بندی خوب تا توده‌ای
		K3i آهک متوسط تا ضخیم لایه به رنگ خاکستری حاوی فسیل رودبست
		K3d دولومیت قهوه‌ای و خاکستری متوسط تا ضخیم لایه دارای نماده معدنی
	K2 آهک‌های زرد و خاکستری متوسط تا نازک لایه حاوی فسیل اوریتولینا	
	K1 کنگلومرای قاعده و دولومیت ماسه‌ای به رنگ صورتی یا قرمز	
سایر علائم		
	آبراهه	
	گسل	



شکل ۱-۲- نقشه زمین شناسی منطقه مورد مطالعه (برگرفته از نقشه زمین شناسی ۱:۲۵۰۰۰ منطقه (اسمعیلی، ۱۳۹۰))

#### ۱-۴- کانی شناسی کانسار ایرانکوه

کانه‌ها و کانی‌های اصلی تشکیل دهنده کانسنگ در معدن ایرانکوه شامل اسفالریت ( $ZnS$ )، گالن ( $PbS$ )، پیریت و مارکازیت ( $FeS_2$ )، کالکوپیریت ( $FeCuS_2$ )، سروزیت ( $PbCO_3$ )، همی‌مورفیت ( $Zn_4(Si_2O_7)(OH)_2 \cdot H_2O$ )، اسمیت‌زونیت ( $ZnCO_3$ )، زینکیت ( $ZnO$ )، مالاکیت ( $Cu_2CO_3(OH)_2$ )، هماتیت ( $Fe_2O_3$ )، لیمونیت و گوتیت ( $Fe_2O_3 \cdot H_2O$ )، باریت ( $BaSO_4$ )، ژیپس ( $CaSO_4$ )، دولومیت ( $CaMg(CO_3)$ )، و کوارتز ( $SiO_2$ ) هستند. به این ترتیب عناصری که جزء اصلی تشکیل دهنده کانی‌ها هستند یا به دلیل جایگزینی ایزومورفی در کانی‌های مختلف جای دارند شامل Zn, Pb, Ag, Ba, Cd, As, Sb, Cu, Co, Ni, Sr, Mn, Cr, V می‌باشد (Guilbert and Park, 1986). برای مثال احتمال حضور کادمیم در اسفالریت، نقره و آنتیموان در گالن، و آرسنیک در پیریت و مارکازیت بالاست.

#### ۱-۵- عملیات استخراج و کانه‌آرایی ماده معدنی

ماده معدنی در کانسار ایرانکوه از سه گودال روباز اصلی (گوشفیل و تپه سرخ در شمال کانسار و کلاه دروازه در جنوب کانسار) استخراج می‌شود. ماده معدنی استخراج شده معمولاً با مقدار زیادی باطله همراه است و نمی‌توان آن را مستقیماً در صنعت متالورژی به کار برد. به این ترتیب باید ناخالصی‌های ماده معدنی را از آن جدا کرد و ماده تغلیظ شده (کنستانتره) را به دست آورد که این فرآیند، طی مراحل کانه‌آرایی انجام می‌شود. هدف نهایی از عملیات کانه‌آرایی، جدا کردن کانی‌های باطله از کانه‌ها است و بسته به مشخصات کانسنگ، عملیات جدا سازی به روش‌های مختلف انجام می‌گیرد. در فرآیند کانه‌آرایی، ابتدا ماده معدنی توسط سنگ شکن‌های فکی و مخروطی خرد<sup>۸</sup> می‌شود و سپس توسط آسیاهای گلوله‌ای (هیدروسیکلون) و میله‌ای، پودر<sup>۹</sup> می‌شود و ابعاد آن به حد مقادیر میکرونی (کمتر

---

Crushing<sup>(۸)</sup>  
Grinding<sup>(۹)</sup>

از ۲۰۰ مش یا ۷۵ میکرون) می‌رسد. کانسنگ پودر شده با این ابعاد، توسط روش شیمیایی فلوتاسیون به محصول آراسته (کنسانتره) تبدیل می‌شود. فلوتاسیون یکی از مهم‌ترین روش‌های شیمیایی جدا سازی ماده معدنی و باطله است. اساس کار فلوتاسیون شناور شدن مخلوط ریز دانه کانه و باطله روی محلول، در اثر ترکیب شدن با مواد شیمیایی و جذب آنها به وسیله حباب‌های هوا می‌باشد. مواد شیمیایی افزوده شده در فلوتاسیون شامل موارد زیر است:

۱- تنظیم کننده‌ها: این مواد درجه اسیدی یا بازی بودن محیط را مشخص کرده و pH محیط را ثابت نگاه می‌دارند. در کارخانه ایرانکوه برای تنظیم pH از آهک استفاده می‌شود.

۲- رسوب دهنده‌ها: با استفاده از رسوب دهنده‌ها می‌توان مخلوطی از کانی‌های مختلف را در چند مرحله شناور (فلوته) کرد. سیانید سدیم، سولفور سدیم، سولفات مس و سولفات روی از ترکیبات مورد استفاده در کارخانه فرآوری کانسار ایرانکوه هستند.

۳- کف‌سازها: کف‌سازها سبب ایجاد کف و حباب‌هایی می‌شوند که ذرات مواد معدنی به آن چسبیده و شناور می‌شوند.

۴- کلکتورها: این مواد به صورت قشر نازکی روی ذرات ماده معدنی را پوشانده و از آنجا که قدرت جذب بالایی برای حباب‌های هوا دارند، باعث چسبیدن حباب‌ها به اطراف ماده معدنی و شناور شدن آنها می‌شوند. در کارخانه مورد نظر کلکتور مورد استفاده نوعی اسید چرب به نام امیل اگزانتات (آرمیک) می‌باشد.

۵- تقویت کننده‌ها: این مواد سبب تقویت خاصیت شناور سازی مواد معدنی می‌شوند. پس از افزودن مواد شیمیایی به مخلوط دانه ریز کانه و باطله، ترکیب به داخل ظرف‌های استوانه‌ای شکلی موسوم به سلول‌های فلوتاسیون هدایت می‌شود. در این سلول‌ها از قسمت زیرین هوا دمیده شده و ذرات معدنی همراه با حباب هوا به صورت کف در سطح سلول شناور می‌شود. کف به وسیله پاروهای مکانیکی به طور مرتب از بالای سلول وارد مجرای تعبیه شده در کنار سلول‌ها می‌شود

(شکل ۱-۹). کف، حاوی مقادیر زیادی ماده معدنی است که پس از شستشو به صورت لجن رسوب می‌کنند. ذرات باطله‌ای که به این طریق جدا نمی‌شوند به سدهای باطله تخلیه می‌گردند.



شکل ۱-۳- سلول‌های فلوتاسیون در کارخانه فرآوری کانسار ایرانکوه

در مرحله اول فلوتاسیون، بازداشت پیریت توسط ترکیب سیانید سدیم (۳۰ تا ۵۰ گرم در تن) و بازداشت عنصر روی توسط سولفات روی انجام می‌شود. در این مرحله عنصر روی از ترکیب خود خارج نمی‌شود و هدف، استخراج سرب توسط کالکتور امیل اگزانتات می‌باشد. در این مرحله pH پالپ حدود ۷ است و از ترکیبات سولفات مس جهت رفع بازداشت روی، آهک و امیل اگزانتات استفاده می‌شود. دو مرحله شستشو صورت می‌گیرد تا عیار سرب به ۴۰ تا ۶۰ درصد برسد و کنستانتره سرب آماده شود.

مرحله دوم فلوتاسیون، استخراج عنصر روی است. قبل از انجام فلوتاسیون یک مرحله نرمه‌گیری انجام می‌شود به این معنی که ذرات نرم شده از مراحل قبل که بسیار ریز شده و دیگر قابل استفاده نیستند، جدا شده و به سد باطله<sup>۱۰</sup> منتقل می‌شوند. در این مرحله فلوتاسیون، از آهک و سولفات مس و سولفور سدیم به عنوان فعال کننده عنصر روی و رفع بازداشت آن، در pH حدود ۱۰ استفاده می‌شود. از امیل

---

Tailing dam (10)



اگزانتات به عنوان کالکتور روی استفاده می‌گردد. هنگامی که عیار روی به حدود ۴۰ تا ۵۰ درصد برسد، از مدار خارج می‌شود و کلیه مواد باقی‌مانده به عنوان باطله به سدهای باطله واقع در جنوب کانسار منتقل می‌شود. سدهای باطله فرآوری قدیمی کاملاً خشک و سد باطله در حال فعالیت مرطوب می‌باشد (شکل ۱-۴).



شکل ۱-۴- سدهای باطله قدیمی (الف) و سدهای باطله در حال فعالیت (ب) معدن ایرانکوه

## ۱-۶- ضرورت انجام تحقیق

معدن سرب و روی ایرانکوه با ذخیره حدود ۲۳ میلیون تن با عیار ۷/۴ درصد وزنی روی و ۲/۴ درصد وزنی سرب و با استخراج سالیانه ۳۵۸ هزار تن کانسنگ، از جمله معادن بزرگ ایران است که به شکل روباز استخراج شده و با تولید حجم زیادی از مواد باطله (شامل سنگ‌های باطله و باطله‌های فرآوری) همراه می‌باشد. مهم‌ترین نکته شایان ذکر، قرارگیری سنگ باطله و باطله‌های فرآوری در مجاورت بلافصل زمین‌های کشاورزی و مناطق مسکونی است (شکل‌های ۱-۵ و ۱-۶). هوازدگی و فرسایش بادی این مواد در طول زمان باعث رها شدن عناصر بالقوه سمی چون نقره، آرسنیک، آنتیموان، کادمیم، سرب و روی و آلودگی خاک مناطق مجاور می‌گردد. با توجه به گستردگی فعالیت‌های کشاورزی در اطراف سایت معدنی، احتمال آلودگی زمین‌های کشاورزی مجاور و ورود عناصر بالقوه سمی به محصولات افزایش می‌یابد. بنابراین بررسی شدت و گسترش آلودگی خاک منطقه، تعیین

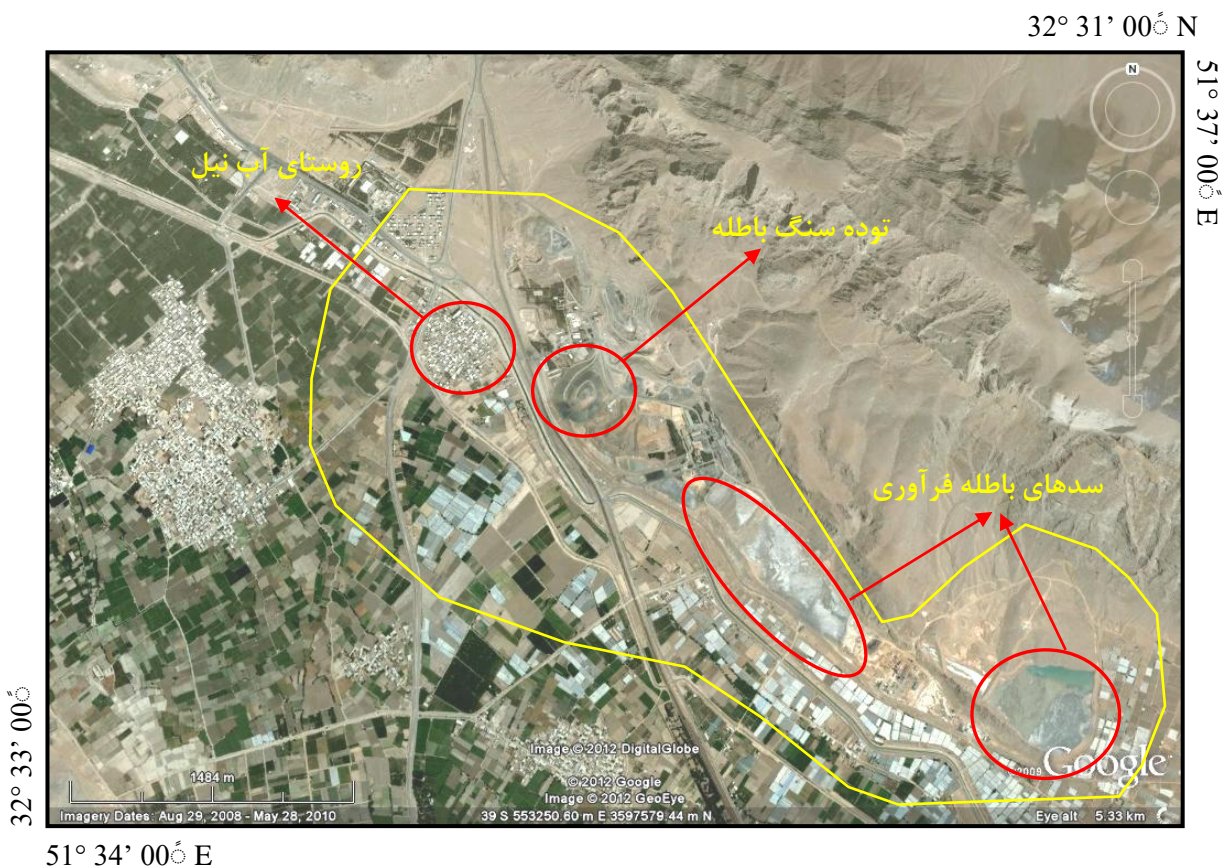
پتانسیل توده باطله فرآوری، و تعیین منشأ، تحرک، سمناکی و زیست‌دسترس‌پذیری عناصر در خاک منطقه ضروری به نظر می‌رسد.



شکل ۱-۵- مجاورت دپوی باطله کانسار با روستای آب نیل (الف) و زمین‌های کشاورزی اطراف (ب)

## ۷-۱- اهداف تحقیق

با توجه به مجاور بودن کانسار ایرانکوه با زمین‌های کشاورزی، هدف این پژوهش، ارزیابی شدت آلودگی خاک‌های مجاور سایت معدنی به عناصر بالقوه سمی، بررسی تحرک و زیست‌دسترس‌پذیری



شکل ۱-۶- وضعیت منطقه ایرانکوه از لحاظ معدنکاری و محدوده انتخابی جهت مطالعه (برگرفته از Google earth)

عناصر بالقوه سمی با استفاده از روش استخراج ترتیبی و ارزیابی باطله‌های معدنی فرآوری از نظر

پتانسیل رها سازی آلاینده‌های عنصری می‌باشد. به این ترتیب اهداف انجام این پژوهش عبارتند از:

- ۱- ارزیابی آلودگی و مقایسه شدت آلودگی خاک‌های معدنی و کشاورزی به عناصر بالقوه سمی.
- ۲- ارزیابی شدت آلودگی باطله‌های فرآوری کانسار ایرانکوه و تأثیر احتمالی آن بر آلودگی خاک‌های مجاور سد باطله.
- ۳- بررسی تحرک، سمناکی و زیست‌دسترس‌پذیری عناصر بالقوه سمی در نمونه‌های خاک و باطله فرآوری.

۴- تفکیک عناصر با منشأ طبیعی و انسان‌زاد در خاک‌های مورد مطالعه.

## ۱-۸- روش تحقیق

روش انجام این پژوهش شامل مراحل زیر می‌باشد:

- ۱- بررسی نقشه‌های زمین‌شناسی ۱:۲۵۰۰۰۰ اصفهان و ۱:۲۵۰۰۰۰ منطقه معدنی ایرانکوه و مروری بر مطالعات انجام شده در ارتباط با موضوع تحقیق در سطح ایران و جهان.
- ۲- نمونه برداری از خاک‌های کشاورزی، معدنی و باطله‌های فرآوری.
- ۳- تعیین ویژگی‌های کیفی خاک (میزان ماده آلی، میزان کربنات، ظرفیت تبادل کاتیونی و بافت خاک).
- ۴- تعیین غلظت کل<sup>۱۱</sup> فلزات در خاک و گونه‌سازی عناصر مورد مطالعه با استفاده از روش استخراج ترتیبی<sup>۱۲</sup>.
- ۵- تفسیر داده‌ها.

---

Total concentration<sup>(11)</sup>  
Sequential extraction<sup>(12)</sup>

## فصل دوم

### مروری بر مطالعات پیشین

## ۲-۱- مقدمه

عناصر بالقوه سمی ممکن است از منشأ طبیعی یا انسان‌زاد وارد خاک شوند. مهم‌ترین منابع طبیعی ورود عناصر به خاک عبارتند از هوازدگی سنگ‌ها، گسیل از آتشفشان‌های فعال و آتش‌سوزی جنگل‌ها. خاک‌ها محصول هوازدگی انواع سنگ‌ها (رسوبی، آذرین، دگرگونی) هستند، به این ترتیب که سنگ‌ها بسته به درجه سختی و مقاومت خود، دچار هوازدگی و فرسایش شده و عناصر موجود در ساختار آنها در خاک حاصل تجمع می‌یابد. مهم‌ترین منابع انسان‌زاد ورود عناصر بالقوه سمی به خاک عبارتند از فعالیت‌های معدنکاری، فرآوری و ذوب فلزات، احتراق سوخت‌های فسیلی، سوزاندن زباله‌ها، کاربرد کودهای فسفاتی و لجن فاضلاب در کشاورزی، و آبشویی توده‌های زباله. در بین منابع آلودگی انسان‌زاد، معدنکاری و فرآوری فلزات از اهمیت ویژه‌ای برخوردارند و آلودگی خاک مجاور سایت‌های معدنی به عناصر بالقوه سمی در بسیاری از نقاط جهان گزارش شده است. در این فصل به بررسی نقش معدنکاری و فرآوری فلزات در آلودگی خاک پرداخته می‌شود.

## ۲-۲- اثرات زیست‌محیطی معدنکاری

مراحل مختلف معدنکاری عبارتند از اکتشاف و بهره‌برداری، فرآوری و کانه‌آرایی، ذوب و استحصال. اثرات زیست‌محیطی معدنکاری بر روی زمین‌های اطراف می‌تواند قبل، همزمان یا بعد از آن اتفاق بیفتد. برخی از مهم‌ترین این اثرات شامل موارد زیر است (Lottermoser, 2011):

- ۱- تخریب یا به هم ریختگی زیستگاه‌های طبیعی و از بین رفتن پوشش گیاهی
- ۲- مغزه‌گیری و حفاری‌های اکتشافی
- ۳- ایجاد حفرات بزرگ طی استخراج کانسار (به ویژه در معدنکاری روباز) و فرونشست زمین (به ویژه در معدنکاری زیرزمینی)
- ۴- تولید انواع باطله‌های معدنی (به ویژه سنگ‌های باطله و باطله‌های فرآوری)



باطله‌های معدنی نقش بسیار مهمی در آلودگی منابع آب، خاک، و گیاهان سایت‌های معدنی دارند. هر یک از مراحل معدنکاری به تولید باطله‌های جامد، مایع و گازی می‌انجامد. در ادامه به بررسی انواع باطله‌های معدنی، پتانسیل آلاینده‌های باطله‌های فرآوری و تأثیر این نوع باطله‌ها بر آلودگی خاک، ژئوشیمی عناصر بالقوه سمی در خاک، و گونه‌سازی عناصر در خاک‌های متأثر از باطله‌های فرآوری پرداخته می‌شود.

## ۲-۳- انواع باطله‌های حاصل از معدنکاری

همان گونه که پیش از این اشاره شد، مراحل مختلف معدنکاری (اکتشاف و بهره‌برداری، فرآوری و کانه آرای، ذوب و استحصال) باعث تولید باطله‌های مختلف (جامد، مایع و گازی) می‌شوند. اشکال رایج باطله‌های معدنی جامد، سنگ‌های باطله و باطله‌های حاصل از فرآیند فرآوری و کانه‌آرای ماده معدنی هستند.

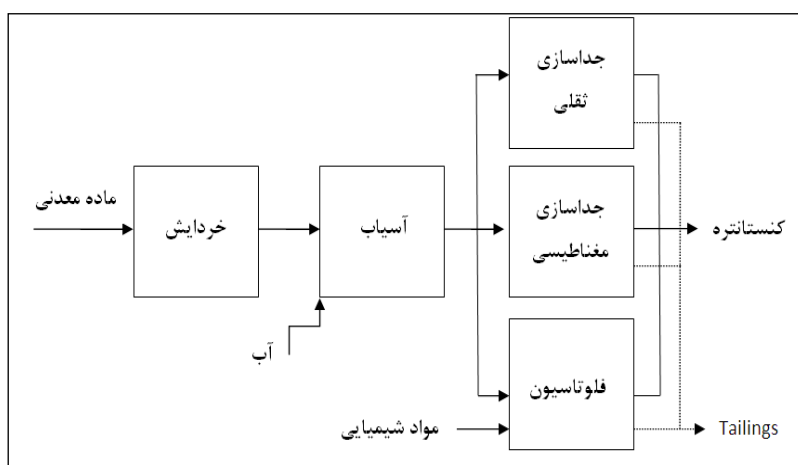
### ۲-۳-۱- سنگ‌های باطله

توده‌های سنگ باطله، شامل روباره کانسار و سنگ‌های میزبان بدون ماده معدنی یا کم عیار می‌باشند (Blowes, 1997; EPA, 1995; Moyle and Causy, 2001). توده‌های سنگ باطله ناهمگن بوده و خصوصیات فیزیکوشیمیایی آنها بر اساس ویژگی‌های کانی‌شناسی و ژئوشیمیایی سنگ میزبان، تجهیزات معدنی، اندازه قطعات در هنگام حفاری و میزان رطوبت به ویژه در معادن روباز، تغییر می‌کند. میزان سنگ باطله تولید شده بسته به عمق ذخیره، عیار کانسنگ، نوع سنگ میزبان، و روش استخراج متغیر است. به طور کلی، در ذخایر مس پورفیری و نیز ذخایر سولفیدی با میزبان کربناتی که به روش روباز استخراج می‌شوند، معمولاً مقادیر زیادی سنگ باطله تولید می‌شود.

پاپکین و همکاران (Pipking et al., 2005) در مطالعه خود بر روی معدن مس بینگام کانپون در ایالت یوتای امریکا به این نتیجه رسیده‌اند که از سال ۱۹۰۶ تا کنون معادل ۳/۳ میلیارد تن یعنی ۷ برابر موادی که برای احداث کانال پاناما استفاده شد، مواد استخراج شده است. میلر و ماتجا (Miler and Mateja, 2012) بیان می‌کنند که در معدن متروکه سرب و روی مزیکا در اسلوونی، در طی سیصد سال معدنکاری، حدود ۱۹ میلیون تن کانسنگ استخراج شده و حدود سی توده باطله درشت دانه و ریز دانه برجای مانده است.

## ۲-۳-۲- باطله‌های فرآوری و کانه‌آرایی

کانه‌آرایی شامل مراحل است که در نهایت به تولید ماده آراسته یا کنسانتره منجر می‌شود. این فرآیند شامل خردایش، پودر کردن، دانه‌بندی، جداسازی به روش‌های فیزیکی (مانند روش‌های الکتریکی و مغناطیسی) و شیمیایی (اضافه کردن مواد شیمیایی برای شکستن پیوند فلزات و مواد دربرگیرنده) می‌باشد. فرآیند کانه‌آرایی، علاوه بر تولید کنسانتره با ایجاد باطله‌هایی با عنوان نرمه یا باطله فرآوری همراه است. باطله‌های فرآوری به سدهای باطله که معمولاً در نزدیکی سایت معدنی انباشته می‌شوند، منتقل می‌گردند. شکل ۱-۲ مراحل تولید کنسانتره و باطله فرآوری در طی کانه‌آرایی کانسنگ را نشان می‌دهد.



شکل ۱-۲- فرآیند تشکیل نرمه یا Tailings در مراحل فرآوری ماده معدنی (Lottermoser, 2011)



در روش‌های استخراج فلز از مواد دربرگیرنده، معمولاً از مواد شیمیایی استفاده می‌شود که قابلیت حل کردن ماده معدنی را دارا باشند، به عنوان مثال از محلول سیانید برای خارج کردن طلا از ترکیب آن، و از سولفوریک اسید برای خارج کردن اورانیم از کانسنگ اورانیم استفاده می‌شود. بنابراین باطله‌های فرآوری حاوی مواد سمی و خطرناک مورد استفاده در طی تغلیظ کانسنگ نیز می‌باشند.

## ۲-۴- اثرات زیست محیطی باطله‌های معدنی

در سال‌های اخیر، بهره‌برداری از ذخایر معدنی، به ویژه کانسارهای سولفیدی فلزات پایه، با تولید حجم زیادی از باطله‌ها همراه بوده است. باطله‌های معدنی به دلیل حجم زیاد و غنی بودن از سولفید، تأثیرات شدیدی بر محیط زیست اطراف دارند. مهم‌ترین اثرات زیست محیطی باطله‌های معدنی عبارتند از:

۱- آلودگی منابع آب، خاک، و گیاهان سایت‌های معدنی به عناصر بالقوه سمی. این امر عمدتاً در اثر فرسایش آبی و بادی باطله‌ها رخ می‌دهد (Abollino et al., 2002; Singh et al., 2005). آبخوبی باطله‌های معدنی توسط بارش‌های جوی یا آب‌های زیرزمینی کم عمق، عناصر بالقوه سمی را وارد منابع آب نموده و آنها را آلوده می‌نماید (Xue et al., 2003). سرریز باطله‌های فرآوری و فرسایش بادی آنها نیز نقش مؤثری در آلودگی خاک‌های مجاور سایت‌های معدنی دارد. بسته به تحرک و زیست‌دسترس‌پذیری عناصر در خاک، گیاهان این مناطق نیز مستعد دریافت عناصر بالقوه سمی خواهند بود. پتانسیل باطله‌های فرآوری برای آلوده کردن محیط‌های مجاور معمولاً بسیار بیشتر از پتانسیل توده‌های سنگ باطله است.

۲- تولید زهاب اسیدی معدن<sup>۱۳</sup> از باطله‌های غنی از کانی‌های سولفیدی و تهی از کانی‌های کربناتی. زهاب‌های اسیدی حاوی غلظت بالایی از  $\text{SO}_4^{2-}$ ،  $\text{Fe}^{2+}$  و سایر فلزات بوده و  $\text{TDS}^{۱۴}$

<sup>۱۳</sup> ) AMD: Acidic Mine Drainage

<sup>۱۴</sup> ) TDS: Total Dissolved Solids

و اسیدپته بالایی دارند، در نتیجه باعث آلودگی آب‌های سطحی و زیرزمینی پیرامون مناطق معدنی می‌شوند (Blows, 1997)، به این ترتیب که آب‌هایی که تحت تأثیر اکسایش سولفیدها قرار گرفته‌اند درون توده باطله به سمت پایین حرکت کرده و به لایه‌های زیرین می‌رسند و یا مستقیماً وارد چرخه آب‌های سطحی و جاری می‌شوند. در طی حرکت آب‌ها در توده باطله به سمت پایین، واکنش‌های ژئوشیمیایی با کانی‌های گانگ (باطله) صورت می‌گیرد که به تدریج pH را افزایش می‌دهد. با این که در توده‌های سنگ باطله سولفیدی، غلظت عناصر بالقوه سمّی در مقایسه با توده‌های باطله فرآوری این کانسارها کمتر است، اما پتانسیل این توده‌ها برای تولید زهاب اسیدی بیش از باطله‌های فرآوری است که این امر به دلیل تخلخل و تراوایی بالاتر توده‌های سنگ باطله، و نیز اضافه کردن برخی مواد قلیایی در فرآیند فلوتاسیون (مانند اضافه کردن آهک در فلوتاسیون سرب و روی جهت تنظیم pH) است (Lottermoser, 2011).

## ۲-۵- آلودگی باطله‌های فرآوری به عناصر بالقوه سمّی

باطله‌های معدنی، به ویژه باطله‌های فرآوری، از دلایل اصلی آلودگی خاک‌های پیرامون سایت‌های معدنی هستند. باطله‌های فرآوری با pH اسیدی تا قلیایی، ماده آلی کم، و ظرفیت تبادل کاتیونی متغیر (به علت ترکیب کانی شناسی متفاوت آنها)، غلظت بالای عناصر مزاحم، نامطلوب، و فاقد ارزش اقتصادی، و در برخی موارد، با حضور مواد سمی مورد استفاده در فرآیند تغلیظ کانسنگ شناخته می‌شوند، بنابراین منبع بالقوه‌ای برای آلودگی محیط پیرامون شامل خاک، رسوبات، منابع آب و گیاهان به عناصر بالقوه سمی می‌باشند (Jian et al., 2007). عناصر بالقوه سمی عناصری هستند که

مقادیر ناچیز برخی از آنها برای فعالیتهای زیستی ضروری است ولی در غلظتهای بالا به عنوان سمی ترین مواد عمل می نمایند. این عناصر از جمله آلایندههای اولویت دار<sup>۱۵</sup> EPA هستند. در این بخش به برخی از مطالعات سالهای اخیر که مرتبط با ارزیابی آلودگی باطله های فرآوری هستند پرداخته می شود.

وانگ و همکاران (۱۹۹۹) با بررسی پراکندگی و سمناکی فلزات در باطله های فرآوری معادن طلا در گلدنویل کانادا نشان دادند که در حدفاصل سالهای ۱۸۴۰ تا ۱۹۴۵، سه میلیون تن باطله فرآوری تولید شده که حاوی ۷۴۰ کیلوگرم کادمیم، ۳۷۳۰۰ کیلوگرم سرب، ۶۸۰۰ کیلوگرم جیوه، و ۲۰۷۰۰ کیلوگرم آرسنیک است. این باطله ها پتانسیل رها کردن آرسنیک، جیوه و سرب به بوم سامانه های پایین دست و آلوده کردن آنها را دارند.

کیم و همکاران (۲۰۰۱) با مطالعه ویژگی های تعدادی از سدهای باطله معادن متروک کره جنوبی نشان دادند که غلظت کادمیم، مس، سرب و روی بسیار بالا و شاخص آلودگی این عناصر بین ۵/۵ تا ۵۸/۵ تغییر می کند. برخی از این باطله ها حاوی ۱۴۸ قسمت در میلیون کادمیم، ۱۰۰۰۰ قسمت در میلیون مس، ۹۷۸۰ قسمت در میلیون سرب، و ۴۰۰۰۰ قسمت در میلیون روی هستند.

یانگ کیم و همکاران (۲۰۰۲) با مطالعه سد باطله فرآوری معدن طلا-نقره داکوم در کره جنوبی نشان دادند که متوسط غلظت آرسنیک، کادمیم، سرب و روی در باطله های فرآوری به ترتیب ۶۱/۵، ۷/۸، ۳۷۴۵، و ۷۳۳ قسمت در میلیون می باشد که بالاتر از مقادیر غلظت این عناصر در خاک های طبیعی و نیز بالاتر از حداکثر غلظت تحمل پذیر (Tolerable) آنها در خاک است. این مطالعه نشان می دهد که حداکثر غلظت سرب در باطله ها حدود ۹۰ برابر مقدار تحمل پذیر این عنصر در خاک ها است. در این مطالعه مشخص شد که غلظت عناصر مورد مطالعه در خاک های منطقه پایین تر از غلظت آنها در خاک می باشد، اما غلظت در خاک ها نیز از حد تحمل پذیر عناصر بالاتر است.

---

<sup>15</sup>) Environmental Protection Agency

هیکنین و ریزانان (۲۰۰۹) توزیع فلزات سمی را در سدهای باطله فرآوری یک معدن سولفید نیکل در فنلاند مورد مطالعه قرار داده‌اند. نتایج به دست آمده نشان می‌دهد باطله‌ها به شدت به عناصر بالقوه سمی (Co, Cu, Ni, Zn) آلوده‌اند و شدت آلودگی، به میزان اکسید شدن سولفیدها بستگی دارد. این مطالعه نشان می‌دهد که هوازگی سولفیدها در سطح سدهای باطله، باعث رها شدن عناصر بالقوه سمی از ساختار سولفیدها شده است.

والرو و همکاران (۲۰۰۹) پتانسیل آلودگی و اثرات زیست‌محیطی باطله‌های فرآوری سولفیدی در جنوب غرب اسپانیا (کمر بند پیریت ایبریا) را مورد بررسی قرار دادند. این مطالعه نشان می‌دهد که غلظت عناصر بالقوه سمی شامل آرسنیک، کادمیم، کروم، مس، آهن، منگنز، سرب، آنتیموان و روی در باطله‌ها بسیار بالاست و این عناصر غالباً در سولفات‌های ثانویه انحلال‌پذیر حضور دارند.

آکوستا و همکاران (۲۰۱۱) با مطالعه سدهای باطله فرآوری یک معدن سرب و روی نشان دادند که باطله‌های فرآوری به عناصر Cd, Pb, Zn آلوده هستند و غلظت کل این عناصر در باطله‌ها بسیار بالا است. غلظت کادمیم زیست دسترس‌پذیر و قابل جذب برای گیاهان، در هر دو سد باطله بسیار بالا می‌باشد و تهدیدی برای گیاهان منطقه محسوب می‌شود.

خراسانی پور و آفتابی (۲۰۱۱) باطله‌های فرآوری معدن مس سرچشمه را مورد مطالعه قرار دادند. مطالعه آنها نشان می‌دهد که باطله‌ها حاوی عناصر بالقوه سمی کادمیم، کبالت، مس، منگنز، نیکل روی و آلومینیم هستند.

لورنزو و همکاران (۲۰۱۱) با مطالعه غلظت عناصر بالقوه سمی باطله‌های فرآوری معادن متروک جنوب شرق اسپانیا نشان دادند که این باطله‌ها با غلظت بالای فلز، pH اسیدی و کانی‌های ثانویه حاصل از اکسایش کانی‌های سولفیدی اولیه مشخص می‌شوند. در این باطله‌ها، اکسیدها و هیدروکسیدهای آهن و منگنز، سولفات‌های آبدار و زاروسیت محصولات اصلی هوازگی کانی‌های

سولفیدی اولیه هستند. عناصر بالقوه سمی این باطله‌ها از منطقه معدنی به قسمت‌های کم شیب تر حرکت کرده و یا توسط بادهای قوی و آب‌های جاری جابجا شده‌اند.

مارتینز-مارتینز و همکاران (۲۰۱۳) با مطالعه سدهای باطله فرآوری یک محدوده معدنی در جنوب شرق اسپانیا نشان دادند که در باطله‌های فرآوری، غلظت کل سرب و روی بسیار بالاست (بیش از ۸۰۰۰ قسمت در میلیون). همچنین غلظت بخش انحلال‌پذیر در آب این عناصر بسیار بالا می‌باشد، و آلودگی خاک مناطق مجاور این سایت معدنی ناشی از تأثیر سدهای باطله است.

این مطالعات نشان می‌دهد که باطله‌های فرآوری غنی از عناصری هستند که طی فرآیند کانه‌آرایی مزاحم و نامطلوب بوده (مانند آرسنیک، کادمیم، آنتیموان و مس)، و در ساختار کانی‌های باطله (سولفیدی و سیلیکاتی) قرار گرفته‌اند. همچنین ناکارآمدی تکنولوژی‌های استخراج فلز باعث غنی شدن باطله‌ها نسبت به برخی عناصر دارای ارزش اقتصادی (مانند سرب و روی) شده است. زیست‌دسترس‌پذیری عناصر سمی در باطله‌های فرآوری بالاست، و بنابراین این باطله‌ها تهدیدی برای محیط زیست به حساب می‌آیند. در شرایط شدیداً اسیدی یون‌های فلزی متحرک شده و از باطله‌ها در مقادیری که برای گیاهان سمناک است، به محیط رها می‌شوند. ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی باطله‌های فرآوری بر نرخ هوازدگی و در نتیجه رها شدن فلزات از آن تأثیر می‌گذارد.

## ۲-۶- آلودگی خاک به عناصر بالقوه سمی توسط باطله‌های معدنی

عموماً خاک‌های مناطق معدنی از نظر فیزیکی، شیمیایی و زیستی فاقد ویژگی‌های مطلوب هستند و با انسجام کم، ناپایداری، ماده آلی ناچیز و غلظت بالایی از عناصر بالقوه سمی شناخته می‌شوند (Rodríguez et al., 2009). عناصر بالقوه سمی خاک توسط گیاهان جذب شده و وارد چرخه غذایی می‌شوند. در سال‌های اخیر آلودگی خاک‌های مجاور سایت‌های معدنی به عناصر بالقوه سمی مکرراً گزارش شده است. آرسنیک، کادمیم، سرب، روی، آهن، سلنیم، وانادیم، آنتیموان، اورانیم، جیوه،

نیکل، گوگرد، عناصر خاکی کمیاب<sup>۱۶</sup> از جمله عناصر بالقوه سمّی هستند که طی فعالیت معدنکاری می‌توانند خاک اطراف سایت‌های معدنی را آلوده نمایند (Zhang et al., 2002; Zhao et al., 2007). نوع و میزان آلودگی خاک‌های مجاور سایت‌های معدنی به کنسار مورد بهره‌برداری، تاریخچه فعالیت معدنکاری و سایر عوامل بستگی دارد.

نوبیل و همکاران (۱۹۸۹) با مطالعه خاک و گیاهان در ناحیه معدنی متروک جنوب غرب ساردینیا (ایتالیا) دریافتند که غلظت سرب، روی، و کادمیم در خاک بسیار بالا است. غلظت سرب در خاک به بیش از ۷۱۰۰۰ قسمت در میلیون و در گیاه به بیش از ۴۰۰۰ قسمت در میلیون می‌رسد. غلظت کادمیم در خاک ۶۶۵ قسمت در میلیون و در گیاه ۲۶/۵ قسمت در میلیون است. این مطالعه نشان می‌دهد که سرب به سادگی توسط ریشه گیاهان دریافت شده است.

اولریخ و همکاران (۱۹۹۹) با مطالعه غلظت عناصر در خاک یک ناحیه معدنکاری و ذوب در لهستان، غلظت بالایی از فلزات سرب، کادمیم، روی و آرسنیک را به دست آوردند. این مطالعه نشان می‌دهد که با افزایش عمق، غلظت عناصر به میزان قابل توجهی کاهش می‌یابد.

در خاک مجاور معادن متروک سیلورماینز، غلظت سرب بسیار بالاست، اما به سمت پایین دست به شدت کاهش می‌یابد. بالاترین غلظت سرب در خاک تشکیل شده روی دشتهای سیلابی و نواحی متأثر از رواناب‌های سطحی مشاهده می‌شود (Aslibekian and Moles, 2001).

کم و همکاران (۲۰۰۴) با مطالعه آلودگی خاک در کورنوال انگلستان که ناشی از معدنکاری کانسنگ‌های چندفلزی است نشان دادند که غلظت آرسنیک در خاک‌های سطحی بیش از ۱۰۰ قسمت در میلیون می‌باشد. غلظت این عنصر در خاک زیرسطحی (Subsoil) نیز بسیار بالاست و بخش قابل توجهی از آرسنیک در سیلت و رس حضور دارد.

---

<sup>16</sup>) REE: Rare Earth Elements

مطالعه فراو و همکاران (۲۰۰۹) بر روی باطله‌های معدن سرب Baccuocci در ایتالیا نشان می‌دهد که باطله‌های فراوری موجب آلودگی وسیع خاک به آرسنیک در فاصله چند کیلومتری اطراف معدن شده است. هوازگی گالن باعث تشکیل آنگلیت و سروریت شده که این امر رها شدن سرب به آب‌های منطقه را افزایش می‌دهد.

ژانگ و همکاران (۲۰۰۹)، نشان دادند که غلظت عناصر بالقوه سمی در نمونه‌های خاک کشاورزی و باغات اطراف یک سایت معدنی در جنوب چین از حداکثر مقدار مجاز خاک‌های کشور چین بالاتر رفته است. این خاک‌ها به شدت به مس (۷۰۳ قسمت در میلیون)، روی (۱۱۰۰ قسمت در میلیون)، سرب (۳۸۶ قسمت در میلیون)، و کادمیم (۵/۵ قسمت در میلیون) آلوده‌اند. گیاهان این منطقه نیز به فلزات آلوده هستند، به ویژه گیاهانی که دارای ساقه‌های زیرزمینی و یا پهن برگ هستند مقادیر بیشتری فلز (Cd, Cu, Pb, Zn) جذب کرده‌اند. در این منطقه، دانه‌های برنج نیز حاوی مقادیر بالایی از کادمیم و سرب می‌باشند.

مطالعه نگوک و همکاران (۲۰۰۹) نشان می‌دهد که خاک‌های کشاورزی اطراف معادن قلع و تنگستن دایتو در شمال ویتنام به آرسنیک و فلزات سنگین آلوده‌اند. در زمین‌های کشاورزی، غلظت کل آرسنیک و مس بالاست. منشأ آرسنیک و مس خاک‌های کشاورزی، آبشویی باطله‌های معدنی به وسیله رودهایی است که از زمین‌های کشاورزی عبور می‌کنند.

مطالعه رویز و همکاران (۲۰۰۹) بر خاک‌های یک سایت معدنی متروک سرب و روی در جنوب اسپانیا نشان می‌دهد که در خاک‌های منطقه، بیش از ۹۰۰۰ قسمت در میلیون سرب و ۶۰ قسمت در میلیون کادمیم حضور دارد. این مطالعه نشان می‌دهد که با افزایش غلظت کل این عناصر، غلظت زیست‌دسترس‌پذیر آنها نیز افزایش می‌یابد و کسر کوچک‌تر از ۶۳ میکرون خاک (سیلت و رس) به دلیل ظرفیت جذب فلز بالا، حاوی مقادیر بیشتری فلز است.

کلم و همکاران (۲۰۰۹) با مطالعه خاک‌های سطحی پیرامون ذخیره مس پورفیری ال‌تینینته نشان دادند که فرسایش بادی نرمه‌ها باعث افزایش غلظت و تحرک مس در خاک‌های سطحی شده است.

کریدی و همکاران (۲۰۱۰) با مطالعه غلظت آرسنیک در خاک‌های یک ناحیه معدنکاری قدیمی آرسنیک در ایتالیا نشان دادند که توده‌های باطله، نقطه شروع گسترش آلودگی آرسنیک در منطقه هستند. این مطالعه نشان می‌دهد که در محدوده معدن، آرسنیک به شکل سمی ۳+ یافت می‌شود و با افزایش فاصله از معدن، به شکل کمتر سمی ۵+ تبدیل می‌گردد.

لی و همکاران (۲۰۱۰) در مطالعه خود بر روی شاخص آلودگی عناصر Pb, Cd, Cu, Zn در خاک‌های مجاور یک معدن سرب و روی در چین نشان دادند که غلظت عناصر مورد نظر، به ویژه کادمیم، از استانداردهای کشور چین بالاتر است و شاخص آلودگی به ترتیب Cd>Zn>Pb>Cu کاهش می‌یابد.

مطالعه نانونی و همکاران (۲۰۱۱) بر غلظت فلزات سنگین در خاک یک منطقه معدنی در شمال کزووو نشان می‌دهد که غلظت سرب، روی، کادمیم و آنتیموان در خاک بسیار بالاست و تحرک عناصر به ترتیب Cd>Zn>Pb>Sb>As>Cu کاهش می‌یابد. این مطالعه نشان می‌دهد که عناصر سرب، روی، و کادمیم عمدتاً از فعالیت‌های انسان‌زاد منشأ گرفته‌اند و به راحتی در دسترس گیاهان و ارگانیزم‌های خاک قرار می‌گیرند.

مطالعه میلر و ماجتا (۲۰۱۲) نشان می‌دهد که هوازدگی توده‌های باطله معدن متروکه سرب و روی مزیکا در اسلوونی، غلظت بالایی از عناصر روی، کادمیم، مولیبدن، آرسنیک و وانادیم را به خاک اضافه نموده است.

مطالعات فوق نشان می‌دهد که خاک‌های مجاور سایت‌های معدنی و نیز محصولات کشاورزی غالباً به عناصر بالقوه سمی آلوده‌اند و همان‌گونه که اشاره شد، مهم‌ترین منابع آلودگی نیز باطله‌های معدنی می‌باشد. با توجه به اهمیت حیاتی خاک در تأمین نیازهای غذایی انسان، ارزیابی آلودگی خاک و حفاظت از آن در برابر آلودگی‌ها بسیار ضروری است.



## ۲-۷- ژئوشیمی و گونه سازی عناصر بالقوه سمی در خاک

رفتار ژئوشیمیایی عناصر و توزیع آنها در بین اجزاء مختلف خاک متفاوت بوده و تحت تأثیر ویژگی‌های خاک (شامل pH و Eh، ظرفیت تبادل کاتیونی یا CEC، بافت، میزان ماده آلی، اکسیدها و هیدروکسیدها)، ویژگی‌های عناصر، و نیز منبع آلودگی (طبیعی و انسان‌زاد) قرار می‌گیرد. برای تعیین شدت آلودگی خاک آگاهی از این عوامل حائز اهمیت است، زیرا مطالعات متعدد نشان داده‌اند که تحرک و سمناکی آلاینده‌ها شدیداً به فرم شیمیایی و یا پیوندهای آنها بستگی دارد، و فرم شیمیایی نیز تابع عوامل فوق (ویژگی‌های عنصر، ویژگی‌های خاک، و منبع آلودگی) است. به همین دلیل تعیین گونه سازی شیمیایی<sup>۱۷</sup> عناصر بالقوه سمی، اهمیت بسیار زیادی دارد. طبق تعریف، توزیع عناصر بین بخش‌های مختلف خاک گونه‌سازی نامیده می‌شود. گونه‌سازی نشانگر همراهی عناصر با فازهای جامد خاک است (Hooda, 2010).

برای تعیین توزیع عناصر بین فازهای جامد خاک از روش‌های استخراج ترتیبی<sup>۱۸</sup> استفاده می‌شود. در این روش‌ها با استفاده از محلول‌های شیمیایی انتخابی، عناصر بالقوه سمی از اجزاء خاصی از خاک آزاد می‌شوند (Abollino et al., 2011; Favas et al., 2011; Hooda, 2010; Cappuyns, 2007). علیرغم معایبی که روش‌های استخراج ترتیبی دارند (مانند تغییر فازی عناصر در مراحل مختلف استخراج، تأثیر روش استفاده شده بر نتایج، غلظت پایین‌تر از حد آشکارسازی برای برخی مراحل)، نتایج حاصل از این روش‌ها معمولاً بهتر از غلظت کل<sup>۱۹</sup> به ارزیابی میزان تحرک، دسترس پذیری و سمناکی عناصر کمک می‌کند (Rodriguez et al., 2009; Cui 2010). همچنین این روش اطلاعات مفیدی در رابطه با منشأ عناصر بالقوه سمی در نمونه‌های خاک فراهم می‌نماید، همچنین

---

<sup>17</sup>) Chemical speciation

<sup>18</sup>) Sequential extraction

<sup>19</sup>) Total concentration

اطلاعات به دست آمده در برنامه‌ریزی‌های بلند مدت مانند پاکسازی خاک‌های آلوده بسیار مؤثر هستند.

روش‌های استخراج ترتیبی متنوعی وجود دارد اما روش تسیر و همکاران (Tessier et al., 1979) و روش BCR بیشتر از سایر روش‌ها مورد استفاده قرار گرفته‌اند (Rao et al., 2008). در روش استخراج ترتیبی تسیر و همکاران (Tessier et al., 1979) اجزاء خاک به فازهای تبادل پذیر (Exchangable)، متصل به کربنات یا انحلال‌پذیر در اسیدهای ضعیف، متصل به اکسیدها، متصل به ماده آلی و سولفیدها، و همراه با جزء باقی‌مانده (Residual) تفکیک می‌شوند (Li et al., 2007). روند تحرک عناصر بالقوه سمی در این فازها برعکس قدرت انحلال محلول‌های شیمیایی به کار رفته در طی مراحل استخراج است و به صورت زیر تغییر می‌کند:

فاز تبادل پذیر < متصل به کربنات < متصل به اکسیدها و هیدروکسیدهای آهن و منگنز < متصل به ماده آلی و سولفیدها < فاز باقی‌مانده.

به عبارت دیگر، دسترس پذیری فازهای تبادل پذیر و کربنات برای گیاهان و ارگانیزم‌های خاک بالاتر از دسترس پذیری سایر فازهاست. به ویژه فاز تبادل پذیر می‌تواند به مقدار قابل توجهی توسط گیاهان جذب شود. به این ترتیب اطلاعاتی که درباره اشکال عناصر بالقوه سمی در خاک به دست می‌آید جهت پیش بینی زیست‌دسترس‌پذیری و تحرک آنها در پروفیل خاک و در بین فازهای مختلف خاک، حائز اهمیت است (Hooda, 2010). گونه‌سازی عناصر در خاک‌ها بسته به شدت آلودگی و منبع آلودگی ممکن است متغیر باشد (Li et al., 2007). به طور کلی، عناصری که از منشأ انسان‌زاد وارد خاک می‌شوند عمدتاً با فازهای غیر باقی‌مانده (یعنی چهار فاز اول) به ویژه فاز تبادل پذیر و کربنات همراه می‌شوند، در حالی که عناصر با منشأ طبیعی عمدتاً در فاز باقی‌مانده جای می‌گیرند (Bird et al., 2005). محلول‌های مورد استفاده در مرحله آخر روش استخراج ترتیبی، علاوه بر

کانی‌های سیلیکاتی، کانی‌های سولفیدی مقاوم را نیز در خود حل می‌کنند، بنابراین فاز باقی مانده منشأ طبیعی عناصر را نشان می‌دهد (Tessier et al., 1979).

## ۲-۸- گونه‌سازی عناصر در باطله‌ها و خاک‌های متأثر از آنها

دورن و همکاران (Durn et al., 1999) نحوه توزیع و رفتار عناصر سرب، روی و مس و گونه‌سازی آنها را در خاک‌های سطحی یک سایت معدنی در کرووآسی را مورد مطالعه قرار داده‌اند. این مطالعه نشان می‌دهد که غلظت بسیار بالای سرب، روی، و کادمیم ناشی از اکسایش سولفیدهای اولیه در محیط نزدیک به سطح است. غلظت عناصر در خاک، تحت تأثیر باطله‌های فرآوری افزایش چشمگیری نشان می‌دهد. این نویسندگان نشان دادند که در خاک‌های متأثر از باطله‌های فرآوری، کادمیم و سرب در فاز کربناتی و اکسیدها، و روی در فاز آلی-سولفید و اکسیدها حضور دارد. آهن، مس و نیکل در فاز آلی-سولفید و نیز باقی‌مانده حضور دارند، این امر نشان می‌دهد که بخشی از پیریت به طور کامل اکسید نشده است. تحرک و زیست‌دسترس‌پذیری عناصر مورد مطالعه در خاک‌های آلوده این منطقه، به شکل، کادمیم <سرب< روی <مس< نیکل، تغییر می‌کند.

تگارت و همکاران (۲۰۰۵) با مطالعه تأثیر سرریز سد باطله فرآوری کانسنگ‌های پیریتی غنی از آرسنیک جنوب اسپانیا بر روی کیفیت خاک نشان دادند که در خاک متأثر از باطله‌ها، آرسنیک قابل استخراج در خاک سطحی افزایش یافته است. آنها این مشاهده را به هوازگی و اکسایش فازهای پیریتی نسبت دادند و عنوان کردند که امکان دارد این گونه آرسنیک دوباره بر روی اکسیدهای آهن بلورین که انحلال‌پذیری کمی دارند جذب شود.

آنجو و بانرجی (۲۰۱۰) با استفاده از روش استخراج ترتیبی تسیر (Tessier et al., 1979) به این نتیجه رسیده‌اند که باطله‌های قدیمی در فاز متصل به ماده آلی/سولفید غلظت پایینی داشته که مربوط به تشکیل کانی‌های ثانویه انحلال‌پذیر در اثر هوازگی باطله‌ها است. عنصر کادمیم بیشتر در

جزء قابل حل در اسید، سرب در جزء کاهش پذیر و روی با جزء باقی مانده همراه است. در باطله‌های قدیمی جزء اکسیدی غلظت بالایی از سرب داشته و در باطله‌های جدید غلظت بالایی از روی را نشان می‌دهد.

فاواس و همکاران (۲۰۱۱) این گونه بیان می‌کنند که باطله‌های فرآوری معمولاً مقادیر بالایی از عناصر بالقوه سمی را به محیط اطرافشان وارد می‌سازند. از نظر آنها بالاترین غلظت سرب و روی در فاز باقیمانده، به علت حضور کانی‌های سولفیدی اولیه و همچنین جذب این عناصر از طریق تبادل کاتیونی در ماده آلی و کانی‌های رسی است.

داس و میتی (۲۰۰۸) در مقایسه‌ای که بین باطله‌های فرآوری تر و خشک در یک معدن سولفیدی مس انجام داده‌اند به این نتیجه رسیده‌اند که هر دو باطله دارای غلظت بالایی از فلزات بالقوه سمی هستند. غلظت فلزات سمی در باطله‌های تر بیشتر از باطله‌های خشک است.

رودریگوئز و همکاران (۲۰۰۹) در مطالعه خود بر روی یک معدن سرب و روی در اسپانیا به این نتیجه رسیده‌اند که سرب عمدتاً در فاز کاهش پذیر حضور داشته و حاصل از شرایط کاهندگی و تجزیه اکسیدهای آهن و منگنز می‌باشد. عنصر روی در باطله‌های فرآوری در فاز تبادل پذیر است در حالیکه در خاک‌های اطراف سد باطله، عمدتاً در فاز باقیمانده قرار گرفته است. به این ترتیب مطالعات گونه سازی در کنار مطالعات غلظت کل می‌تواند در تعیین ماهیت فلزات، تحرک و زیست دسترس پذیری و تأثیر احتمالی آنها بر سلامتی خاک، نقش مهمی داشته باشد.

دالد (۲۰۰۳) تعیین فاز محلول در آب را در باطله‌های فرآوری به دلیل تأثیر گذاری بر محیط پیرامون، به ویژه در مناطقی با بارندگی بالا توصیه می‌کند.

لی (۲۰۰۶) در بخشی از زمین‌های برنج کاری شده در کشور کره که تحت تأثیر باطله‌های فراوری یک معدن متروکه قرار دارند، عناصر As, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn را به همراه مطالعات کانی‌شناسی مورد بررسی قرار داده است. خاک‌های منطقه مورد مطالعه شدیداً به این عناصر آلوده است. لی این

گونه بیان می‌کند که عناصر بالقوه سمی در فازهایی با پیوندهای سست با ذرات باطله همراه شده و وارد خاک شده و رسوب می‌کنند.

فاواس و همکاران (۲۰۱۱) از روش ۷ مرحله‌ای استخراج ترتیبی برای تعیین تحرک و رفتار عناصر Al, Fe, Mn, Cu, Zn, Pb, Cr, Co, Ni, Mo, Cd, Bi, Sn, W, Ag, As, U در باطله‌های فرآوری و خاک‌های اطراف یک معدن متروکه استفاده کردند. این مطالعه نشان می‌دهد که باطله‌های فرآوری، بالاترین غلظت عناصر و خاک‌های تحت تأثیر باطله و خاک مناطق کانه‌زایی نیز غلظت بالایی را به خود اختصاص می‌دهند. تحرک و زیست‌دسترس‌پذیری عناصر مورد مطالعه بسیار بالاست که ناشی از اسیدی بودن خاک‌ها می‌باشد.

خراسانی‌پور و آفتابی (۲۰۱۱) از روش استخراج ترتیبی تسیر برای استخراج گونه‌های عناصر Cu, Zn, As, Sb, Mo, Cd, Bi, S استفاده کرده است. این مطالعه نشان می‌دهد که در خاک‌های غیر آلوده، فلزات سنگین اغلب با فاز باقی‌مانده و متصل به ساختار کریستالی کانی‌ها حضور دارند در حالی که در خاک‌های آلوده فلزات معمولاً متحرک بوده و در سایر فازها (فازهای غیرباقی‌مانده) قرار می‌گیرند.

## فصل سوم

### روش انجام تحقیق

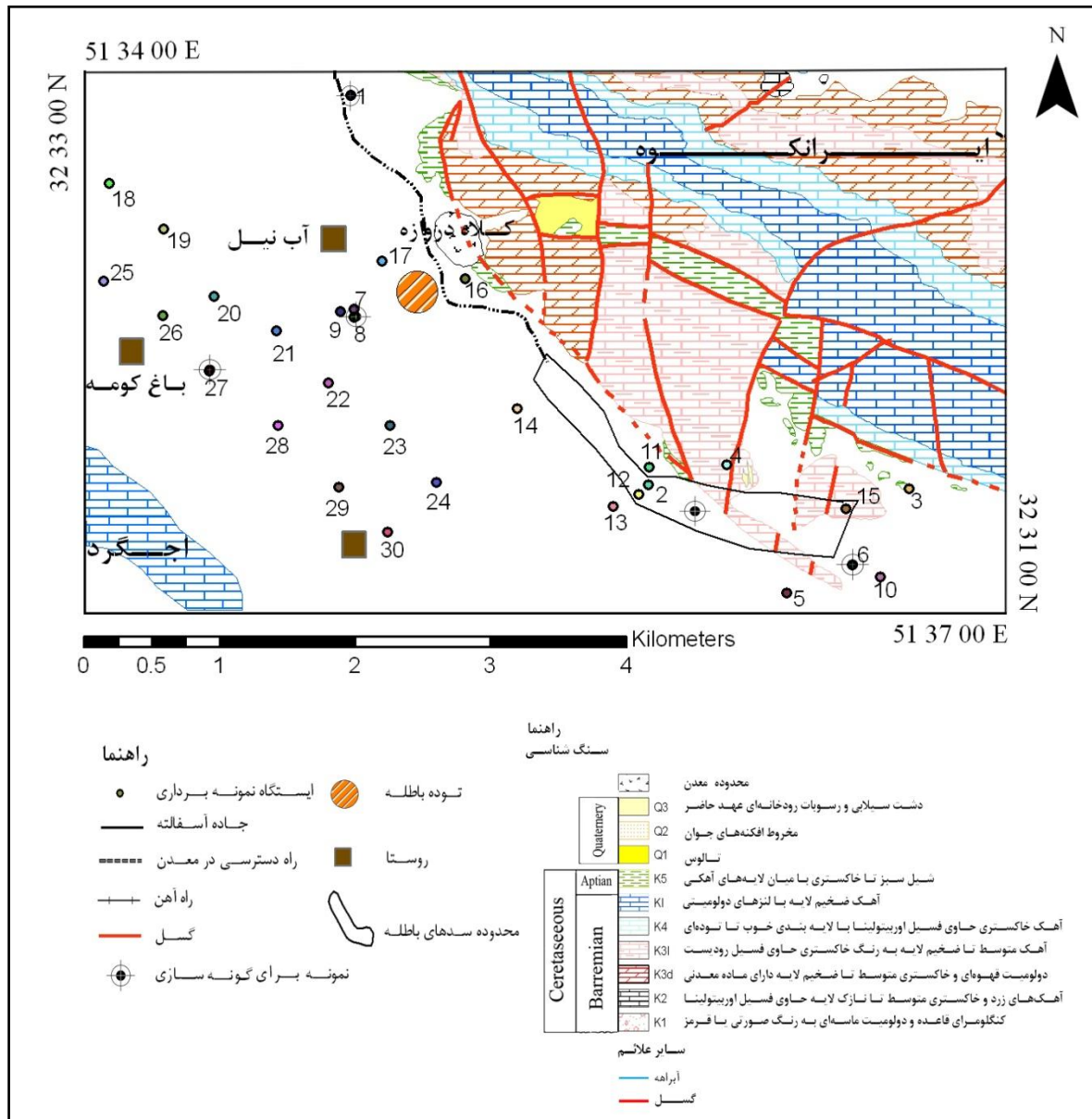
### ۳-۱- مقدمه

در این پژوهش جهت بررسی تغییرات غلظت عناصر بالقوه سمی در خاک، بخشی از محدوده کانسار ایرانکوه و زمین‌های کشاورزی مجاور آن انتخاب شده است. پس از انجام مطالعات پایه شامل بررسی نقشه زمین‌شناسی ۱:۲۵۰۰۰۰ اصفهان و ۱:۲۵۰۰۰ کانسار ایرانکوه و مطالعات میدانی، نمونه‌برداری از خاک منطقه مورد مطالعه در پاییز سال ۱۳۹۰ انجام گرفت. سپس، مهم‌ترین پارامترهای فیزیکی و شیمیایی خاک (شامل بافت، مقدار ماده آلی، درصد کربنات، ظرفیت تبادل کاتیونی) و نیز غلظت کل و گونه‌سازی عناصر بالقوه سمی توسط روش‌های استاندارد تعیین گردید. سپس برای تعیین منشأ عناصر و میزان آلودگی خاک منطقه از معیارهای ژئوشیمیایی و روش‌های آماری استفاده شد. در این فصل به بیان نحوه نمونه‌برداری و تعیین خواص فیزیکی - شیمیایی نمونه‌های خاک، و روش‌های مورد استفاده در تفسیر داده‌ها پرداخته می‌شود.

### ۳-۲- نمونه‌برداری و آماده‌سازی نمونه‌ها

بعد از بازدیدهای صحرائی، با توجه به عوارض طبیعی و امکان دسترسی به بخش‌های مختلف و در نظر گرفتن منابع احتمالی آلودگی، نمونه‌برداری بر اساس روش استاندارد موجود، انجام گرفت، به این صورت که در هر ایستگاه، پنج جزء نمونه از رئوس و مرکز یک مربع یک متر در یک متر برداشت و مخلوط گردید تا نمونه مرکب حاصل شود. نمونه‌ها به کیسه‌های پلی‌اتیلنی منتقل و شماره‌گذاری شدند. موقعیت هر ایستگاه توسط دستگاه GPS ثبت شد. در مجموع ۳۰ نمونه خاک سطحی از عمق ۱۰-۲۰ سانتی متری و یک نمونه خاک زیرسطحی از عمق بیش از ۳۰ سانتی متر برداشت شد. از هر یک از سدهای باطله تر و خشک نیز یک نمونه مرکب برداشت شد. با توجه به امکان دسترسی به مناطق مختلف و توپوگرافی منطقه، نمونه‌برداری از خاک‌های محدوده معدنی به روش تصادفی و

نمونه برداری از خاک های کشاورزی به صورت سیستماتیک انجام گردید (شکل ۳-۱). در جدول ۳-۱ موقعیت مکانی ایستگاه های نمونه برداری ارائه شده است.



شکل ۳-۱- موقعیت مکانی ایستگاه های نمونه برداری



جدول ۳-۱- موقعیت جغرافیایی نمونه‌های خاک

عرض جغرافیایی	طول جغرافیایی	شماره نمونه	کاربری	
32° 29' 52" N	51° 35' 22" E	*5	کشاورزی	
32° 29' 59" N	51° 35' 38" E	6		
32° 31' 00" N	51° 33' 39" E	7		
32° 30' 58" N	51° 33' 39" E	8		
32° 30' 59" N	51° 33' 35" E	*9		
32° 29' 56" N	51° 35' 44" E	10		
32° 30' 13" N	51° 34' 41" E	13		
32° 31' 30" N	51° 32' 40" E	18		
32° 31' 18" N	51° 32' 53" E	19		
32° 31' 06" N	51° 33' 07" E	20		
32° 30' 54" N	51° 33' 21" E	21		
32° 30' 42" N	51° 33' 33" E	22		
32° 30' 31" N	51° 33' 47" E	23		
32° 30' 19" N	51° 33' 57" E	24		
32° 31' 06" N	51° 32' 39" E	25		
32° 30' 58" N	51° 32' 53" E	26		
32° 30' 45" N	51° 33' 04" E	*27		
32° 30' 31" N	51° 33' 20" E	28		
32° 30' 17" N	51° 33' 35" E	29		
32° 30' 07" N	51° 33' 46" E	30		
32° 31' 51" N	51° 33' 38" E	*1		معدنی
32° 30' 17" N	51° 35' 51" E	3		
32° 30' 23" N	51° 35' 08" E	4		
32° 30' 22" N	51° 34' 49" E	11		
32° 30' 16" N	51° 34' 47" E	12		
32° 30' 36" N	51° 34' 18" E	14		
32° 31' 07" N	51° 34' 05" E	16		
32° 31' 11" N	51° 33' 46" E	17		
32° 30' 18" N	51° 34' 49" E	*2		سد باطله
32° 30' 12" N	51° 35' 36" E	*15		

\* نمونه‌هایی که استخراج ترتیبی بر روی آنها انجام گرفته است. در فصل پنج نمونه‌های ۵، ۹، ۲۷، ۱، ۲ و ۱۵ به ترتیب با نمادهای C1، C2، C3، M، DT و WT نشان داده شده‌اند.

نمونه‌های برداشت شده در دمای آزمایشگاه خشک و پس از خارج کردن قطعه سنگ‌ها و باقی‌مانده‌های گیاهی و فضولات، از الک ۲ میلی متر عبور داده شدند. سپس نمونه‌ها توسط دستگاه گرایندر کاملاً پودر شدند تا اندازه ذرات به کمتر از ۷۲ میکرون برسد.

### ۳-۳- اندازه‌گیری ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی نمونه‌ها

در این مطالعه ویژگی‌های خاک شامل بافت، pH، درصد ماده آلی، درصد کربنات و ظرفیت تبادل کاتیونی<sup>۲۰</sup> در آزمایشگاه آب شناسی و زیست محیطی دانشکده علوم زمین دانشگاه صنعتی شاهرود اندازه‌گیری شدند.

#### ۳-۳-۱- دانه‌بندی و بافت

برای تعیین بافت نمونه‌های خاک، در حدود ۲۰۰ گرم از هر نمونه وزن شده و با سری‌های الک ۱۸، ۳۵، ۶۰، ۱۲۰ و ۲۳۰ مش به وسیله دستگاه الک مکانیکی به مدت ۲۰ دقیقه الک می‌گردد و ذرات باقی‌مانده روی هر الک به صورت جداگانه وزن می‌شود. ذرات عبور کرده از الک ۲۳۰ مش (۶۳ میکرون) که در ظرف زیرین جمع شده است برای آزمایش هیدرومتری و تفکیک ذرات سیلت و رس مورد استفاده قرار می‌گیرد.

برای تعیین درصد ذرات سیلت و رس به روش هیدرومتری، حدود ۵۰ گرم از نمونه عبور کرده از الک ۲۳۰ مش را در بشر ۲۵۰ cc ریخته و به آن محلول ۴ درصد هگزامتافسفات به عنوان ماده پراکنده‌ساز اضافه می‌شود. پس از ۱۲ ساعت، نمونه‌ها توسط همزن به مدت ۶۰ ثانیه مخلوط شده و به استوانه مدرج ۱ لیتری منتقل می‌شوند. استوانه مدرج تا نیمه از آب مقطر پر می‌شود و پس از قرار دادن هیدرومتر در درون استوانه، با آب مقطر به حجم رسانده می‌شود. سپس هیدرومتر از استوانه خارج شده و محلول به مدت ۶۰ ثانیه به آرامی تکان داده می‌شود و در جای ثابتی قرار داده می‌شود. پس از

---

<sup>20</sup>) Cation exchange capacity

۲۰ ثانیه هیدرومتر را وارد استوانه کرده و با گذشت ۴۰ ثانیه اولین قرائت انجام می‌شود ( $F_a$ ). پس از گذشت ۱ ساعت قرائت دوم ( $F_b$ ) و پس از ۲ ساعت قرائت سوم ( $F_c$ ) انجام می‌گیرد. پس از هر قرائت لازم است هیدرومتر با آب مقطر شسته شود. در شروع آزمایش و پس از هر بار قرائت دما نیز یادداشت می‌شود تا در صورت نیاز تصحیح حرارتی نیز انجام گیرد<sup>۲۱</sup>. درصد ذرات دارای قطر ماسه، سیلت

درشت، سیلت ریز و رس با استفاده از روابط زیر به دست می‌آید (فرقانی، ۱۳۸۸):

$$\% \text{Sand} = 100 - F_a/M \times 100 \quad (\text{رابطه ۱-۳})$$

$$\% \text{Coarse silt} = F_a - F_b/M \times 100 \quad (\text{رابطه ۲-۳})$$

$$\% \text{Fine silt} = F_b - F_c/M \times 100 \quad (\text{رابطه ۳-۳})$$

$$\% \text{Clay} = F_c/M \times 100 \quad (\text{رابطه ۴-۳})$$

که در آن  $M$  وزن نمونه بر حسب گرم می‌باشد. با تعیین درصد رس، سیلت و ماسه و با استفاده از نرم افزار TAL for windows 4.2 می‌توان بافت خاک را تعیین کرد.

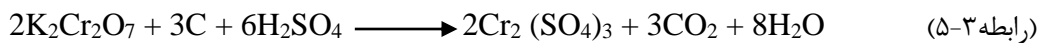
### ۳-۳-۲- اسیدیته (pH)

pH نمونه‌ها با استفاده از روش استاندارد سازمان حفاظت محیط زیست ایالات متحده (EPA Test Method, 1998, Method 9045) تعیین گردید. در این روش، ۲۰ گرم از خاک عبور داده شده از الک ۰/۵ میلی‌متر توسط ترازوی دقیق وزن و در بشر ۵۰ cc ریخته شد. سپس ۲۰ cc آب مقطر به هر نمونه اضافه گردید و نمونه‌ها به مدت ۵ دقیقه روی همزن قرار داده شدند. پس از آن که نمونه‌ها به مدت یک ساعت در حالت سکون قرار گرفتند، pH توسط دستگاه pH متر کالیبره شده مدل (Jenway 3510) تعیین شد.

<sup>21</sup> در صورتی که دمای محیط آزمایش  $20^\circ\text{C}$  نباشد بر سرعت سقوط ذرات اثر گذاشته و باید تصحیح حرارتی به این صورت انجام شود: به ازای هر یک درجه فزونی دما، عدد ۰/۳۶ به عدد خوانده شده اضافه می‌گردد و به ازای هر یک درجه کمتر از دمای استاندارد عدد ۰/۳۶ از عدد خوانده شده کسر می‌گردد.

### ۳-۳-۳- مقدار ماده آلی

تعیین درصد ماده آلی از طریق تعیین مقدار کربن آلی در نمونه‌ها با استفاده از روش تیتراسیون توسط محلول فروآمونیم سولفات انجام گرفت (Chopin and Alloway, 2007). در این روش ۱ گرم خاک رد شده از الک ۰/۵ میلی‌متر را در ارلن ریخته و به آن ۱۰ میلی‌لیتر دی‌کرومات پتاسیم ۱N و سپس به سرعت ۲۰ میلی‌لیتر اسیدسولفوریک غلیظ اضافه می‌شود. ارلن بلافاصله به آرامی برای مدت ۱ دقیقه تکان داده شده و برای مدت ۳۰ دقیقه به حالت ساکن رها می‌شود. در این مرحله رابطه زیر برقرار است:



سپس ۲۵۰ میلی‌لیتر آب مقطر به محلول اضافه نموده و بعد از سرد شدن، به آن ۱۰ قطره معرف ارتوفنانتروپین ۰/۰۲۵ گرم در لیتر، اضافه و با فروآمونیم سولفات تیتراسیون می‌شود. نزدیک به مراحل انتهایی تیتراسیون رنگ محلول سبز کدر می‌شود که با اضافه کردن چند قطره فروآمونیم سولفات در مجاورت اندیکاتور به رنگ قرمز درمی‌آید. این مراحل برای نمونه تهی (نمونه فاقد خاک) تکرار می‌شود. درصد ماده آلی توسط رابطه زیر (رابطه ۳-۶) محاسبه می‌گردد.

$$OM\% = \frac{N \times (V_1 \times V_2) \times 10 \times 0.003 \times 100}{V_1 \times W} \quad (\text{رابطه ۳-۶})$$

که در این رابطه، W وزن خاک خشک شده در هوای آزاد؛  $V_1$  حجم فروآمونیم سولفات مصرفی برای نمونه تهی (بر حسب میلی‌لیتر)؛  $V_2$  حجم فروآمونیم سولفات مصرفی برای نمونه خاک (بر حسب میلی‌لیتر)؛ و N نرمالیت فروآمونیم سولفات می‌باشد.

### ۳-۳-۴- درصد کربنات کلسیم

کربنات غیر آلی چه به شکل کربنات کلسیم (کلسیت) و چه به شکل کربنات منیزیم (دولومیت) یا ترکیبی از هر دو، توسط فرآیند هوازدگی سنگ مادر به خاک وارد می‌شود. درصد کربنات نمونه‌ها

توسط محلول‌های اسیدی و با روش تیتراسیون برگشتی تعیین گردید. در این روش ۱ گرم از نمونه خشک شده که اندازه ذرات آن در حدود ۰/۱۵ mm است را در یک ارلن ۲۵۰ cc ریخته و ۱۰ ml هیدروکلریک اسید ۱ نرمال به آن اضافه می‌شود. نمونه به مدت یک شب در محیط آزمایشگاه باقی می‌ماند. سپس ۱۰۰ ml آب مقطر و چند قطره معرف فنل فتالین به هر نمونه اضافه می‌شود و سپس با محلول هیدروکسید سدیم ۱ نرمال تیتراژ می‌شود تا رنگ صورتی پدیدار گردد. با ثبت حجم هیدروکسید سدیم مصرفی درصد کربنات با استفاده از رابطه ۳-۷ محاسبه می‌شود:

$$\%CaCO_3 = [(10 \times N_{HCl}) - (R \times N_{NaOH})] \times 0.05 \times \frac{100}{W_t} \quad (\text{رابطه ۳-۷})$$

که در این رابطه،  $N_{HCl}$  نرمالیت هیدروکلریک اسید،  $N_{NaOH}$  نرمالیت هیدروکسید سدیم،  $R$  حجم هیدروکسید سدیم مصرف شده (بر حسب میلی‌لیتر) و  $W_t$  وزن خاک خشک مصرف شده (بر حسب گرم) می‌باشد.

### ۳-۳-۵- ظرفیت تبادل کاتیونی

ظرفیت تبادل کاتیونی از راه محاسبه جذب و رهاسازی یون‌های آمونیم ( $NH_4^+$ ) در یک محلول آمونیم استات یک مولار در  $pH=7$  تعیین می‌شود. CEC به عنوان تابعی از  $pH$ ، اندازه ذرات و سایر یون‌های در حال تبادل تغییر می‌کند. CEC هنگامی ایجاد می‌شود که سطح یک کانی دارای بار خالص منفی است. کانی‌های رسی معمولاً دارای سطح بار منفی هستند مگر در  $pH$  بسیار پایین (کمتر از ۲ تا ۳). ظرفیت تبادل کاتیونی نمونه‌ها بر اساس روش استاندارد سازمان حفاظت محیط زیست ایالات متحده (EPA, 1995) تعیین گردید. در این روش، ۵ گرم خاک خشک را در لوله سانتریفیوژ ریخته شد و ۳۳ میلی‌لیتر محلول استات سدیم ۱ نرمال با  $pH=8/2$  به آن اضافه گردید. نمونه ۵ دقیقه روی همزن قرار گرفت و سپس به مدت ۵ دقیقه با دور ۲۵۰۰ سانتریفیوژ شد؛ این مرحله سه بار تکرار و هر بار محلول دور ریخته شد. در مرحله بعد نمونه با ۳۳ میلی‌لیتر اتانول ۹۵٪

شسته شد. سپس ۳۳ میلی لیتر استات آمونیم ۱ نرمال با pH=۷ به لوله اضافه شد و مجدداً ۵ دقیقه روی همزن قرار گرفت و ۵ دقیقه نیز سانتریفیوژ انجام شد. این عمل سه بار تکرار گردید و هر بار محلول در یک بالن ژوژه ریخته شد تا به حجم نهایی ۹۹ میلی لیتر برسد. این محلول با استات آمونیم به حجم ۱۰۰ میلی لیتر رسانده شد و در صورت لزوم، محلول به دست آمده فیلتر گردید. سپس غلظت سدیم نمونه‌ها توسط دستگاه جذب اتمی آزمایشگاه میکروشمی دامغان، تعیین گردید. ظرفیت تبادل کاتیونی در ۱۰۰ گرم خاک با استفاده از رابطه ۳-۸ محاسبه می‌شود.

(رابطه ۳-۸)

$$CEC = \frac{\text{غلظت سدیم بر حسب meq}}{L} \times \frac{1}{1000} \times 100 \times \text{حجم محلول سدیم اندازه گیری شده}$$

وزن خاک خشک

### ۳-۴- تعیین غلظت کل عناصر

برای تعیین غلظت کل عناصر در نمونه‌های مورد مطالعه، از روش هضم چهار اسید (HF+HClO<sub>4</sub>+HNO<sub>3</sub>+HCl) استفاده شد. هضم نمونه‌ها و تعیین غلظت کل عناصر توسط دستگاه ICP-MS آزمایشگاه شرکت زرآزما انجام شد.

### ۳-۵- بررسی گونه‌سازی عناصر با استفاده از روش استخراج ترتیبی

تعیین غلظت کل عناصر به تنهایی نمی‌تواند وسیله‌ای مناسب برای شرح وضعیت آلودگی منطقه و میزان سمناکی عناصر در محیط باشد (Rao et al., 2008; Rodriguez et al., 2009). بنابراین جهت تعیین میزان تحرک و سمناکی عناصر، تعیین گونه‌سازی شیمیایی (Speciation) آنها توسط روش‌های مختلف استخراج ترتیبی الزامی است. در بین روش‌های استخراج ترتیبی، روشی که توسط تسیر و همکاران (Tessier et al., 1979) ارائه شده بیشتر مورد استفاده قرار گرفته است (Hooda, 2010). در روش استخراج ترتیبی تسیر، عناصر موجود در فازهای زیر قابل استخراج هستند:

الف) فاز تبادلی پذیر (Exchangable)

ب) فاز متصل به کربنات (Bounded to Carbonates)

پ) فاز متصل به اکسیدهای آهن و منگنز (Bounded to Fe/Mn Oxides) یا فاز قابل احیا (Reducible)

ج) فاز متصل به ماده آلی (Bounded to Organics/Sulfides) یا فاز قابل اکسید (Oxidizable).

د) فاز باقی مانده (Residuals). این فاز شامل فلزات قرار گرفته در ساختار کانی‌های سیلیکاتی می‌باشد.

جدول ۲-۳ مراحل روش استخراج ترتیبی تسیر (Tessier et al., 1979) در ۱ گرم نمونه پودر شده را نشان می‌دهد.

جدول ۲-۳- روش استخراج ترتیبی اصلاح شده تسیر و همکاران (Tessier et al., 1979)

شرایط آزمایشگاهی	محلول‌ها	اجزاء (فاز)
۱ ساعت در دمای ۲۵ °C	1M MgCl <sub>2</sub> , pH=7	I تبادل پذیر
۵ ساعت در دمای ۲۵ °C	1M NaOAc, pH= 5 (acetic acid adjust)	II متصل به کربنات
۶ ساعت در دمای ۲۵ °C	0.04 M NH <sub>2</sub> OH.HCl – 25% v/v HOAc, pH= 2	III متصل به اکسیدهای Fe و Mg
۲ ساعت در دمای ۸۵ °C	0.02 M HNO <sub>3</sub> – 30% v/v H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	
۳ ساعت در دمای ۸۵ °C	30% v/v H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	IV متصل به ماده آلی
۳۰ دقیقه در دمای ۲۵ °C	3.2 M NH <sub>4</sub> OAc	
	HCl, HNO <sub>3</sub> , HF	VI متصل به فاز باقی مانده

غلظت عناصر در محلول‌های استخراج شده در هر مرحله، توسط دستگاه ICP - OES آزمایشگاه شرکت زرازا تعیین شد.

نتایج به دست آمده از استخراج ترتیبی ممکن است با خطا همراه باشد. بروز خطا به دلیل انجام مراحل متعدد استخراج و از دست رفتن ماده در فرآیند شستشوی نمونه بعد از هر مرحله استخراج، ناهمگنی نمونه‌ها و پایین بودن غلظت عناصر در هر محلول استخراج شده، در مقایسه با حد آشکارسازی دستگاه رخ می‌دهد. ارزیابی دقت روش استخراج ترتیبی به وسیله درصد بازیافت انجام می‌گیرد (Forghani et al., 2009). برای تعیین درصد بازیافت، از نسبت مجموع غلظت‌های به دست آمده در محلول‌های استخراج شده به غلظت کل عنصر در نمونه، استفاده می‌گردد (رابطه ۳-۹).

$$R\% = \left( \frac{\sum F_1 + F_2 + F_n}{\text{Total}} \right) \times 100 \quad (\text{رابطه ۳-۹})$$

### ۳-۶- ارزیابی آلودگی نمونه‌های مورد مطالعه

ضریب غنی شدگی<sup>۲۲</sup> (EF)، ضریب زمین انباشت<sup>۲۳</sup> (I<sub>geo</sub>)، ضریب آلودگی منفرد<sup>۲۴</sup> (ICF)، ضریب آلودگی کلی (GCF) و ضریب تحرک<sup>۲۵</sup> از مهم‌ترین شاخص‌های مورد استفاده در مطالعات زیست محیطی هستند که برای تعیین شدت آلودگی نمونه‌ها به عناصر استفاده می‌شوند. سه شاخص آخر با استفاده از نتایج استخراج ترتیبی محاسبه می‌شوند.

#### ۳-۶-۱- ضریب غنی شدگی

به منظور ارزیابی شدت آلودگی و نیز برای تعیین منشأ عناصر در خاک (زمین‌زاد یا انسان‌زاد) از ضریب غنی شدگی استفاده می‌شود (Abraham and Parker, 2008; Mediola et al., 2008). در محاسبه ضریب غنی شدگی، غلظت عنصر مورد نظر توسط یک غلظت یک عنصر زمین‌زاد و خنثی (از

<sup>22</sup>) Enrichment factor

<sup>23</sup>) Geoaccumulation index

<sup>24</sup>) Individual contamination factor

<sup>25</sup>) Mobility Factor



نظر زمین شیمیایی) بهنجار می‌شود تا اثر اندازه ذرات و کانی‌شناسی نمونه‌ها خنثی شود (Guang Gu, 2012)، بنابراین این ضریب توسط رابطه زیر (رابطه ۳-۱۰) تعیین می‌شود:

$$EF = \frac{\left(\frac{M_{sample}}{N_{sample}}\right)}{\left(\frac{M_{Background}}{N_{Background}}\right)} \quad (\text{رابطه ۳-۱۰})$$

که در آن  $M_{sample}$  غلظت فلز مورد نظر در نمونه خاک،  $N_{sample}$  غلظت عنصر بهنجار کننده در نمونه خاک،  $M_{background}$  غلظت عنصر مورد نظر در ماده زمینه یا مرجع و  $N_{background}$  غلظت عنصر بهنجار کننده در ماده زمینه یا مرجع است (Abraham & Parker, 2008).

عناصر خنثی ژئوشیمیایی که در محاسبه ضریب غنی شدگی از آنها استفاده می‌شود عبارتند از Sc, Fe, Ti, Zr, Al, Li. همچنین توزیع آماری عنصر بهنجار کننده باید در نمونه‌های مورد مطالعه نرمال باشد، به عبارتی کمترین تغییرات را از لحاظ غلظت کل نشان دهد. به طور کلی، در صورتی که مقدار EF عنصری از ۲ کمتر باشد، نمونه نسبت به آن عنصر فاقد آلودگی و بالاتر بودن ضریب غنی شدگی از ۲ نشانگر آلودگی نمونه به عنصر است (Guang Gu, 2012). در جدول ۳-۳ رده‌بندی ساترلند (Sutherland, 2000) برای توصیف شدت آلودگی ارائه شده است.

جدول ۳-۳- رده بندی مقادیر ضریب غنی شدگی (Sutherland, 2000)

شدت غنی شدگی	EF
بدون غنی شدگی تا غنی شدگی اندک	$EF < 2$
غنی شدگی متوسط	$EF = 2 - 5$
غنی شدگی قابل توجه	$EF = 5 - 20$
غنی شدگی بسیار بالا	$EF = 20 - 40$
غنی شدگی بی‌نهایت بالا	$EF > 40$

ضریب غنی شدگی را نسبت به استانداردهای مختلفی می‌سنجند که از آن جمله می‌توان به غلظت‌های استاندارد جهانی در خاک، غلظت‌های استاندارد در پوسته زمین و غلظت‌های موجود در نمونه زمینه منطقه مورد نظر، اشاره کرد.

### ۳-۶-۲- ضریب زمین انباشت

ضریب زمین انباشت ( $I_{geo}$ ) اول بار توسط مولر (Muller) در سال ۱۹۷۹ معرفی شد. از این ضریب می‌توان برای رده‌بندی کیفی خاک استفاده کرد. در این ضریب از ترکیب شیل میانگین به عنوان ماده مرجع استفاده می‌شود. ضریب زمین انباشت به صورت زیر (رابطه ۳-۱۱) محاسبه می‌شود:

$$I_{geo} = \log_2 [C_n / 1.5B_n] \quad (\text{رابطه ۳-۱۱})$$

در این رابطه،  $C_n$  غلظت عنصر مورد مطالعه در نمونه،  $B_n$  غلظت عنصر مورد مطالعه در مقدار زمینه و ضریب ۱/۵ نیز برای تصحیح تأثیر لیتولوژی و تغییرات سنگ شناختی می‌باشد (Moore et al., 2009). بر اساس ضریب زمین انباشت هفت رده از آلودگی را می‌توان مشخص نمود (جدول ۳-۴):

جدول ۳-۴- مقادیر شاخص زمین انباشت در رده بندی مولر (Habes, 2006; Luoping et al., 2007)

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

### ۳-۶-۳- ضریب آلودگی منفرد

ضریب آلودگی منفرد با استفاده از نتایج استخراج ترتیبی، شدت آلودگی خاک به عناصر بالقوه سمی را مشخص می‌کند. ضریب آلودگی منفرد از مجموع غلظت هر عنصر در چهار جزء اول هر نمونه (اجزایی با تحرک و زیست دسترس پذیری بیشتر) تقسیم بر غلظت آن عنصر در جزء باقی‌مانده نمونه به دست می‌آید (رابطه ۳-۱۲)، (Ikem et al., 2003).

$$ICF = [F_1 + F_2 + F_3 + F_4 + F_5 / F_6] \quad (\text{رابطه ۳-۱۲})$$

### ۳-۶-۴- ضریب تحرک

ضریب تحرک عناصر با رابطه زیر (رابطه ۳-۱۳) محاسبه می‌گردد:

$$MF = \frac{F_1 + F_2}{\sum \text{fractions}} \quad (\text{رابطه ۳-۱۳})$$

در این رابطه،  $F_1$  فاز تبادل پذیر و  $F_2$  فاز و متصل به کربنات می‌باشد.

### ۳-۷- تحلیل آماری داده‌ها

در مطالعات زیست محیطی، استفاده از روش‌های آنالیز چند متغیره (مانند تعیین ضرایب همبستگی<sup>۲۶</sup>، PCA<sup>۲۷</sup> و CA<sup>۲۸</sup>) برای تعیین رابطه بین پارامترهای فیزیکیوشیمیایی نمونه‌ها و غلظت عناصر متداول می‌باشد. آنالیز تحلیل مؤلفه اصلی و ضرایب غنی شدگی در کنار یکدیگر به تعیین منشأ آلودگی کمک می‌کنند (Guang Gu, 2012).

پیش از انجام آنالیزهای آماری لازم است از نرمال بودن توزیع متغیرها اطمینان یافت. این امر با استفاده از آزمون‌هایی مانند آزمون کولموگروف-اسمیرنوف (Kolmogorov-Smirnov) انجام می‌شود. تبدیل لگاریتمی عملی است که بیشتر متغیرها را به حالت نرمال نزدیک می‌کند و به طور قابل توجهی کشیدگی و چولگی را که می‌توانند نتایج آنالیز را به شدت تحت تأثیر قرار دهند، کاهش می‌دهد. پس از نرمال سازی توزیع داده‌ها، آنالیز تحلیل مؤلفه اصلی انجام می‌شود. برای انجام مطالعات آماری در این پژوهش، نرم افزار SPSS 15.0 for Windows Evaluation Version استفاده شد.

### ۳-۷-۱- ضریب همبستگی

برای تعیین منشأ عناصر و عوامل مؤثر بر توزیع آنها در نمونه‌های خاک، بررسی همبستگی بین پارامترهای فیزیکیوشیمیایی مختلف خاک با غلظت عناصر ضروری است. ضریب همبستگی شاخصی

<sup>26</sup>) Correlation coefficient

<sup>27</sup>) Principal component analysis

<sup>28</sup>) Cluster analysis

است ریاضی که رابطه بین دو متغیر را توصیف می‌کند. اگر مقادیر دو متغیر شبیه هم تغییر کند یعنی با کم یا زیاد شدن یکی دیگری هم کم یا زیاد شود به گونه‌ای که بتوان رابطه آنها را به صورت یک معادله بیان کرد، بین این دو متغیر همبستگی وجود دارد. برای سنجش همبستگی ضرایب گوناگونی به کار می‌رود که مهم‌ترین آنها ضریب همبستگی ساده پیرسون، ضریب همبستگی اسپیرمن و ضریب همبستگی کندال است.

### ۳-۷-۲- تحلیل مؤلفه اصلی

آنالیز PCA، اطلاعات پیچیده را به چند فاکتور ساده و قابل فهم تبدیل می‌کند و به این ترتیب تفسیر روابط بین عناصر بالقوه سمی و ویژگی‌های نمونه را آسان‌تر می‌سازد (Acosta, 2011). هدف اصلی کاربرد این روش آماری، خلاصه کردن داده‌ها است. تحلیل مؤلفه اصلی ابتدا مؤلفه‌ای را استخراج می‌کند که نمایانگر حداکثر تغییر درون داده‌ها باشد و سپس مؤلفه‌های بعدی استخراج می‌شود (Kumru and Bakac, 2003).

### ۳-۷-۳- آنالیز خوشه‌ای

هدف از آنالیز خوشه‌ای نظم دادن و گروه‌بندی داده‌های مختلف است به نحوی که درجه ارتباط بین متغیرهای متعلق به یک گروه، حداکثر و درجه ارتباط بین دو متغیر متعلق به گروه‌های مختلف حداقل باشد. به عبارت دیگر، مشاهدات هر گروه بیشترین شباهت و مشاهدات گروه‌های مختلف کمترین شباهت را با هم دارند. در مطالعات زیست محیطی، آنالیز خوشه‌ای، عناصر با منشأ یا ویژگی‌های ژئوشیمیایی متفاوت و نیز سایت‌های نمونه‌برداری مختلف را از هم جدا می‌کند و معمولاً به صورت مکمل PCA در نظر گرفته می‌شود.

### ۳-۷-۴- تحلیل واریانس<sup>۲۹</sup> ANOVA

تحلیل واریانس یک شیوه بسیار قوی آماری است که می‌تواند برای جداسازی و برآورد علل مختلف تغییرات به کار رود. تحلیل می‌تواند در مواردی به کار رود که در آنها بیش از یک منشأ خطای تصادفی وجود دارد. در این تحقیق از روش تحلیل واریانس جهت بررسی تفاوت بین کاربری‌های کشاورزی و معدنی استفاده شده است.

---

<sup>29</sup>) ANOVA: Analasys of variance

## فصل چهارم

# ارزیابی آلودگی خاک‌ها به عناصر بالقوه سمی

یکی از مهم‌ترین فعالیت‌های انسانی که سهم بسزایی در آلودگی خاک‌ها دارد، معدنکاری است که نه تنها باعث به هم ریختگی سطح زمین می‌گردد بلکه موجب افزایش غلظت عناصر بالقوه سمی در محیط‌های مجاور نیز می‌گردد (Siegel, 2002). در معادن سرب و روی با سنگ میزبان کربناتی، غالباً حجم زیادی از باطله تولید می‌شود و بنابراین، منابع آب و خاک در نزدیکی این معادن مستعد دریافت برخی عناصر بالقوه سمی مانند سرب، کادمیم، روی، آنتیموان، آرسنیک و نقره هستند. تحرک و زیست‌دسترس‌پذیری بالای عناصر در خاک نقش مهمی در جذب این آلاینده‌ها توسط گیاهان و جانوران دارد (Nannoni and Protano, 2011).

رفتار عناصر در خاک معمولاً توسط ویژگی‌های فیزیکوشیمیایی خاک (مانند حضور کانی‌های رسی، اکسی‌هیدروکسیدهای آهن و منگنز، ماده آلی، کربنات، pH، شرایط رداکس، و سایر پارامترها) و واکنش‌هایی مانند جذب و ته‌نشینی هم‌زمان کنترل می‌شود (Nannoni and Protano, 2011). هدف این بخش از پژوهش، ارزیابی شدت آلودگی در خاک‌های منطقه مورد مطالعه و تعیین منشأ احتمالی آنها است. به این منظور، ابتدا برخی ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی خاک (درصد ماده آلی، درصد کربنات، بافت و ظرفیت تبادل کاتیونی خاک) به جهت نقش مؤثر آنها در توزیع و رفتار ژئوشیمیایی عناصر توضیح داده می‌شود و سپس غلظت کل عناصر در نمونه خاک‌های سطحی<sup>۳۰</sup> و عمقی<sup>۳۱</sup>، مورد بحث قرار می‌گیرد.

به منظور ارزیابی شدت آلودگی، علاوه بر مقایسه میانگین غلظت‌ها با مقادیر استاندارد (ترکیب پوسته، خاک میانگین جهانی و شیل میانگین) از ضرایب ژئوشیمیایی چون ضرایب زمین انباشت و ضریب غنی‌شدگی نیز استفاده گردید. در نهایت با استفاده از ضرایب همبستگی و نیز روش‌های آماری چند

---

<sup>30</sup>) Top soil

<sup>31</sup>) Sub soil

متغیره<sup>۳۲</sup>، مانند تحلیل مؤلفه اصلی، تحلیل خوشه‌ای و تحلیل واریانس، منشأ احتمالی عناصر در نمونه‌های خاک تعیین شد.

## ۲-۴- ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی نمونه‌های خاک و باطله‌های فرآوری

### ۲-۴-۱- بافت

تعیین بافت خاک در تفسیر نحوه توزیع عناصر در خاک، از اهمیت زیادی برخوردار است (Camm et al. 2004). حضور اجزاء ریز دانه به ویژه سیلت و رس در خاک ظرفیت جذب عناصر بالقوه سمی را به شدت افزایش می‌دهد. جدول ۴-۱، بافت نمونه‌های خاک مورد مطالعه را بر اساس رده‌بندی استاندارد سازمان کشاورزی ایالات متحده<sup>۳۳</sup> نشان می‌دهد.

با توجه به جدول ۴-۱، در خاک‌های کشاورزی منطقه میزان رس بین ۱۲/۷۲ تا ۵۴/۸۸ درصد (میانگین ۳۵ درصد)، میزان سیلت بین ۱۱/۲۸ تا ۳۸ درصد (میانگین ۲۸/۱۴ درصد) و میزان ماسه بین ۱۱/۲۵ تا ۷۲ درصد (میانگین ۳۶/۶۴ درصد) تغییر می‌کند. در خاک‌های معدنی نیز میزان رس بین ۱۲/۷۲ تا ۳۲/۷۲ درصد (میانگین ۱۹/۸۸ درصد)، میزان سیلت بین ۹/۲۸ تا ۶۱/۲۸ درصد (میانگین ۲۸/۵۶ درصد) و میزان ماسه بین ۱۴ تا ۶۶ درصد (میانگین ۵۱ درصد) متغیر است. در دو نمونه برداشت شده از سد باطله فرآوری مقدار رس از ۱۶/۷۲ تا ۳۰/۷۲ درصد (میانگین ۲۳/۷۲ درصد)، مقدار سیلت بین ۴۳/۲۸ تا ۵۷/۲۸ درصد (میانگین ۵۰/۲۸ درصد) و مقدار ماسه از ۱۲ تا ۴۰ درصد (میانگین ۲۶ درصد) تغییر می‌نماید.

بر اساس رده‌بندی USDA، نمونه خاک‌های کشاورزی از نظر بافتی از نوع متوسط تا سنگین (Sandy Loam, Loam, Sandy Clay Loam, Clay Loam, Clay, Sandy Clay)، نمونه خاک‌های معدنی از نوع متوسط (Clay Loam, Sandy Loam, Silty Loam, Loam, Sandy Clay Loam) و

<sup>32</sup>) Multivariate statistical approaches

<sup>33</sup>) USDA



بافت نمونه‌های باطله فرآوری نیز از نوع متوسط (Loam, Silty Clay Loam) می‌باشند. بالاتر بودن درصد رس در خاک‌های کشاورزی احتمالاً به دلیل نقش پوشش گیاهی در جلوگیری از فرسایش بادی و آبی، و توپوگرافی مسطح زمین‌های کشاورزی است.

جدول ۴-۱- تعیین بافت نمونه‌های مورد مطالعه بر اساس رده‌بندی USDA

بافت خاک	رس (%)	سیلت (%)	ماسه (%)	شماره نمونه	نوع نمونه		
Sandy Loam	12.72	21.28	66.00	5	کشاورزی		
Loam	20.72	33.28	46.00	6			
Sandy Clay Loam	24.72	27.28	48.00	7			
Clay Loam	32.88	31.84	35.28	8			
Clay	54.88	33.84	11.28	9			
Sandy Clay loam	28.72	25.28	46.00	10			
Sandy loam	16.72	11.28	72.00	13			
Clay loam	33.00	32.00	35.00	18			
Clay loam	31.00	38.00	31.00	19			
Clay	54.00	22.00	24.00	20			
Clay	48.00	30.00	22.00	21			
Clay	45.00	37.00	18.00	22			
Clay loam	35.00	25.00	40.00	23			
Clay loam	38.00	24.00	38.00	24			
Clay loam	29.00	37.00	34.00	25			
Clay	52.10	33.63	14.27	26			
Clay	46.80	29.00	24.20	27			
Clay loam	35.00	25.00	40.00	28			
Clay loam	40.00	18.00	42.00	29			
Sandy Clay	39.00	15.00	46.00	30			
Clay loam	28.72	39.28	32.00	1		معدنی	
Silt loam	24.72	61.28	14.00	3			
loam	20.88	35.84	43.28	4			
loam	18.72	37.28	44.00	11			
Sandy clay loam	32.72	9.28	58.00	12			
Sandy loam	12.72	21.28	66.00	14			
Silt loam	16.88	12.72	21.28	16			
Sandy loam	18.88	15.84	65.28	17			
Loam	16.72	43.28	40.00	2			باطله فرآوری*
Silty Clay loam	30.72	57.28	12.00	15			

\* نمونه ۲ از سد باطله قدیمی (خشک) و نمونه ۱۵ از سد باطله جدید (تر) برداشت شده است.

#### ۴-۲-۲- اسیدیته (pH)

در جدول ۴-۲ مقادیر حداقل، حداکثر، و میانگین pH نمونه‌های مورد مطالعه آورده شده است.

جدول ۴-۲- pH نمونه‌های برداشت شده در منطقه مورد مطالعه

نوع نمونه	pH
کشاورزی	حداقل 7.00
	حداکثر 8.80
	میانگین 7.81
معدنی	حداقل 7.99
	حداکثر 8.45
	میانگین 8.32
باطله فرآوری	سد باطله قدیمی 7.72
	سد باطله جدید 8.05
	میانگین 7.89

به طور کلی، pH نمونه‌های مورد مطالعه در محدوده خنثی تا قلیایی قرار دارد که با توجه به رخنمون توالی‌های کربناتی در منطقه، قابل انتظار است. خنثی بودن نمونه‌های باطله فرآوری را می‌توان به کربناتی بودن سنگ میزبان توده‌های معدنی و همچنین اضافه نمودن مواد قلیایی مانند آهک در مراحل فلوتاسیون جهت خنثی نمودن pH پالپ نسبت داد (فصل ۱ بخش ۱-۶-۲-۳). با این حال pH باطله جدید اندکی بالاتر از pH باطله قدیمی است. این امر می‌تواند ناشی از اکسایش کانی‌های سولفیدی در طی هوازگی باطله فرآوری و تشکیل کانی‌های ثانویه باشد که باعث افزایش نسبی اکتیویته یون  $H^+$  می‌شود (Anju and Banerjee, 2010).

pH خاک‌های کشاورزی از ۷/۰۰ تا ۸/۸ (میانگین ۷/۸۱) تغییر می‌کند. pH در نمونه‌های معدنی نیز بین ۷/۹۹ و ۸/۴۵ (میانگین ۸/۳۲) است. pH نمونه‌های باطله فرآوری قدیمی و جدید به ترتیب ۷/۷۲ و ۸/۰۵ و میانگین آنها ۷/۸۹ می‌باشد.

روند کلی کاهش pH در نمونه‌های مورد مطالعه به این صورت است:

pH خاک‌های معدنی < pH باطله‌های فرآوری < pH خاک‌های کشاورزی

این روند با روند کلی کاهش کربنات در نمونه‌های خاک (بخش ۴-۲-۴) همخوانی دارد، به عبارتی بالاتر بودن pH نمونه‌ها احتمالاً در ارتباط با بالاتر بودن درصد کربنات آنها است.

#### ۴-۲-۳- مقدار ماده آلی

با توجه به جدول ۴-۳، مقدار ماده آلی در خاک‌های کشاورزی بین ۰/۲۷ و ۱/۰۳ درصد (میانگین ۰/۷۸ درصد) متغیر است. مقدار ماده آلی در خاک‌های معدنی بین ۰/۰۲ و ۱/۱۳ درصد (میانگین ۰/۳۱ درصد) و در نمونه‌های سد باطله فرآوری به طور میانگین ۰/۲۵ درصد می‌باشد. روند کلی کاهش ماده آلی در نمونه‌های مورد مطالعه به شکل زیر می‌باشد:

ماده آلی خاک‌های کشاورزی < ماده آلی خاک‌های معدنی < ماده آلی باطله‌های فرآوری

به طور کلی خاک‌های این منطقه از لحاظ ماده آلی چندان غنی نیستند و افزایش نسبی آن در خاک‌های کشاورزی به دلیل افزودن کودهای حیوانی (کود مرغی) می‌باشد.

جدول ۴-۳- مقادیر ماده آلی در نمونه‌های مورد مطالعه

نوع نمونه	ماده آلی (درصد)
کشاورزی	حداقل 0.27
	حداکثر 1.03
	میانگین <b>0.78</b>
معدنی	حداقل 0.02
	حداکثر 1.13
	میانگین <b>0.31</b>
باطله فرآوری	حداقل 0.25
	حداکثر 0.26
	میانگین <b>0.25</b>

#### ۴-۲-۴- مقدار کربنات کلسیم

بیشتر خاک‌های مناطق خشک و نیمه خشک کربناتی هستند. در این مناطق ممکن است بیش از ۵۰ درصد خاک از کانی‌های کربناتی تشکیل شده باشد.

جدول ۴-۴، مقادیر کربنات را در نمونه‌های مورد مطالعه نشان می‌دهد. درصد کربنات کلسیم در خاک‌های کشاورزی بین ۲۰ و ۴۸ درصد (میانگین ۴۱/۷۰٪) و در خاک‌های معدنی بین ۳۸ و ۴۷ درصد (میانگین ۴۴/۶۳٪) در تغییر می‌باشد. درصد کربنات کلسیم نمونه‌های باطله فرآوری نیز از ۳۹ تا ۴۵ درصد (میانگین ۴۲٪) تغییر می‌کند.

میانگین کربنات در هر دو نمونه باطله بسیار بالا می‌باشد که نشانگر ماهیت قلیایی این باطله‌ها است. روند کلی کاهش درصد کربنات کلسیم نمونه‌های مورد مطالعه به شکل زیر می‌باشد:

کربنات کلسیم خاک‌های معدنی < کربنات کلسیم باطله‌های فرآوری < کربنات کلسیم خاک‌های

#### کشاورزی

جدول ۴-۴- درصد کربنات کلسیم در نمونه‌های خاک منطقه مورد مطالعه

نوع نمونه	کربنات کلسیم (درصد)
کشاورزی	حداقل 20.00
	حداکثر 48.00
	<b>41.70</b> میانگین
معدنی	حداقل 38.00
	حداکثر 47.00
	<b>44.63</b> میانگین
باطله فرآوری	حداقل 39.00
	حداکثر 45.00
	<b>42.00</b> میانگین

#### ۴-۲-۵- ظرفیت تبادل کاتیونی

جدول ۴-۵ مقادیر CEC نمونه‌های مورد مطالعه را نشان می‌دهد. میانگین ظرفیت تبادل کاتیونی در نمونه‌های باطله ۱۲/۰۸ میلی‌اکی‌والان در ۱۰۰ گرم، در نمونه خاک‌های معدنی ۱۱/۹۴ میلی‌اکی‌والان در ۱۰۰ گرم است. میانگین CEC نمونه خاک‌های کشاورزی ۱۵/۵۴ میلی‌اکی‌والان در ۱۰۰ گرم می‌باشد. روند کلی کاهش CEC در نمونه‌های مورد مطالعه به شکل زیر می‌باشد:

CEC خاک‌های کشاورزی < CEC باطله‌های فرآوری < CEC خاک‌های معدنی

ظرفیت تبادل کاتیونی یا CEC به حضور نمک‌های سدیم- پتاسیم، رس‌ها و هیدروکسیدهای آهن و منگنز، و ماده آلی نمونه بستگی دارد. بنابراین بالاتر بودن CEC خاک‌های کشاورزی نسبت به خاک‌های معدنی و نمونه‌های باطله فرآوری، ناشی از بالاتر بودن غلظت عناصری همانند سدیم و پتاسیم، میزان رس بالا (جدول ۴-۱) و ماده آلی بالاتر آنها در مقایسه با سایر نمونه‌ها است. این امر احتمالاً بر میزان جذب سطحی عناصر بالقوه سمی در نمونه خاک‌های کشاورزی تأثیر گذار می‌باشد.

جدول ۴-۵- ظرفیت تبادل کاتیونی در نمونه‌های خاک منطقه مورد مطالعه

نوع نمونه	CEC (meq/100g)	
کشاورزی	حداقل	11.2
	حداکثر	22.2
	میانگین	<b>15.54</b>
معدنی	حداقل	6.74
	حداکثر	16.88
	میانگین	<b>11.94</b>
باطله فرآوری	حداقل	10.96
	حداکثر	13.2
	میانگین	<b>12.08</b>

### ۳-۴- ژئوشیمی عناصر در نمونه‌های خاک مورد مطالعه

#### ۴-۳-۱- آمار توصیفی داده‌ها

در جدول ۴-۶ آمار توصیفی نمونه‌های خاک مورد مطالعه آورده شده است. میانگین غلظت نوزده عنصر در نمونه‌های مورد مطالعه در این پژوهش به ترتیب زیر کاهش می‌یابد (غلظت‌ها بر حسب ppm می‌باشد):

Al (47628.75) > Fe (26370.46) > Zn (4031.36) > Ti (2459.61) > Ba (1509.36) > Pb (711.64) > Mn (645.43) > Sr (436.07) > Zr (114.29) > V (73.04) > Cr (68.46) > Ni (48.61) > Cu (34.14) > As (30.81) > Sb (16.39) > Co (12.14) > Sc (10.2) > Cd (5.46) > Ag (0.41).

با توجه به نمودارهای ستونی توزیع عناصر در نمونه خاک‌های سطحی و همچنین ضریب تغییرات یا C.V. (که عبارتست از نسبت انحراف معیار به میانگین مقادیر:  $\frac{S.D.}{Mean}$ )، می‌توان عناصر مورد مطالعه را به دو گروه اصلی تقسیم کرد (شکل ۴-۱): گروه اول (نقره، آرسنیک، باریوم، کادمیم، سرب، آنتیموان، و روی)؛ شامل عناصری است که آشکارا فاقد توزیع نرمال هستند و دنباله‌های آنها به سمت غلظت‌های بالا کشیده شده است. این گروه ضریب تغییرات بالاتر از ۱ دارند. گروه دوم دربردارنده عناصری است که توزیع برخی از آنها به حالت نرمال بسیار نزدیک (آلومینیم، زیرکونیم، وانادیم، تیتانیم، اسکاندیم) و یا نزدیک (کبالت، مس، آهن، نیکل، منگنز، استرانسیم و کروم) است. با توجه به جدول ۴-۶، ضریب تغییرات این گروه از عناصر همگی از ۱ کمتر می‌باشد. با توجه به منحنی توزیع داده‌ها و مقادیر ضریب تغییرات، احتمالاً خاک‌های منطقه نسبت به عناصر گروه اول شدیداً آلوده، و نسبت به عناصر گروه دوم به میزان اندک آلوده یا فاقد آلودگی هستند. لازم به ذکر است که در بین عناصر گروه دوم، با توجه به مقادیر تیزشدگی<sup>۳۴</sup> و چولگی<sup>۳۵</sup> (جدول ۴-۶ و شکل ۴-۱)، توزیع عنصر

<sup>34</sup>) Kurtosis

<sup>35</sup>) Skewness

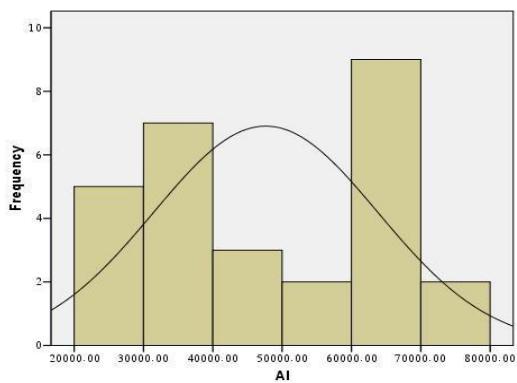
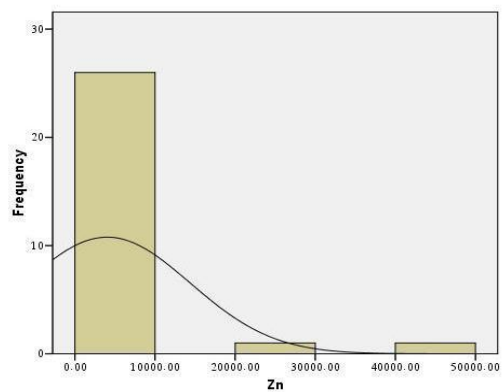
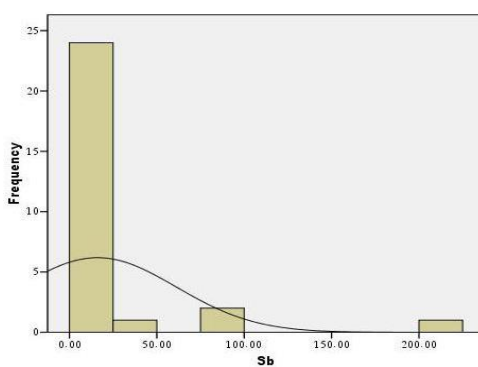
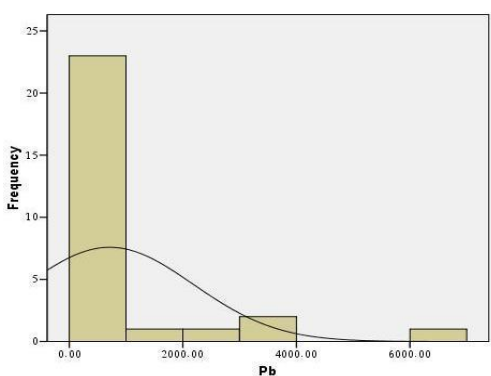
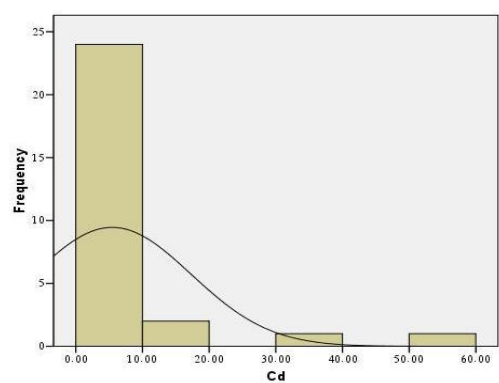
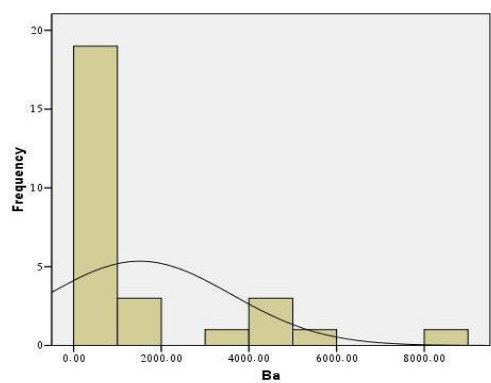
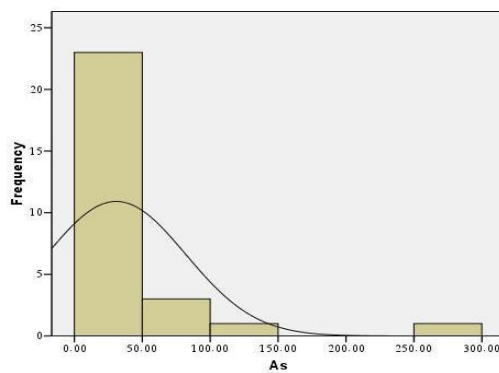
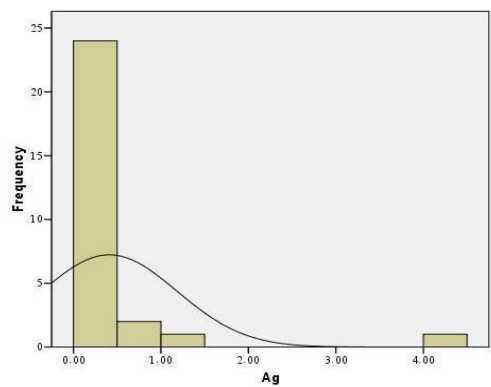
زیرکنیم دارای بیشترین شباهت به توزیع نرمال است، و بنابراین در این مطالعه می‌توان آن را به عنوان عنصر بهنجار کننده ژئوشیمیایی<sup>۳۶</sup> در نظر گرفت.

جدول ۴-۶- آمار توصیفی غلظت عناصر در نمونه‌های خاک مورد مطالعه و مقادیر میانگین خاک‌های جهانی (رفرنس)

element	Min.	Max. (ppm)	Mean	S. D.	C. V.	Skewness	Kurtosis	Reference value* (ppm)
<b>Ag</b>	0.1	4.2	0.41	0.77	1.89	4.71	23.43	0.4
<b>Al</b>	22681	71608	47628.75	16179.69	0.34	0.04	-1.7	67000
<b>As</b>	5.5	254	30.81	51.17	1.66	3.55	14.03	11.3
<b>Ba</b>	283	8561	1509.36	2089.57	1.38	2.05	3.85	568
<b>Cd</b>	0.15	55.1	5.46	11.82	2.16	3.36	12.12	0.6
<b>Co</b>	9	18	12.14	1.92	0.16	1.2	2.17	12
<b>Cr</b>	16	109	68.46	26.28	0.38	-0.09	-1.04	84
<b>Cu</b>	17	61	34.14	10.26	0.3	1.18	1.55	26
<b>Fe</b>	2351	46538	26370.46	13152.13	0.5	-0.05	-1.09	32000
<b>Mn</b>	464	989	645.43	122.42	0.19	0.75	0.76	760
<b>Ni</b>	29	68	48.61	12.28	0.25	0.14	-1.22	34
<b>Pb</b>	22	6239	711.64	1473.02	2.07	2.76	7.51	29
<b>Sb</b>	0.5	90.7	9.43	67.3	7.14	1.62	1.2	1.7
<b>Sc</b>	4.6	15.6	10.2	3.81	0.37	0.07	-1.83	10
<b>Sr</b>	23	1047	436.07	289.89	0.66	-0.03	-0.87	278
<b>Ti</b>	1292	3357	2459.61	649.19	0.26	-0.25	-1.45	5000
<b>V</b>	43	107	73.04	19.54	0.27	0.15	-1.41	105
<b>Zn</b>	94	48899	4031.36	10361.86	2.57	3.64	14	60
<b>Zr</b>	62	163	114.29	31.93	0.28	-0.02	-1.34	345

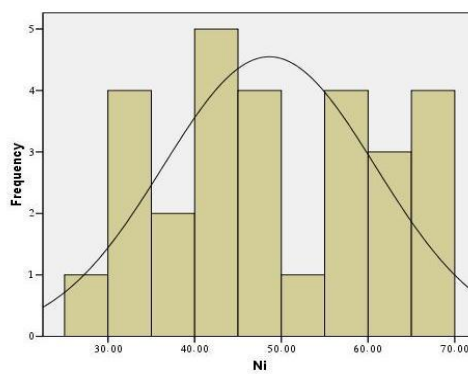
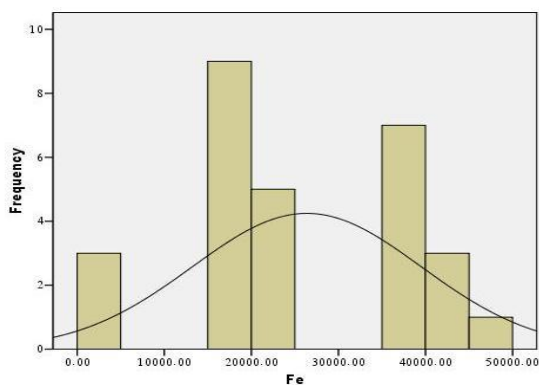
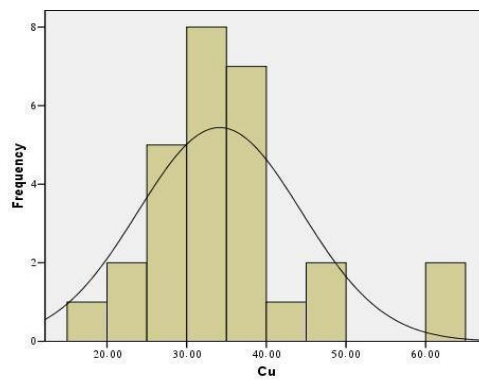
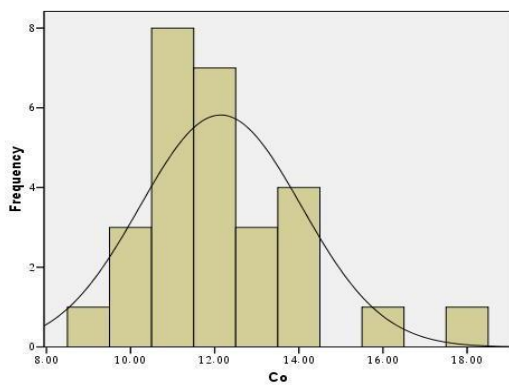
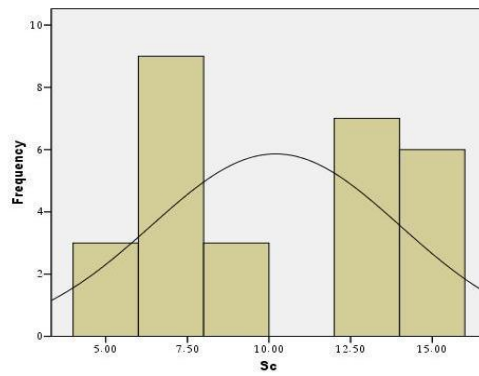
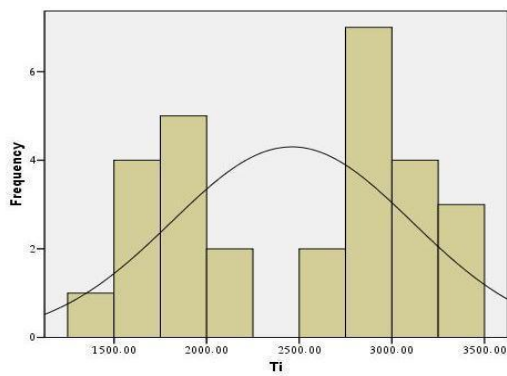
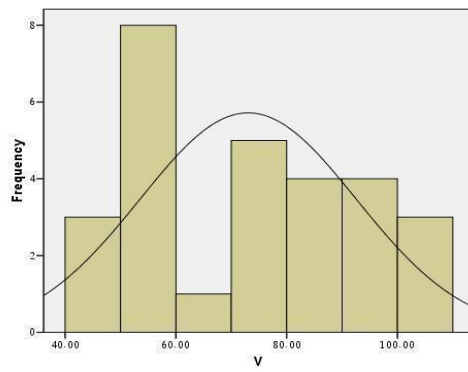
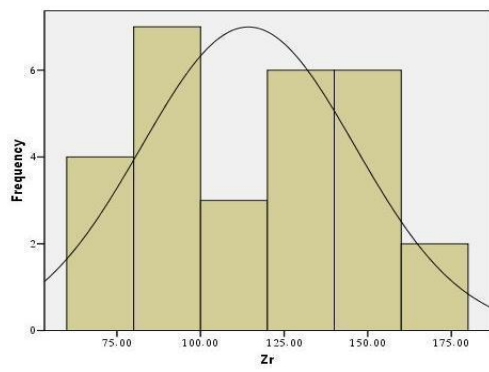
\* Kabata and Pendias, 2011

<sup>36</sup>) Geochemical normalizer

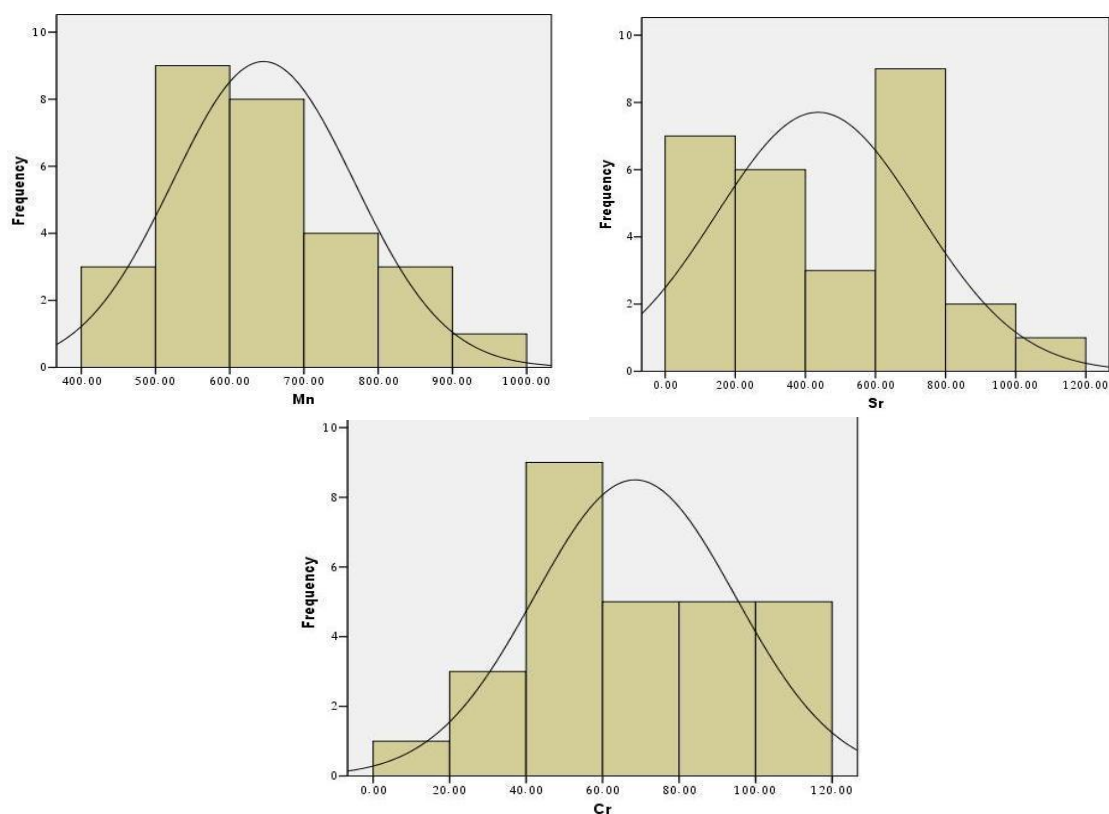


شکل ۴-۱- نمودارهای ستونی توزیع عناصر در نمونه‌های مورد مطالعه





شکل ۴-۱- نمودارهای ستونی توزیع عناصر در نمونه‌های مورد مطالعه



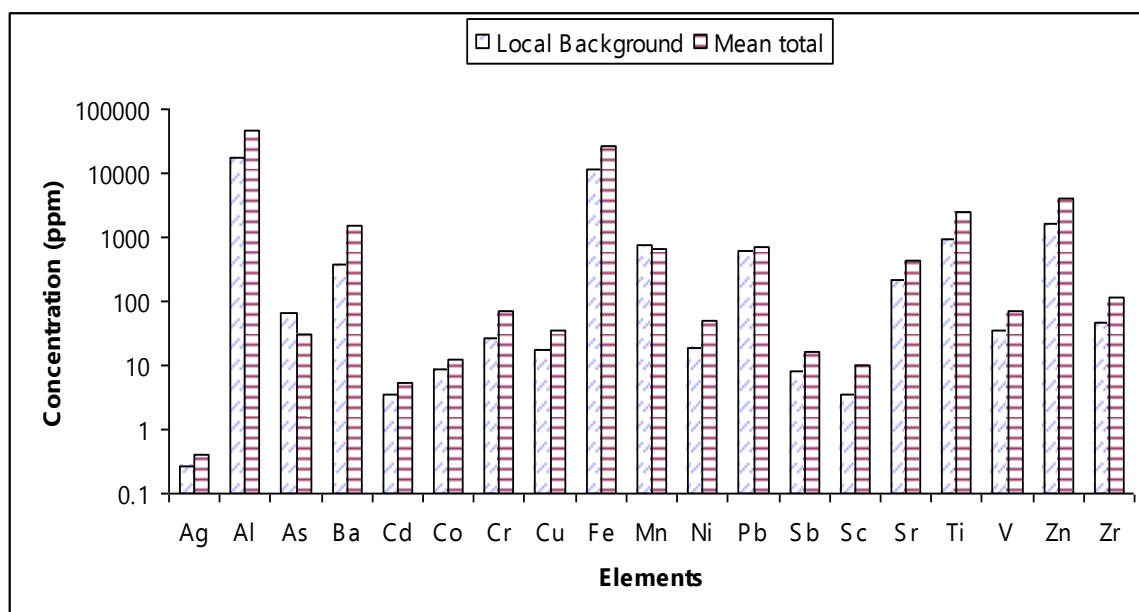
شکل ۴-۱- نمودارهای ستونی توزیع عناصر در نمونه‌های مورد مطالعه

### ۴-۳-۲- مقایسه میانگین غلظت عناصر در نمونه‌های خاک با استانداردهای محلی و

#### جهانی

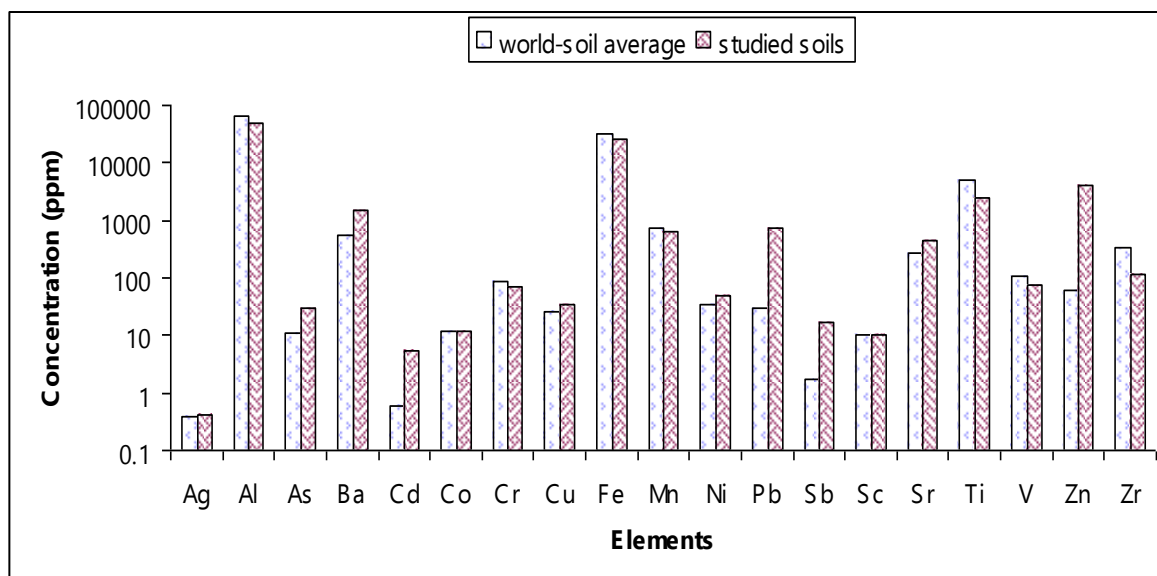
به منظور تفکیک اثر فعالیت‌های انسان‌زاد بر خاک، لازم است تا غلظت زمینه ژئوشیمیایی عناصر در خاک تعیین گردد. زمینه ژئوشیمیایی، به غلظت طبیعی عناصر در یک محیط خاص اطلاق می‌شود، به عبارتی غلظتی از عناصر که تحت تأثیر فعالیت‌های انسان‌زاد قرار نگرفته باشد (Gough 1993, cited by Galuszka 2007). تعیین غلظت زمینه ژئوشیمیایی عناصر مستلزم انجام مطالعات وسیع آماری است (Matschullat et al. 2000)، با این حال معمولاً از نمونه‌های خاک عمقی که در عمق بیش از ۳۰ سانتی متری قرار دارند در مطالعات زیست محیطی به عنوان مبنای ارزیابی آلودگی خاک استفاده می‌شود. خاک‌های عمقی کمتر تحت تأثیر آلودگی انسان‌زاد قرار گرفته و از

این جهت برای تعیین ترکیب زمینه مناسب به نظر می‌آیند. در این مطالعه، نمونه خاک برداشت شده از عمق بیش از ۳۰ سانتی‌متر، در منطقه‌ای به دور از باطله‌های معدنی و فعالیت‌های کشاورزی به عنوان نمونه زمینه در نظر گرفته شده است. شکل ۲-۴ نشان می‌دهد غلظت اغلب عناصر (به جز آرسنیک و سرب) در نمونه خاک‌های سطحی مورد مطالعه نسبت به مقادیر غلظت در نمونه عمقی بالاتر است. بالاتر بودن غلظت عنصر آرسنیک در نمونه‌های عمقی خاک‌های مناطق معدنی در سایر مطالعات (مانند Ghosh and Bhattacharya, 2004; Kreidie et al., 2010) نیز مشاهده شده است. این پژوهشگران بالاتر بودن غلظت آرسنیک در نمونه خاک‌های عمقی را به آبشویی آرسنیک از هیدروکسیدها و اکسیدها و تجمع دوباره آن در لایه‌های عمقی نسبت داده‌اند. با توجه به تحرک کم سرب، انتظار نمی‌رود که غلظت آن در نمونه عمقی بیش از نمونه سطحی باشد، و بررسی دلیل این تفاوت نیازمند مطالعات وسیع در خاک‌های عمقی منطقه است. با این وجود میانگین غلظت آرسنیک و سرب در نمونه‌های سطحی (به ترتیب ۳۰/۸ ppm و ۷۱۱/۶۴) از مقدار حد آستانه سمناکی این عناصر (به ترتیب ۳۰ ppm و ۶۰۰ ppm) (Kabata Pendias and Pendias, 2011) بالاتر می‌باشد.



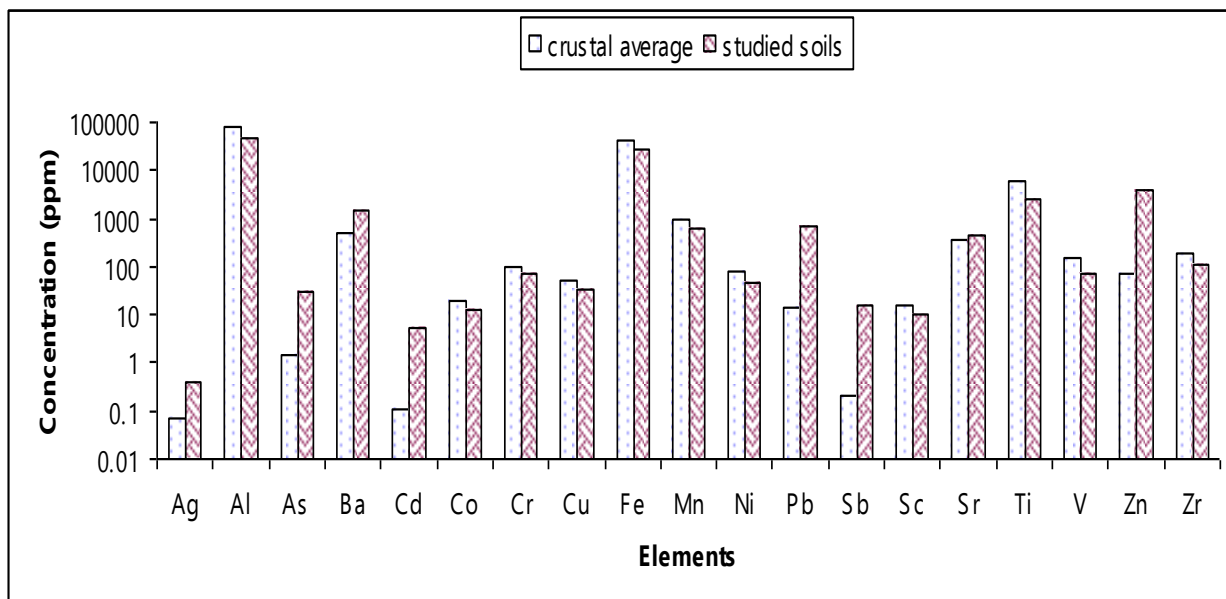
شکل ۲-۴- مقایسه غلظت عناصر در نمونه خاک عمقی با میانگین غلظت عناصر در نمونه خاک‌های سطحی مورد مطالعه

مقایسه میانگین غلظت عناصر در نمونه‌های خاک مورد مطالعه با خاک جهانی میانگین (شکل ۴-۳) نشانگر بالاتر بودن نسبتاً قابل توجه غلظت عناصر آرسنیک، باریم، کادمیم، سرب، آنتیموان، استرانسیم و روی در نمونه‌های خاک مورد مطالعه است.

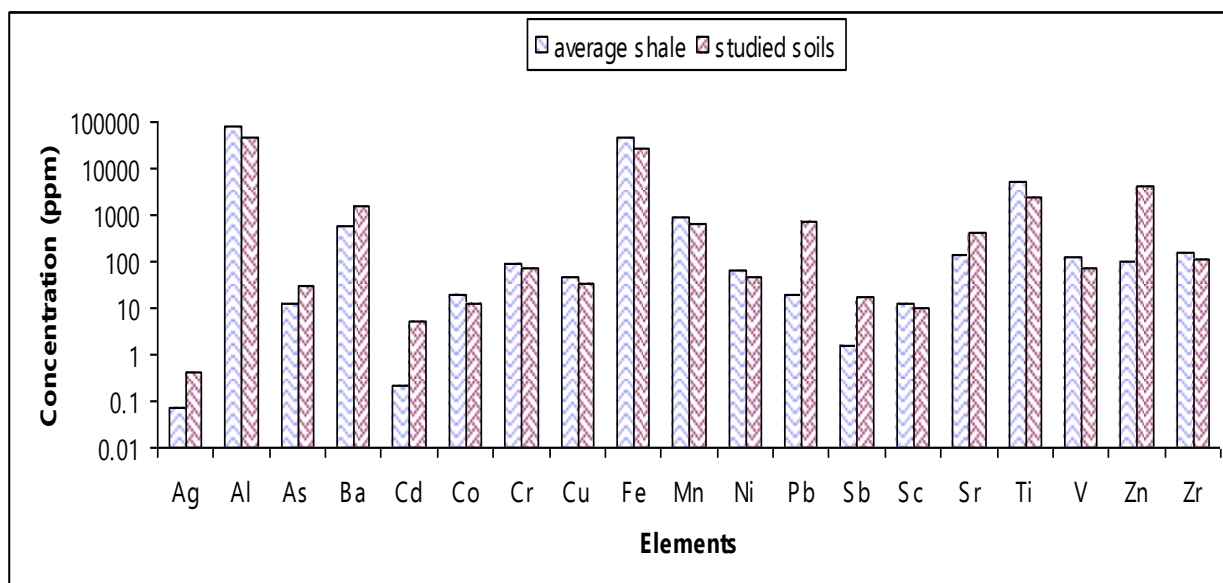


شکل ۴-۳- مقایسه میانگین غلظت عناصر در نمونه‌ها با ترکیب خاک میانگین

از مقایسه داده‌های غلظت عناصر در نمونه‌های خاک با ترکیب پوسته میانگین (شکل ۴-۴) و شیل میانگین (شکل ۴-۵) نیز همین نتیجه حاصل می‌شود، با این تفاوت که غلظت نقره در خاک‌های مورد مطالعه در مقایسه با دو معیار جهانی پوسته میانگین و شیل میانگین، بالاتر است. با توجه به این نتایج می‌توان استنباط کرد که خاک‌های منطقه ایرانکوه نسبت به عناصر مورد مطالعه، به ویژه آرسنیک، نقره، باریم، کادمیم، سرب، آنتیموان، استرانسیم، و روی آلوده‌اند. بخشی از آلودگی قطعاً به دلیل رخداد کانه‌زایی در منطقه، و بخشی نیز احتمالاً مربوط به منابع انسان‌زاد مانند باطله‌های فرآوری و فعالیت‌های کشاورزی می‌باشد. در بخش‌های بعد سهم این منابع در آلودگی خاک بررسی خواهد شد.



شکل ۴-۴- مقایسه میانگین غلظت عناصر در نمونه‌ها با ترکیب پوسته میانگین



شکل ۴-۵- مقایسه میانگین غلظت عناصر در نمونه‌ها با ترکیب شیل میانگین

### ۴-۳-۳- بررسی غلظت عناصر در نمونه‌های خاک معدنی و کشاورزی

در این بخش، نمونه‌های خاک منطقه ایرانکوه با توجه به میزان تأثیرپذیری آنها از منابع آلاینده (آلودگی طبیعی و آلودگی انسان‌زاد شامل باطله‌های فرآوری و فعالیت کشاورزی)، به دو گروه اصلی

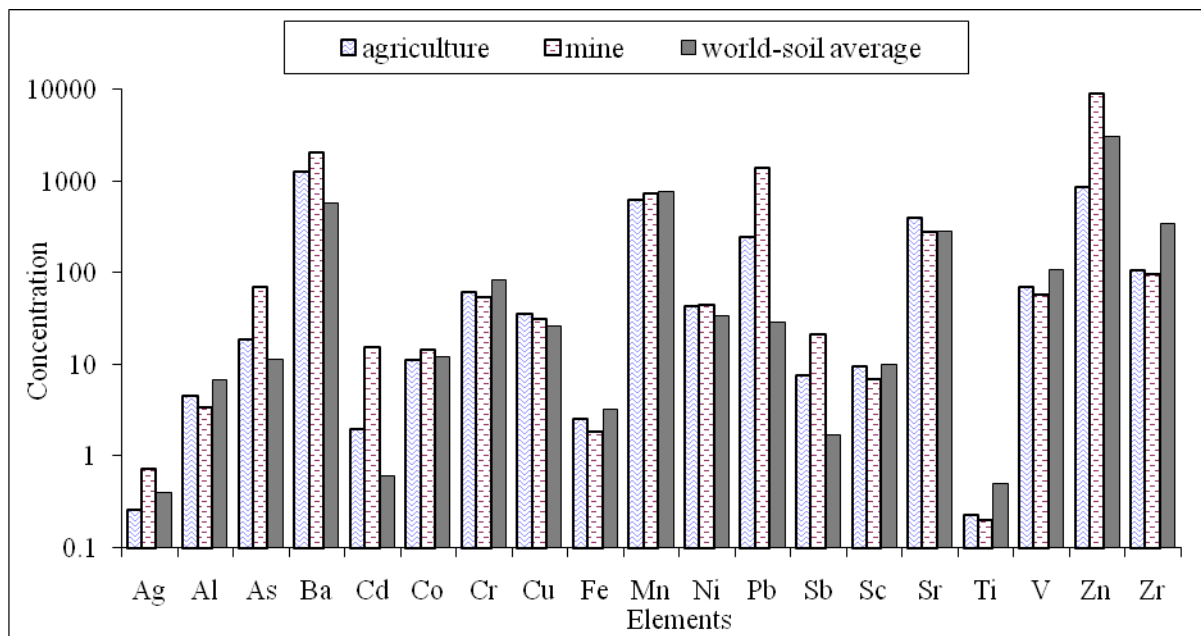
خاک‌های کشاورزی و معدنی تقسیم شده و مورد مطالعه قرار گرفتند (جدول ۴-۷). نتایج به دست آمده نشان می‌دهد که روند کاهش میانگین غلظت عناصر در خاک‌های کشاورزی به صورت زیر است:

Mn> Sr> Pb> Zr> V> Cr> Ni> Cu> As> Sc> Co>Sb> Cd> Ag. Al> Fe> Ti> Ba> Zn>

میانگین غلظت عناصر در خاک‌های معدنی به صورت کاهش می‌یابد:

Ag. Al> Fe> Zn> Ba> Ti> Pb> Mn> Sr> Zr> As> V> Cr> Ni> Cu> Sb>Cd>Co> Sc>

لازم به ذکر است که غلظت عناصر نقره، آرسنیک، باریم، کادمیم، کبالت، منگنز، سرب، آنتیموان و روی در نمونه خاک‌های معدنی بالاتر از غلظت این عناصر در نمونه خاک‌های کشاورزی است. از سوی دیگر، غلظت عناصر آرسنیک، کادمیم، باریم، سرب، نیکل، مس، روی، و آنتیموان در هر دو نوع خاک (معدنی و کشاورزی)، بالاتر از میانگین خاک‌های جهانی می‌باشد (شکل ۴-۶). غلظت عنصر مس در خاک کشاورزی به مقدار جزئی از خاک معدنی بیشتر است که دلیل آن را می‌توان مرتبط با فعالیت‌های کشاورزی مانند مصرف کود حیوانی در زمین‌های کشاورزی منطقه مورد مطالعه دانست که در ادامه مورد بحث قرار می‌گیرد.



شکل ۴-۶ مقایسه ترکیب عنصری نمونه‌های خاک معدنی، کشاورزی، و خاک میانگین (مقادیر غلظت عناصر Al, Fe, و Ti بر حسب درصد و بقیه عناصر بر حسب ppm می‌باشد)

جدول ۴-۷- مقادیر غلظت کل عناصر در نمونه‌های مورد مطالعه (Al, Fe, Ti بر حسب درصد و بقیه عناصر بر حسب ppm)

Zr	Zn	V	Ti	Sr	Sc	Sb	Pb	Ni	Mn	Fe	Cu	Cr	Co	Cd	Ba	As	Al	Ag	
121	893.8	78.25	0.26	505.85	11.42	2.37	275.7	50.7	606.9	2.95	34.55	74.05	11.25	1.51	1081.2	14.49	5.3	0.23	میانگین
66	94	48	0.16	23	5.7	0.5	22	29	464	4.13	17	16	9	0.15	283	5.5	2.79	0.1	حداقل
163	9907	107	0.34	1047	15.6	21.62	3451	68	796	4.65	61	109	13	8.5	8561	57.1	7.16	1.1	حداکثر
97.5	11875	60	2106.88	261.63	7.16	27.08	1801.5	43.38	741.75	1.84	33.13	54.5	14.38	15.35	2579.88	71.6	3.52	0.86	میانگین
62	516	43	1292	31	4.6	0.95	137	36	558	0.24	23	48	12	1.2	554	12.9	2.27	0.24	حداقل
129	48899	72	0.28	403	9.1	90.7	6239	48	989	2.49	60	64	18	55.1	4946	254	4.5	4.2	حداکثر
-	200	-	-	-	-	-	50	50	-	-	50	100	20	1	200	20	-	-	غلظت زمینه
-	500	-	-	-	-	-	150	100	-	-	100	250	50	5	400	30	-	-	حد بیشینه
-	3000	-	-	-	-	-	600	500	-	-	500	800	300	20	2000	50	-	-	مقادیر استاندارد هلند <sup>۱</sup> مجا
-	100-300	150	-	-	-	10	20-300	20-60	-	-	<b>60-150</b>	50-200	20-50	1-5	-	15-20	-	-	غلظت خطرناک
-	100-300	150	-	-	-	10	20-300	20-60	-	-	<b>60-150</b>	50-200	20-50	1-5	-	15-20	-	-	حداکثر غلظت مجاز (MAC) در خاک‌های کشاورزی <sup>۱</sup>
10	<b>435</b>	10	165	165	0.8	0.9	26	8	366	0.24	<b>72</b>	25	< 1	0.5	65	2.3	0.25	0.2	کود مرغی

(۱) عباس‌نژاد، ۱۳۸۴ Kabata Pendias and Mukherjee, 2007 (2)

همچنین در جدول ۴-۷ غلظت عناصر بالقوه سمی در خاک‌های کشاورزی منطقه مورد مطالعه با حداکثر غلظت عادی، حد بیشینه مجاز و حد خطرناک این عناصر در خاک بر اساس استاندارد کشور هلند و نیز با حداکثر غلظت مجاز عناصر (Kabata Pendias and Mukherjee, 2007) در خاک‌های کشاورزی ارائه شده است. در این جدول نتایج تجزیه نمونه کود مرغی مورد استفاده در منطقه نیز آورده شده است. بر اساس جدول ۴-۷، خاک‌های منطقه ایرانکوه نسبت به عناصر سرب، روی و باریم در حد بیشینه مجاز قرار گرفته‌اند. با توجه به رخداد کانه‌زایی سرب و روی و نیز فعالیت‌های معدنکاری و تولید حجم عظیم باطله در محدوده ایرانکوه، و همچنین با توجه به مجاورت زمین‌های کشاورزی با توده‌های باطله، خاک‌های کشاورزی منطقه مستعد آلودگی به این عناصر بالقوه سمی می‌باشند. فعالیت‌های کشاورزی نیز به نوبه خود می‌توانند عناصر بالقوه سمی را به خاک وارد نمایند. کاربرد کودهای شیمیایی و دامی، لجن فاضلاب و آفت‌کش‌ها منبعی برای ورود برخی عناصر به خاک می‌باشد. معمولاً آفت‌کش‌ها و قارچ‌کش‌ها حاوی عناصر سرب، آرسنیک، جیوه، روی، و مس، و کودها حاوی عناصر بور، کادمیم، سرب، منگنز، نیکل و روی هستند (عباس نژاد، ۱۳۸۴). مواد آلی موجود در کودهای حیوانی با عناصر بالقوه سمی تشکیل کمپلکس می‌دهند، بنابراین زمانی که کود به خاک افزوده می‌شود، انتظار می‌رود عناصر خاک سریعاً از طریق تبادل کاتیونی و واکنش‌های کمپلکس شدن جذب سطوح ماده آلی جامد شوند و یا به صورت کمپلکس‌های محلول فلز - ماده آلی در محلول خاک نگهداری شوند (Alloway and Ashwort, 2004). علاوه بر این، اسیدیته خاک نیز در تشکیل کمپلکس‌های آلی نقش مؤثری دارد. با افزایش pH خاک، جذب عناصر توسط مواد آلی افزایش می‌یابد (Smith, 1994).

در زمین‌های کشاورزی منطقه ایرانکوه، عمدتاً از کود حیوانی (مرغی) استفاده می‌شود که ترکیبی از فضولات، پر و بقایای مواد غذایی است. کود می‌تواند حاوی عناصر بالقوه سمی بوده و افزوده شدن آن به خاک باعث افزایش ماده آلی خاک و نیز افزایش غلظت عناصر بالقوه سمی می‌شود. با توجه به نتایج



تجزیه نمونه کود مرغی، حضور عناصر بالقوه سمی As, Cd, Cr, Cu, Mn, Sb, Pb, Ni در این نوع کود می تواند بر افزایش غلظت عناصر بالقوه سمی خاک در دراز مدت مؤثر باشد.

#### ۴-۴- ارزیابی کمی شدت آلودگی

جهت ارزیابی کمی شدت آلودگی خاک منطقه ایرانکوه، برخی از ضرابب ژئوشیمیایی متداول، شامل ضریب غنی شدگی، ضریب زمین انباشت، ضریب آلودگی هاکنسون، و ضریب آلودگی ترکیبی محاسبه شدند.

#### ۴-۴-۱- ضریب غنی شدگی

از ضریب غنی شدگی یک عنصر معمولاً برای ارزیابی شدت آلودگی (رده بندی Sutherland, 2000، بخش ۳-۶-۱) استفاده می شود. برای ارزیابی غنی شدگی عناصر بالقوه سمی، باید غلظت آنها نسبت به عنصری که کانی های آن در مقابل هوازدهی مقاومت، تحرک و تغییرات غلظت آن در خاک کم بوده و فاقد منبع مهم یا قابل توجه طبیعی یا انسان زاد باشد، بهنجار شوند (Abraham and Parker, 2008). در محیط های طبیعی مانند خاک، معمولاً فرض بر این است که عناصر آلومینیم، اسکاندیم، تیتانیم و زیرکنیم دارای این خصوصیات می باشند و عمدتاً از پوسته یا منابع زمین زاد منشأ گرفته اند، بنابراین معمولاً به عنوان عناصر مرجع در تعیین ضریب غنی شدگی مورد استفاده قرار می گیرند.

در این مطالعه نیز از عنصر زیرکنیم (Zr) برای بهنجار سازی غلظت عناصر استفاده شده است. با توجه به جدول ۴-۶ و شکل ۴-۱، توزیع آماری عنصر زیرکنیم در نمونه های مورد مطالعه بسیار به حالت نرمال نزدیک است. همچنین زیرکنیم به صورت کانی های اکسیدی یا سیلیکاتی در طبیعت یافت می شود و جزء عناصر لیتوفیل (سنگ دوست) است. این عنصر نسبت به هوازدهی دارای مقاومت

بالایی بوده و مقدار کمی از آن وارد چرخه رسوب‌گذاری می‌شود (Wang et al., 2008). از زیرکنیم به طور گسترده در مطالعات ژئوشیمیایی به عنوان یک عنصر هنجار کننده زمین‌زاد پایدار و برای ارزیابی غنی‌شدگی عناصر بالقوه سمی در خاک و رسوب استفاده شده است (Rubio et al., 2000; Zhang et al., 2006; Cobela –Garcia and Prego, 2003; Cited by Machender et al., 2011). بنابراین با توجه به موارد ذکر شده، استفاده از زیرکنیم به عنوان عنصر بهنجار کننده در این مطالعه منطقی می‌باشد.

جدول ۴-۸ آمار توصیفی ضرایب غنی‌شدگی برای هر عنصر را نسبت به مقادیر پوسته میانگین و زمینه محلی (نمونه عمقی) نشان می‌دهد. بر مبنای ترکیب پوسته میانگین، میانگین ضرایب غنی‌شدگی به ترتیب زیر کاهش می‌یابد:

Sb> Pb> Cd> Zn> As> Ag> Ba> Sr> Cu> Mn> Cr> Co> Fe> Sc> Ni> Al> V> Ti.

و ترتیب کاهش ضرایب غنی‌شدگی بر مبنای ترکیب زمینه محلی، به صورت زیر می‌باشد:

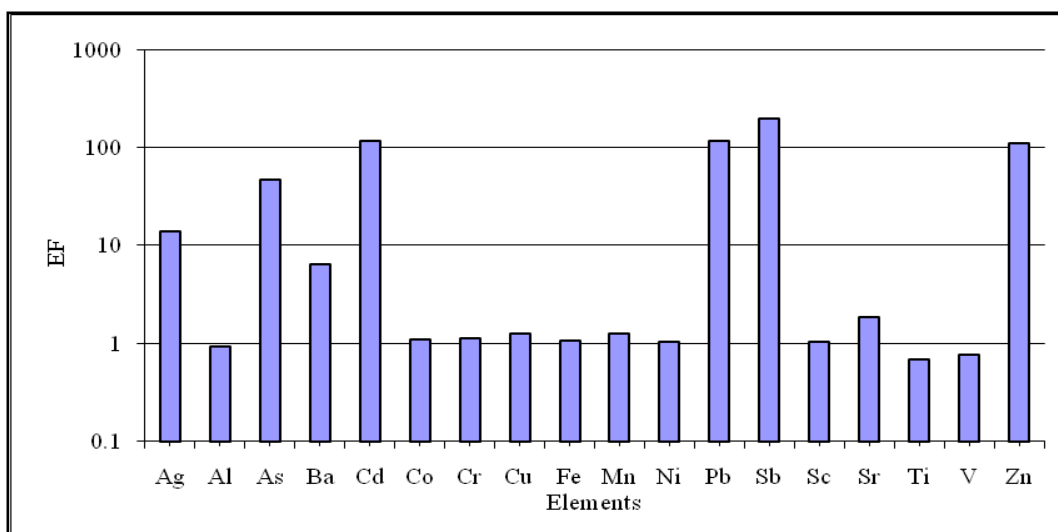
Ba> Zn> Sb> Sc> Al> Ni> Ti> Cr> Ag> Fe> Cd> Cu> V> Sr> Pb> Co> Mn>As.

با توجه به نتایج محاسبه ضرایب غنی‌شدگی بر حسب پوسته میانگین (جدول ۴-۸ و شکل ۴-۷)، عناصر مورد نظر در سه دسته قرار می‌گیرند: عناصر با میانگین ضریب غنی‌شدگی کمتر از ۱ (Al, Ti, V)، عناصر با میانگین ضریب غنی‌شدگی بین ۲ تا ۱۰ (Ba, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Sc, Sr)، و عناصر با میانگین ضریب غنی‌شدگی بیشتر از ۱۰ (Ag, As, Cd, Pb, Sb, Zn). معمولاً ضرایب غنی‌شدگی پایین‌تر از ۱۰ نشانگر عدم غنی‌شدگی یا غنی‌شدگی اندک، ضرایب غنی‌شدگی بالاتر از ۱۰ نشانگر غنی‌شدگی مرتبط با آلودگی هستند (Sutherland, 2000). همچنین در رده‌بندی ساترلند، ضریب غنی‌شدگی بر حسب شدت آلودگی به پنج رده (EF<1, 1<EF<5, 5<EF<20, 20<EF<40, EF>40) تقسیم شده است (جدول ۳-۳).

جدول ۴-۸- آمار توصیفی ضرایب غنی شدگی در نمونه‌های خاک بر اساس ترکیب پوسته میانگین و زمینه محلی

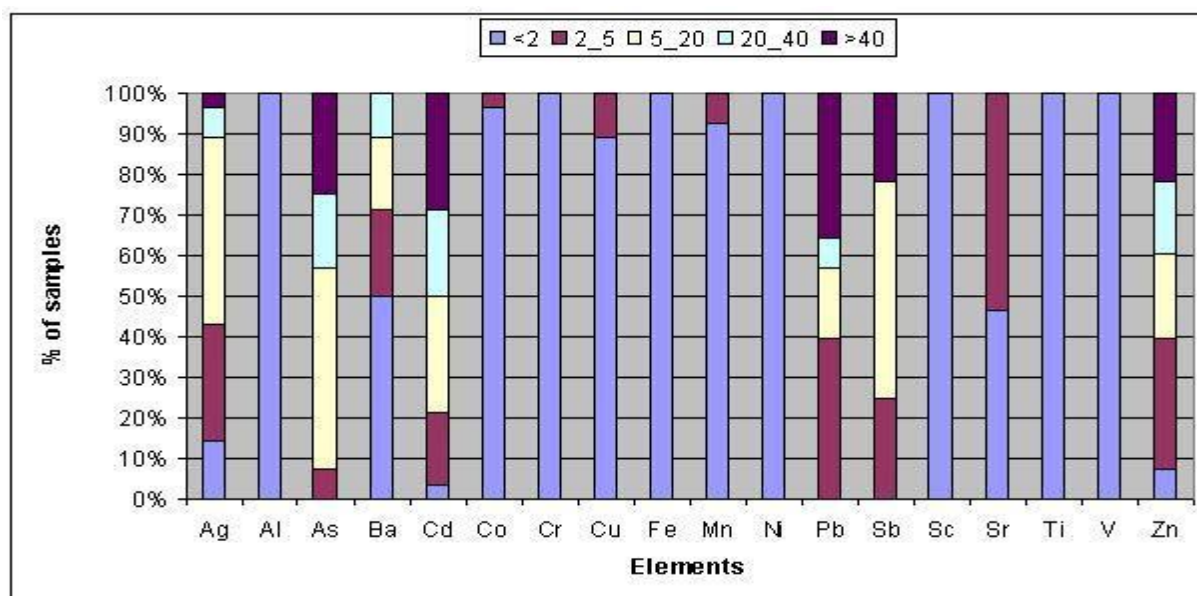
	Crust			Background		
	Min.	Max.	Mean	Min.	Max.	Mean
<b>Ag</b>	1.83	184.08	13.98	0.12	12.25	0.93
<b>Al</b>	0.80	1.16	0.95	0.91	1.39	1.14
<b>As</b>	5.00	518.91	47.59	0.03	2.90	0.27
<b>Ba</b>	0.70	45.82	6.55	0.24	15.07	2.16
<b>Cd</b>	1.80	1534.90	119.94	0.01	11.60	0.91
<b>Co</b>	0.70	2.76	1.12	0.36	1.52	0.62
<b>Cr</b>	0.30	1.69	1.13	0.30	1.54	1.03
<b>Cu</b>	0.70	3.68	1.26	0.47	2.53	0.87
<b>Fe</b>	0.10	1.48	1.07	0.09	1.28	0.93
<b>Mn</b>	0.60	3.19	1.26	0.20	1.00	0.40
<b>Ni</b>	0.70	1.76	1.04	0.69	1.84	1.08
<b>Pb</b>	2.10	1365.68	120.11	0.01	7.64	0.67
<b>Sb</b>	3.50	2891.80	200.94	0.02	17.45	1.21
<b>Sc</b>	0.80	1.29	1.04	0.92	1.46	1.17
<b>Sr</b>	0.10	3.71	1.85	0.05	1.61	0.80
<b>Ti</b>	0.60	0.79	0.69	0.95	1.22	1.06
<b>V</b>	0.60	0.86	0.76	0.73	0.98	0.86
<b>Zn</b>	1.60	1095.18	112.69	0.02	12.23	1.26

بر اساس رده بندی ساترلند، ضرایب غنی شدگی بر مبنای پوسته نسبت به عناصر Ag, As, Cd, Pb, Sb, Zn بی‌نهایت بالا، به عنصر Ba قابل توجه، به عنصر Mn متوسط و نسبت به عناصر Al, Co, Cr, Cu, Fe, Ni, Sc, Sr, Ti, V, Zr بدون غنی شدگی یا با غنی شدگی اندک است.



شکل ۴-۷ میانگین ضرایب غنی شدگی عناصر مورد مطالعه در نمونه های خاک

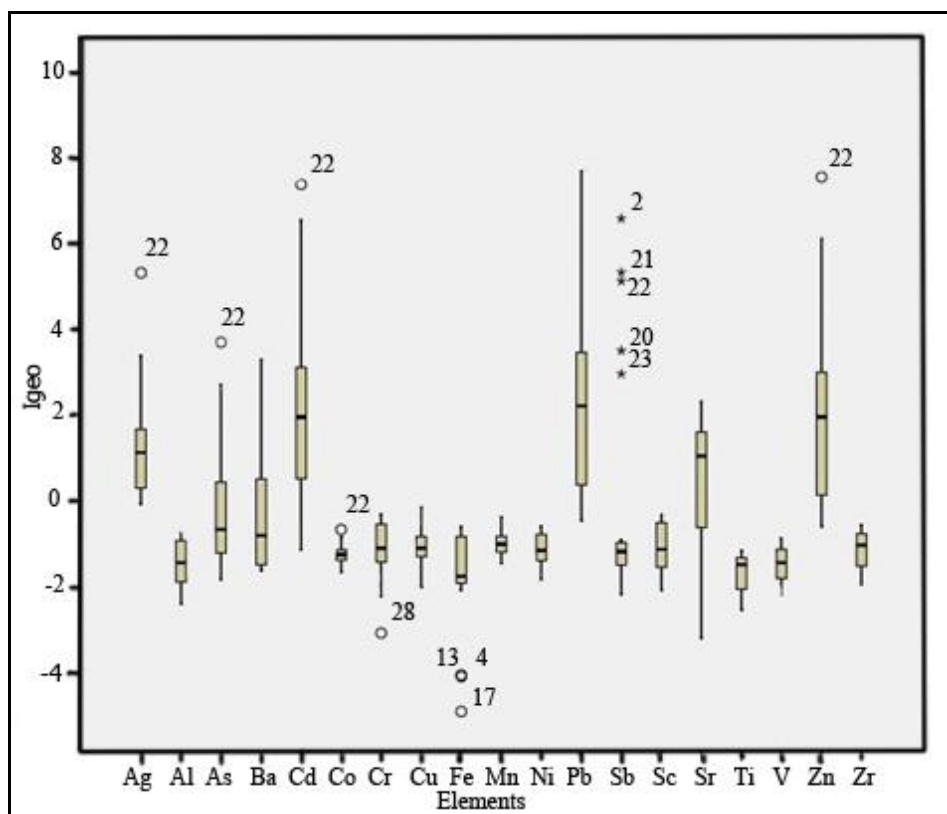
شکل ۴-۸ درصد نمونه های خاک مورد مطالعه را در رده بندی ساترلند نشان می دهد. بر مبنای این رده بندی، درصد بالایی از نمونه ها نسبت به عناصر آرسنیک، کادمیم، سرب، آنتیموان و روی در رده غنی شدگی بی نهایت بالا قرار می گیرند، در حالی که بیش از ۹۰ درصد نمونه های خاک مورد مطالعه نسبت به عناصر آلومینیم، کبالت، کروم، مس، آهن، منگنز، نیکل، اسکاندیم و تیتانیوم فاقد غنی شدگی یا با غنی شدگی اندک هستند.



شکل ۴-۸- درصد نمونه های خاک مورد مطالعه در رده بندی ساترلند

#### ۴-۴-۲- ضریب زمین انباشت

به منظور ارزیابی شدت آلودگی در خاک از ضریب زمین انباشت استفاده می‌شود. در محاسبه این ضریب از ترکیب شیل میانگین به عنوان نمونه مرجع استفاده می‌شود. شکل ۴-۹ نمودار جعبه‌ای مقادیر محاسبه شده ضریب زمین انباشت عناصر مورد مطالعه را در نمونه‌های خاک نشان می‌دهد.

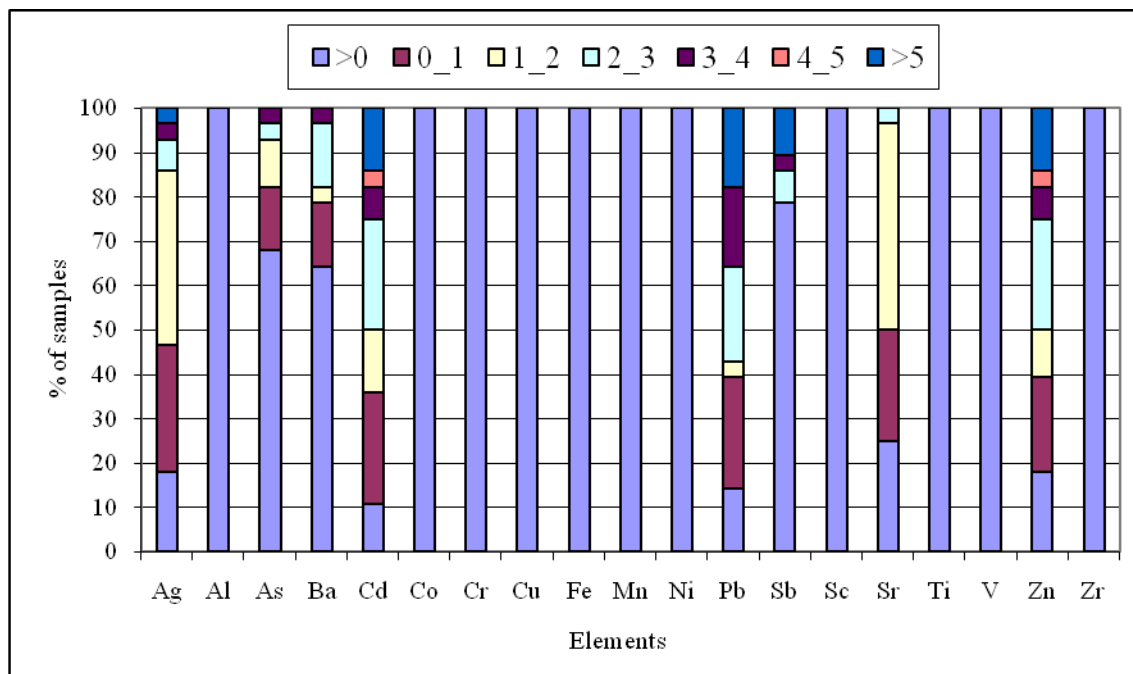


شکل ۴-۹- نمودار جعبه‌ای مقادیر محاسبه شده ضریب زمین انباشت بر مبنای ترکیب شیل میانگین

بر اساس رده بندی مولر (بخش ۳-۶-۲)، میانگین ضرایب زمین انباشت نشانگر آلودگی متوسط تا شدید خاک‌ها نسبت به عناصر Cd, Pb, Ag, Zn و غیرآلوده بودن خاک‌ها نسبت به عناصر Al, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Sb, Sc, Ti, V, Zr می‌باشد. نمونه‌های خاک نسبت به عناصر As, Ba, Sr غیر آلوده تا کمی آلوده است. نمونه ۲۲ که یک نمونه کشاورزی مجاور توده‌های باطله می‌باشد نسبت به عناصر Ag, As, Cd, Sb, Zn آلودگی شدید تا بی‌نهایت نشان می‌دهد. آنتیموان در نمونه‌های خاک کشاورزی مجاور توده‌های باطله (شماره ۲۰، ۲۱، ۲۲ و ۲۳) و در نمونه

خاک معدنی شماره ۱ و در نمونه باطله قدیمی (خشک)، در رده آلودگی شدید تا بی‌نهایت قرار دارد.

شکل ۴-۱۰ درصد نمونه‌ها را در هر رده از رده بندی مولر (۱۹۹۷) نشان می‌دهد.



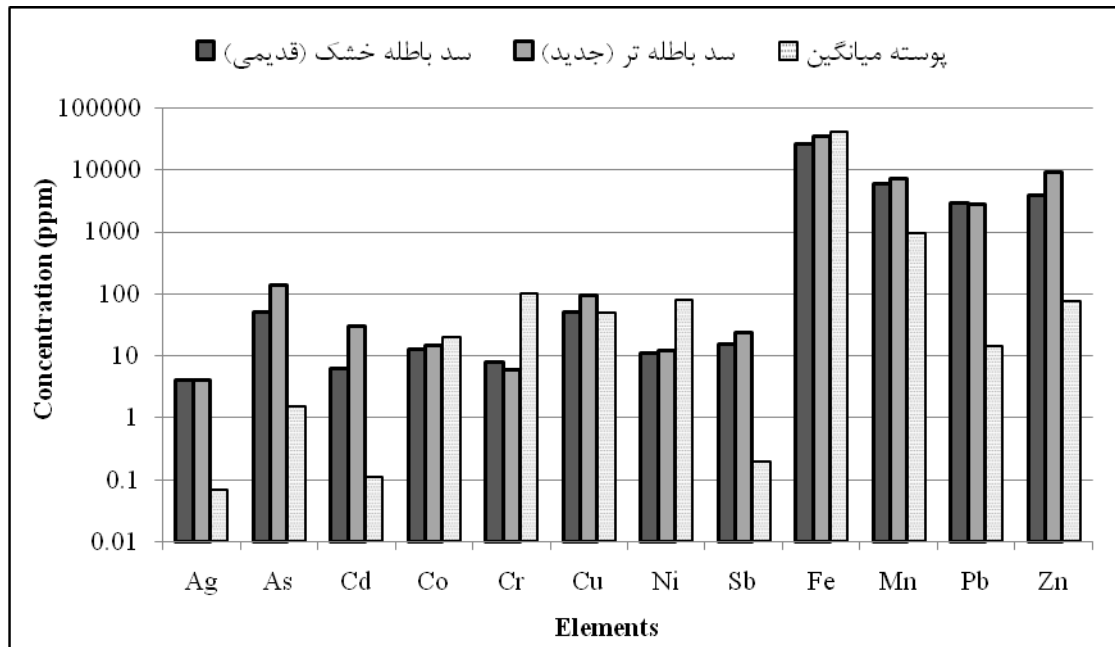
شکل ۴-۱۰- درصد نمونه‌های خاک در رده بندی مولر (۱۹۹۷)

#### ۴-۳-۴- ارزیابی پتانسیل باطله‌های فرآوری در رهاسازی عناصر مورد مطالعه

باطله‌های فرآوری غالباً حاوی غلظت بالایی از عناصر بالقوه سمی هستند (Favas et al. 2011) و بنابراین در بسیاری از مناطق جهان، به عنوان یک مسأله جدی زیست محیطی در نظر گرفته می‌شوند، زیرا حتی ده‌ها یا صدها سال پس از توقف معدنکاری، عناصر بالقوه سمی می‌توانند در اثر عملکرد فرسایش بادی و آبی از سدهای باطله فرآوری وارد محیط‌های مجاور شوند.

معدن ایرانکوه دارای سدهای باطله به شکل خاکریز می‌باشد. سدهای قدیمی کاملاً خشک و سد باطله جدید که در حال حاضر باطله‌های کارخانه‌های فرآوری (حاوی بخش‌های مایع و جامد) به آن تخلیه می‌شود مرطوب است. در این مطالعه از هر دو سد باطله قدیمی و جدید نمونه‌برداری شد. در شکل

۱۱-۴ غلظت عناصر بالقوه سمی در این دو نمونه باطله فرآوری با یکدیگر و با ترکیب پوسته میانگین مقایسه شده است.



شکل ۱۱-۴- مقایسه دو نمونه باطله فرآوری قدیمی (خشک) و باطله فرآوری جدید (تر) و با ترکیب پوسته میانگین

با توجه به شکل ۱۱-۴، نمونه‌های باطله فرآوری نسبت به عناصر بالقوه سمی کروم، آهن، نیکل فاقد آلودگی قابل توجه و نسبت به سایر عناصر (آرسنیک، کادمیم، مس، آنتیموان، منگنز، سرب و روی) آلوده‌اند. عنصر مس علاوه بر حضور در کانسنگ (کانی‌های کالکوپیریت، مالاکیت، آزوریت) در مراحل فرآوری به شکل سولفات مس به پالپ اضافه می‌شود و در نهایت به عنوان عنصر نامطلوب به سد باطله هدایت می‌شود. به طور کلی غلظت عناصر در باطله‌های جدید نسبت به باطله های قدیمی بالاتر است، و این تفاوت برای عناصر آرسنیک، کادمیم، مس، و روی بارزتر است. این امر احتمالاً به دلیل تشکیل کانی‌های ثانویه حاوی مقادیر کمتر فلز در سطح سدهای باطله و مهاجرت عناصر بالقوه سمی در طی زمان به سمت عمق می باشد (Li et al., 2007 and Anju and Banerjee, 2011).

جدول ۹-۴، ضرایب غنی‌شدگی را در باطله‌های فرآوری قدیمی و جدید بر مبنای پوسته میانگین نشان می‌دهد (غلظت‌ها بر مبنای عنصر  $Zr$  بهنجار شده‌اند). ضرایب غنی‌شدگی عناصر مورد مطالعه در

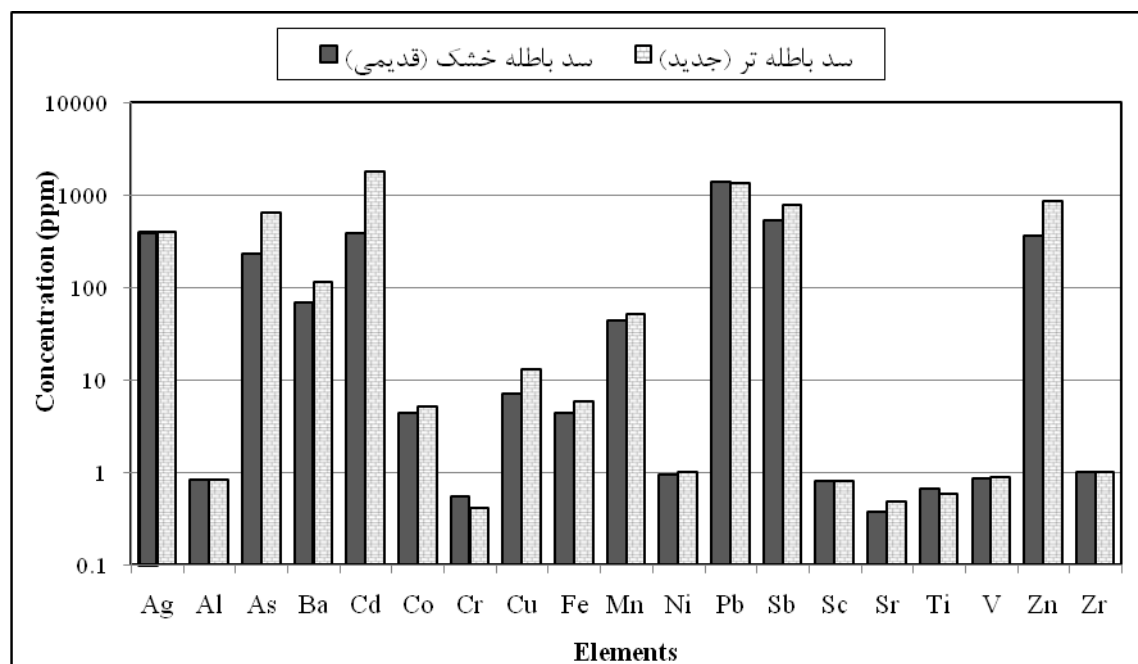
نمونه سد باطله تر در مقایسه با این ضرایب در نمونه سد باطله خشک بالاتر است. همچنین مقادیر این ضرایب برای عناصر نقره، آرسنیک، کادمیم، منگنز، سرب، آنتیموان و روی بسیار بالا (بیشتر از ۴۰) است، بنابراین، طبق رده‌بندی ساترلند، باطله‌های فرآوری نسبت به عناصر مذکور دارای غنی‌شدگی بی‌نهایت بالا می‌باشد. لازم به ذکر است که ضرایب غنی‌شدگی عناصر آلومینیم، کروم، اسکاندیم، نیکل، اسکاندیم، استرانسیم، تیتانیوم و وانادیم از ۱ کمتر است که بیانگر منشأ طبیعی آنها می‌باشد (شکل ۴-۱۲).

جدول ۴-۹- ضرایب غنی‌شدگی در باطله‌های فرآوری بر مبنای پوسته میانگین

Fe	Cu	Cr	Co	Cd	Ba	As	Al	Ag	
4.36	7.06	0.54	4.41	388.64	68.41	230.26	0.83	387.76	سد باطله خشک (قدیمی)
5.81	13.03	0.41	5.09	1819.81	113.81	638.76	0.83	397.45	سد باطله تر (جدید)

جدول ۴-۹- ضرایب غنی‌شدگی در باطله‌های فرآوری بر مبنای پوسته میانگین

Zn	V	Ti	Sr	Sc	Sb	Pb	Ni	Mn	
360.64	0.85	0.65	0.37	0.81	529.29	1390.59	0.93	43.3	سد باطله خشک (قدیمی)
849.84	0.89	0.58	0.48	0.81	787.14	1357.63	1.02	52.34	سد باطله تر (جدید)



شکل ۴-۱۲- ضرایب غنی‌شدگی در باطله‌های فرآوری بر مبنای ترکیب پوسته میانگین



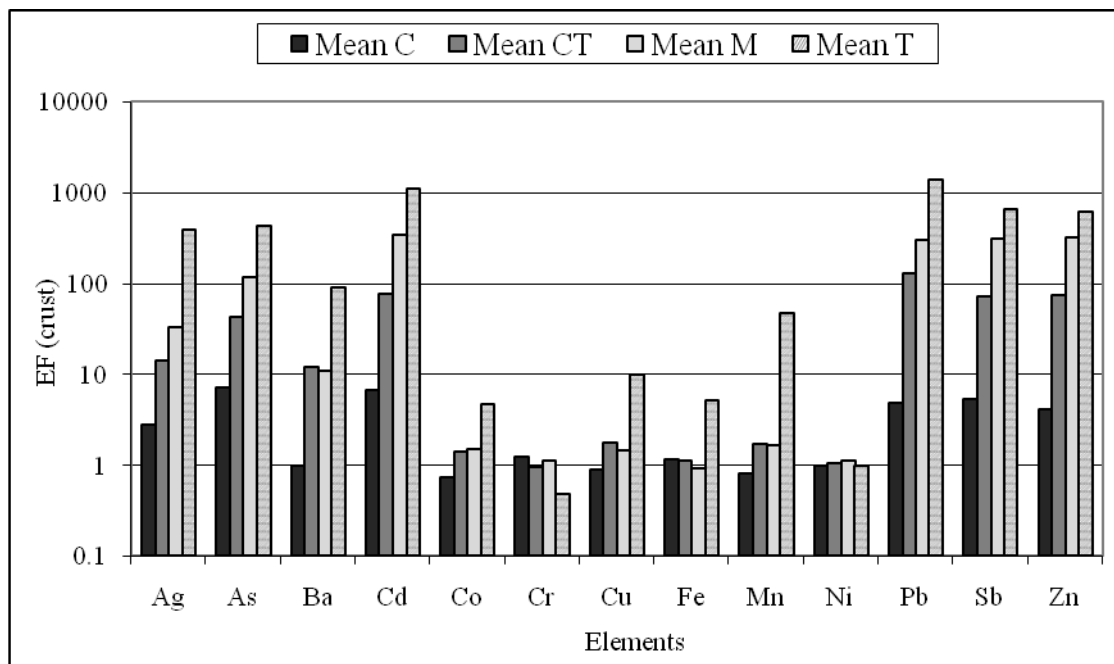
با توجه به ضرایب غنی‌شدگی، باطله‌های فرآوری پتانسیل رها سازی عناصر سمی آرسنیک، کادمیوم، مس، سرب، آنتیموان و روی به خاک‌های مجاور سدهای باطله فرآوری را دارا می‌باشند.

#### ۴-۴-۴- مقایسه آلودگی خاک‌های کشاورزی و معدنی و تأثیر باطله‌های فرآوری

##### بر آلودگی خاک

نمونه‌های خاک مورد مطالعه با توجه به کاربری‌های مختلف در منطقه و میزان تأثیر پذیری آنها از باطله‌های فرآوری، به سه دسته کلی تقسیم می‌شوند که عبارتند از:

- ۱- خاک‌های کشاورزی دور از سایت معدنی که احتمالاً تحت تأثیر آلاینده‌ها نیستند (نمونه‌های با علامت C)
- ۲- خاک‌های معدنی (نمونه‌های با علامت M)
- ۳- خاک‌های کشاورزی که در مجاورت باطله‌های معدنی قرار داشته و احتمالاً تحت تأثیر باطله‌ها هستند (نمونه‌های با علامت CT).
- باطله‌های فرآوری با علامت T مشخص شده‌اند. شکل ۴-۱۳ ضرایب غنی‌شدگی عناصر مورد مطالعه را بر مبنای ترکیب پوسته میانگین، در نمونه‌های خاک و باطله نشان می‌دهد.



شکل ۴-۱۳- ضرایب غنی‌شدگی بر مبنای ترکیب پوسته میانگین در نمونه‌های مورد مطالعه با کاربری‌های متفاوت

طبق نتایج به دست آمده، ضرایب غنی شدگی عناصر Ag, As, Cd, Co, Pb, Sb, Zn در باطله‌های فرآوری بیشتر از خاک‌های معدنی، در خاک‌های معدنی بیشتر از خاک‌های کشاورزی تحت تأثیر باطله و در خاک‌های کشاورزی از سایر نمونه‌ها کمتر می‌باشد. عنصر باریوم به مقدار جزئی در خاک‌های کشاورزی تحت تأثیر باطله بیشتر از سایر کاربری‌ها است. عنصر باریوم در کانی باریت و نیز در کانی گالن رخ می‌دهد. همچنین شعاع یونی باریوم تقریباً مشابه عنصر کلسیم و استرانسیم بوده و قادر به تشکیل ترکیبات کربناتی همانند  $BaCO_3$  می‌باشد و به همین دلیل امکان تجمع این عنصر در خاک‌های کشاورزی تحت تأثیر باطله‌ها وجود دارد (Kabata- Pendias, 2011). ضریب غنی شدگی عنصر کروم در باطله‌های فرآوری کمتر از سایر نمونه‌ها است، و مقدار این ضریب در خاک‌های کشاورزی دور از سایت معدنی بالاتر از مقادیر آن در خاک‌های معدنی و کشاورزی نزدیک به سایت معدنی می‌باشد. دلیل احتمالی این امر، ورود عنصر کروم از طریق فعالیت‌های کشاورزی به خاک است. عناصر مس و منگنز رفتار مشابهی نشان داده و بعد از باطله‌های فرآوری در زمین‌های کشاورزی تحت تأثیر باطله‌ها بالاترین ضریب غنی شدگی را دارند. بالا بودن ضریب غنی شدگی در خاک‌های کشاورزی تحت تأثیر باطله نشان‌دهنده تأثیر پذیری احتمالی این خاک‌ها از باطله‌های فرآوری می‌باشد. عنصر آهن در باطله‌ها و سپس در خاک‌های کشاورزی بالاترین ضریب غنی شدگی را دارد. ضریب غنی شدگی عنصر نیکل به مقدار جزئی در نمونه‌های مورد مطالعه تفاوت قابل توجهی نشان نمی‌دهد.

## ۴-۵- تحلیل آماری

### ۴-۵-۱- تحلیل رگرسیون یا همبستگی

در جدول ۴-۱۰ ضرایب همبستگی پیرسون (Pearson) غلظت کل نوزده عنصر مورد مطالعه محاسبه شده 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). با توجه به ضرایب همبستگی پیرسون، عناصر مورد مطالعه به دو گروه تقسیم می‌شوند. همبستگی مثبت قابل توجه در  $P < 0.01$  بین عناصر Ag, As, Ba, Cd, Co, Mn, Pb, Sb, Zn مشاهده می‌شود. همان‌گونه که اشاره شد، این امر ناشی از رفتار ژئوشیمیایی مشابه و یا منشأ مشترک عناصر می‌باشد (برای مثال زوج‌های Al, Cr, Ni, Sc, Sr, V, Zr, Ti, Fe). عناصر گروه دوم عبارتند از: Ba-Pb, Ag-Pb, Zn-Cd, As-Sb. برخی از عناصر این گروه (تیتانیم، زیرکنیم، وانادیم، اسکاندیم، و آلومینیم)، عناصر زمین‌زاد (لیتوژنیک) بوده و کمتر تحت تأثیر فعالیت‌های انسان‌زاد قرار دارند، بنابراین همبستگی بالای کروم و نیکل با سایر عناصر این گروه نشانگر منشأ عمدتاً طبیعی کروم و نیکل است. عنصر مس با هیچ یک از عناصر گروه اول همبستگی نشان نمی‌دهد، و همبستگی آن با عناصر گروه دوم منفی و ضعیف است. این امر احتمالاً مرتبط با منشأ متفاوت این عنصر است. همبستگی مثبت قوی بین عناصر تیتانیم، وانادیم، آلومینیم، اسکاندیم و زیرکنیم با کروم، نیکل، و استرانسیم نشان می‌دهد که سه عنصر اخیر، عمدتاً از منشأ طبیعی هستند. همبستگی منفی قوی بین عناصر آلومینیم، اسکاندیم، زیرکنیم، وانادیم، و تیتانیم با عناصر آرسنیک، باریوم، کادمیم، کبالت، منگنز، سرب، آنتیموان، روی و نقره نشانگر منشأ متفاوت آنها است، به عبارتی عناصر اخیر عمدتاً در اثر فعالیت معدنکاری از سنگ‌ها و کانی‌های میزبان خود وارد خاک مناطق مجاور سایت معدنی شده‌اند.

جدول ۴-۱۰- ضرایب همبستگی پیرسون عناصر مورد مطالعه در نمونه های خاک مجاور معدن ایرانکوه

	Ag	Al	As	Ba	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Sb	Sc	Sr	Ti	V	Zn	Zr
<b>Ag</b>	1																		
<b>Al</b>	-0.751(**)	1																	
<b>As</b>	<b>0.896(**)</b>	-0.772(**)	1																
<b>Ba</b>	<b>0.704(**)</b>	-0.715(**)	<b>0.783(**)</b>	1															
<b>Cd</b>	<b>0.872(**)</b>	-0.789(**)	<b>0.964(**)</b>	<b>0.788(**)</b>	1														
<b>Co</b>	<b>0.732(**)</b>	-0.542(**)	<b>0.770(**)</b>	<b>0.553(**)</b>	<b>0.743(**)</b>	1													
<b>Cr</b>	-0.481(**)	<b>0.728(**)</b>	-0.433(*)	-0.398(*)	-0.442(*)	-0.205	1												
<b>Cu</b>	.327	-0.134	.347	.287	.263	.320	.286	1											
<b>Fe</b>	-0.194	.261	-0.181	-0.200	-0.176	-0.295	.328	.217	1										
<b>Mn</b>	<b>0.675(**)</b>	-0.555(**)	<b>0.637(**)</b>	.461(*)	<b>0.612(**)</b>	<b>0.553(**)</b>	-0.277	.294	-0.220	1									
<b>Ni</b>	-0.507(**)	<b>0.788(**)</b>	-0.517(**)	-0.596(**)	-0.570(**)	-0.133	<b>0.879(**)</b>	.168	.272	-0.315	1								
<b>Pb</b>	<b>0.868(**)</b>	-0.796(**)	<b>0.914(**)</b>	<b>0.874(**)</b>	<b>0.945(**)</b>	<b>0.684(**)</b>	-0.524(**)	.197	-0.255	<b>0.562(**)</b>	-0.649(**)	1							
<b>Sb</b>	<b>0.785(**)</b>	-0.664(**)	<b>0.844(**)</b>	<b>0.787(**)</b>	<b>0.852(**)</b>	<b>0.653(**)</b>	-0.444(*)	.302	-0.135	.399(*)	-0.491(**)	<b>0.912(**)</b>	1						
<b>Sc</b>	-0.765(**)	<b>0.995(**)</b>	-0.782(**)	-0.724(**)	-0.804(**)	-0.551(**)	<b>0.765(**)</b>	-0.095	.289	-0.567(**)	<b>0.820(**)</b>	-0.815(**)	-0.673(**)	1					
<b>Sr</b>	-0.372	<b>0.537(**)</b>	-0.231	-0.241	-0.312	-0.244	<b>0.830(**)</b>	.323	.380(*)	-0.270	<b>0.686(**)</b>	-0.406(*)	-0.292	<b>0.581(**)</b>	1				
<b>Ti</b>	-0.748(**)	<b>0.972(**)</b>	-0.773(**)	-0.691(**)	-0.773(**)	-0.450(*)	<b>0.698(**)</b>	-0.210	.185	-0.518(**)	<b>0.765(**)</b>	-0.765(**)	-0.661(**)	<b>0.963(**)</b>	.441(*)	1			
<b>V</b>	-0.743(**)	<b>0.982(**)</b>	-0.739(**)	-0.698(**)	-0.766(**)	-0.432(*)	<b>0.750(**)</b>	-0.101	.229	-0.541(**)	<b>0.840(**)</b>	-0.781(**)	-0.640(**)	<b>0.982(**)</b>	<b>0.524(**)</b>	<b>0.974(**)</b>	1		
<b>Zn</b>	<b>0.828(**)</b>	-0.727(**)	<b>0.914(**)</b>	<b>0.845(**)</b>	<b>0.950(**)</b>	<b>0.674(**)</b>	-0.442(*)	.204	-0.194	<b>0.540(**)</b>	-0.595(**)	<b>0.982(**)</b>	<b>0.917(**)</b>	-0.748(**)	-0.313	-0.702(**)	-0.715(**)	1	
<b>Zr</b>	-0.725(**)	<b>0.959(**)</b>	-0.677(**)	-0.645(**)	-0.714(**)	-0.415(*)	<b>0.750(**)</b>	-0.128	.239	-0.482(**)	<b>0.799(**)</b>	-0.727(**)	-0.608(**)	<b>0.957(**)</b>	<b>0.577(**)</b>	<b>0.967(**)</b>	<b>0.970(**)</b>	-0.642(**)	1

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

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

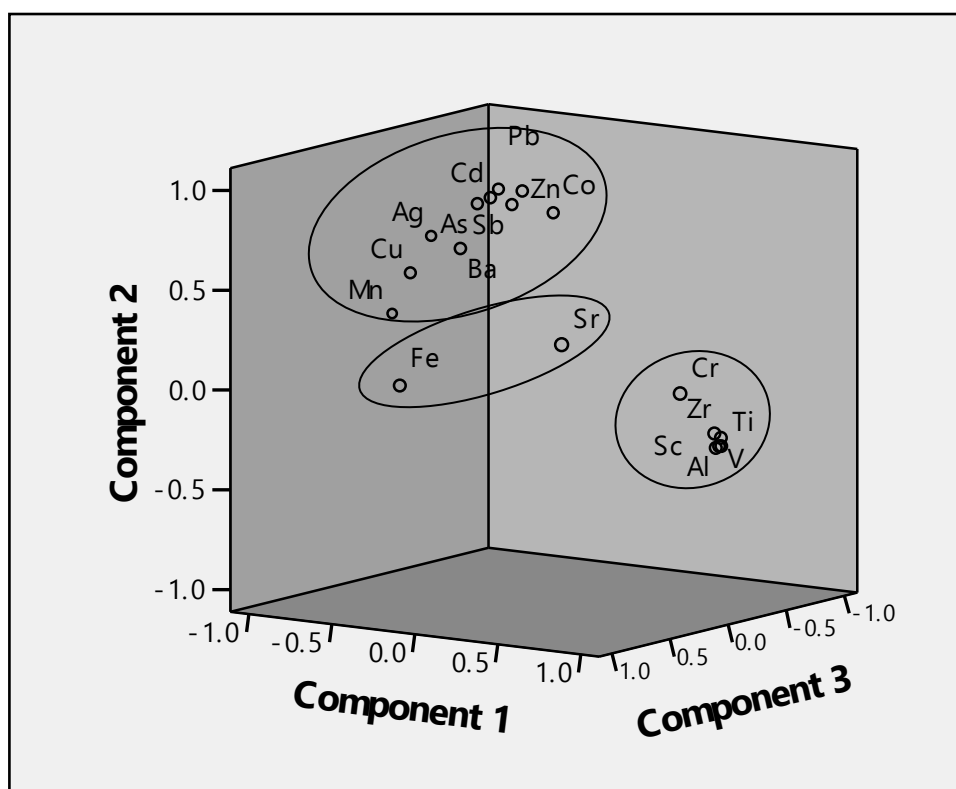
## ۴-۵-۲- تحلیل مؤلفه اصلی

با استفاده از این روش می‌توان حجم داده‌ها را در قالب چند فاکتور، محدود کرده و کاهش داد. در این روش داده‌ها بر اساس میزان شباهت ویژگی‌های ژئوشیمیایی یا منشأ مشابه (زمین‌زاد و یا انسان‌زاد) در یک فاکتور قرار می‌گیرند. به این منظور از غلظت کل عناصر استفاده شده و همسان نمودن واحدها و بررسی نرمال بودن آنها با استفاده از آزمون Kolmogorov-Smirnov (K-S test) انجام شده است. سپس از طریق Data Reduction و چرخش VARIMAX حول محورهای مختصات، تعداد فاکتورها را مشخص نموده و داده‌ها طبقه بندی می‌شوند. آن دسته از فاکتورها انتخاب می‌شوند که سهم آنها از واریانس بیشتر از ۱۰ و مقدار Eigenvalues آنها بیش از ۱ باشد (جدول ۴-۱۱).

به این ترتیب ۳ فاکتور که دارای واریانس بیش از ده هستند انتخاب شده‌اند. در هر فاکتور متغیرهایی که مقدار آنها از ۰/۴ بیشتر باشد دارای اهمیت هستند که در جدول ۴-۱۲ این مقادیر پر رنگ‌تر نشان داده شده‌اند.

جدول ۴-۱۲ نشان می‌دهد عناصر مورد مطالعه در سه فاکتور مجزا قرار گرفته‌اند. فاکتور اول شامل عناصری از جمله آلومینیم، مس و کروم است که منشأ زمین‌زاد و طبیعی آنها را در خاک نشان می‌دهد، سایر عناصر در این گروه عبارتند از: Al, Cr, Sc, Sr, Ti, V, Zr. در این مؤلفه Loading factor عناصر مس، منگنز و نقره بالا و منفی است که نشان می‌دهد این عناصر دارای منشأ یا رفتار ژئوشیمیایی کاملاً متفاوتی با سایر عناصر گروه هستند. فاکتور دوم شامل عناصر Ag, As, Ba, Cd, Co, Cu, Pb, Sb, Zn می‌باشد. این عناصر با یکدیگر همبستگی بالا و مثبت نشان داده‌اند. این عناصر نشانگرهای ژئوشیمیایی کانه‌زایی بوده و در کانی‌های گالن، اسفالریت، باریت، فلوریت، دولومیت، کلسیت، ژیپس، پیریت و مارکازیت وجود داشته و حضور آنها در یک گروه نمایانگر منشأ مشترک آنها و نیز زمین‌زاد بودن این عناصر است. عناصر Ag و Cu در فاکتور دوم نیز به صورت منفی تکرار شده‌اند.

معمولاً حضور عناصر در دو فاکتور به صورت همزمان نشان دهنده منشأ دوگانه برای این عناصر است. به این معنا که این عناصر علاوه بر منشأ زمین زاد احتمالاً از یک منبع انسان‌زاد نیز به محیط وارد شده‌اند. عناصر Fe و Sr در فاکتور سوم قرار گرفته و از سایر عناصر تفکیک شده‌اند. این عناصر می‌توانند محصول هوازدگی واحدهای کربناتی در منطقه مورد مطالعه و یا حاصل فعالیت‌های کشاورزی باشند. شکل ۴-۱۴ نموداری سه بعدی است که سه فاکتور استخراج شده را به همراه پارامترهای مورد نظر نشان می‌دهد. عناصر Fe, Sr, Ag, Al, Cr, Cu, Mn, Sc, Sr, Ti, V, Zr در یک گروه، عناصر Fe, Sr در یک گروه و عناصر Al, Cr, Ti, Sc, Ti, V, Zr در یک گروه قرار گرفته‌اند.



شکل ۴-۱۴- نمودار سه بعدی از بارگذاری عناصر مورد مطالعه

جدول ۴-۱۱- تحلیل مؤلفه اصلی عناصر مورد مطالعه

**Initial Eigenvalues**

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

Extraction Method: Principal Component Analysis.

جدول ۴-۱۲- فاکتورهای استخراج شده از داده‌های اصلی

		Ag	Al	As	Ba	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Pb	Sb	Sc	Sr	Ti	V	Zn	Zr
Rotated Component Matrix(a)	Component 1	-0.684	0.936	-0.253	-0.294	-0.193	0.003	0.925	-0.568	-0.345	-0.921	-0.275	-0.16	0.946	0.551	0.933	0.951	-0.072	0.962
	Component 2	0.653	-0.259	0.89	0.674	0.922	0.828	0.049	0.53	0.047	0.24	0.93	0.871	-0.261	0.326	-0.263	-0.216	0.953	-0.182
	Component 3	-0.008	-0.172	0.21	0.298	0.184	-0.077	0.149	0.338	0.746	-0.01	-0.001	0.047	-0.129	0.634	-0.195	-0.166	0.082	-0.094

Extraction Method: Principal Component Analysis.

Rotation Method: Varimax with Kaiser Normalization.

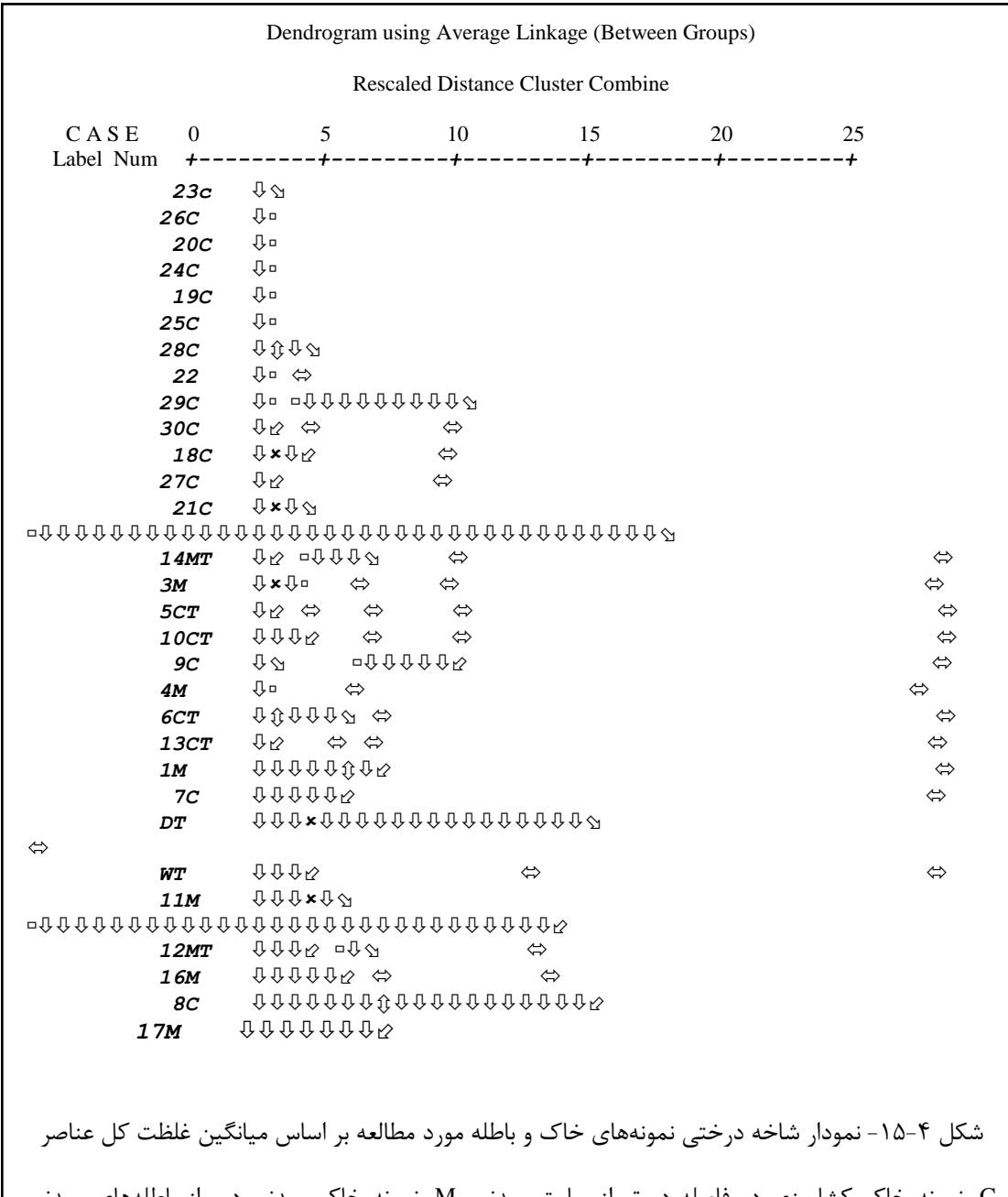
a 3 components extracted.

#### ۴-۵-۳- آنالیز خوشه‌ای

آنالیز خوشه‌ای به عنوان مکمل تحلیل مؤلفه اصلی در تفکیک گروه‌های همانند کاربرد دارد. به این معنا که پارامترهای مشابه هم در یک خوشه قرار می‌گیرند. از این روش در تحلیل روابط بین غلظت عناصر بالقوه سمی و پارامترهای فیزیکوشیمیایی و نیز برای گروه‌بندی سایت‌های نمونه‌برداری در خاک استفاده می‌شود (Acosta et al., 2011).

آنالیز خوشه‌ای در بین نمونه‌های مورد مطالعه (خاک و باطله) بر مبنای میانگین غلظت کل عناصر صورت گرفته است. شکل ۴-۱۵ نمودار شاخه درختی نمونه‌ها را نمایش می‌دهد. طبق نتایج به دست آمده از آنالیز خوشه‌ای، نمونه‌های مورد مطالعه در دو گروه عمده قرار می‌گیرند. گروه اول نمونه‌هایی هستند که در فاصله دورتری نسبت به باطله‌ها قرار گرفته و گروه دوم نمونه‌هایی که در فاصله نزدیک‌تری با باطله‌ها قرار دارند. گروه اول خود شامل دو زیر مجموعه است، نمونه‌های خاک کشاورزی در جنوب معدن که بیشترین فاصله را با سایت معدنی و باطله‌ها دارند و نمونه‌های خاک معدنی و کشاورزی که از گروه قبلی به باطله‌ها کمی نزدیک‌تر است. گروه دوم نیز دو زیر مجموعه را در بر می‌گیرد. زیر مجموعه اول باطله‌های فرآوری خشک و تر و زیر مجموعه دوم خاک‌های معدنی نزدیک به باطله‌ها هستند.





C، نمونه خاک کشاورزی در فاصله دورتر از سایت معدنی. M، نمونه خاک معدنی دور از باطله‌های معدنی (باطله فرآوری و سنگ باطله). MT، نمونه خاک معدنی در فاصله نزدیک به باطله‌های فرآوری. CT، نمونه خاک کشاورزی در فاصله نزدیک به باطله‌های فرآوری و سنگ‌های باطله. DT، باطله فرآوری خشک. WT، باطله فرآوری مرطوب.

#### ۴-۵-۴- تحلیل واریانس

استفاده از تحلیل واریانس چند متغیره می‌تواند به فهم بهتر پارامترهای مؤثر در تفکیک نمونه های خاک کشاورزی و معدنی منجر شود. جدول ۴-۱۳ نتایج تحلیل واریانس را بین دو کاربری کشاورزی و معدنی نشان می‌دهد. داده‌ها در سطح دقت ۰/۰۵ تحلیل شده‌اند. داده‌هایی که از لحاظ آماری دارای اهمیت هستند پر رنگ‌تر نشان داده شده است. طبق نتایج به دست آمده، عناصر Ag, Al, As, Ba, Cd, Co, Mn, Pb, Sc, Ti, Zn دارای بیشترین اهمیت آماری بوده و از آنجا که این عناصر نشانگرهای کانه‌زایی کانسار ایرانکوه می‌باشند، خاک‌های معدنی را از خاک‌های کشاورزی تفکیک می‌کنند.

جدول ۴-۱۳- نتایج تحلیل واریانس بین خاک‌های کشاورزی و خاک‌های معدنی

Sig.	F	Mean Square	df	Sum of Squares	
.003	11.198	1.077	1	1.077	Ag
.010	7.636	.150	1	.150	Al
.001	14.632	1.777	1	1.777	As
.003	10.384	1.760	1	1.760	Ba
.001	14.588	4.166	1	4.166	Cd
.000	32.401	.063	1	.063	Co
.310	1.073	.043	1	.043	Cr
.607	.271	.004	1	.004	Cu
.149	2.216	.224	1	.224	Fe
.008	8.176	.042	1	.042	Mn
.279	1.223	.015	1	.015	Ni
.000	15.814	5.369	1	5.369	Pb
.496	.490	.395	1	.395	Sb
.008	8.327	.193	1	.193	Sc
.289	1.172	.334	1	.334	Sr
.085	3.209	.045	1	.045	Ti
.030	5.276	.065	1	.065	V
.000	16.046	5.848	1	5.848	Zn
.115	2.655	.041	1	.041	Zr

## فصل پنجم

گونه‌سازی شیمیایی عناصر  
بالمقوه سمی

## ۵-۱- مقدمه

با مطالعه غلظت کل عناصر بالقوه سمی، اطلاعاتی درباره تحرک و زیست‌دسترس‌پذیری آنها به دست نمی‌آید. فرآیند استخراج ترتیبی، با شبیه‌سازی شرایط محیطی (مانند شرایط اسیدی، قلیایی، اکسند و کاهنده) بر روی نمونه‌ها، امکان پیش‌بینی رفتار ژئوشیمیایی عناصر بالقوه سمی (مانند تحرک، انحلال‌پذیری، زیست‌دسترس‌پذیری و سمناکی) را فراهم می‌نماید (Favas, 2011). این روش، تا حدی تعیین منشأ (طبیعی یا انسان‌زاد) عناصر بالقوه سمی در نمونه‌ها را نیز امکان‌پذیر می‌سازد و سهم هر یک از فازهای اصلی خاک (کربنات‌ها، مواد آلی، اکسیدها و هیدروکسیدها و سیلیکات‌ها) در نگهداشت عناصر را تعیین می‌نماید (Nannoni et al., 2011).

در این فصل نحوه توزیع یا گونه‌سازی برخی از عناصر بالقوه سمی (As, Cd, Cu, Cr, Fe, Mn, Ni, Pb, Zn) در ۴ نمونه خاک (سه نمونه کشاورزی و یک نمونه معدنی) و ۲ نمونه باطله فرآوری (تر و خشک) کانسار ایرانکوه بررسی می‌شود.

## ۵-۲- توزیع ژئوشیمیایی عناصر در نمونه‌های خاک و باطله

در جدول ۵-۱ مهم‌ترین ویژگی‌های فیزیکوشیمیایی نمونه‌های مورد استفاده برای آنالیز استخراج ترتیبی ارائه شده است. در جدول ۵-۲ مجموع غلظت فازهای استخراج شده و غلظت کل ارائه شده است. به منظور بررسی دقت و صحت نتایج، درصد بازیافت<sup>۳۷</sup> عناصر مورد مطالعه در طی مراحل استخراج ترتیبی محاسبه شد. نتایج به دست آمده (جدول ۵-۲) نشان می‌دهد که مجموع فازهای اول تا پنجم سازگاری خوبی با نتایج هضم کلی داشته و بازیافت‌ها رضایت‌بخش است (بین حداقل ۸۰/۸ درصد برای عنصر آهن و حداکثر ۱۲۹/۴ درصد برای عنصر کادمیم)؛ بنابراین دقت نتایج به دست آمده قابل قبول می‌باشد.

<sup>37</sup>) Recovery

جدول ۵-۱- ویژگی‌های فیزیکوشیمیایی نمونه‌های مورد استفاده برای آنالیز استخراج ترتیبی

Sample*	Particle size distribution			pH	CEC (Meq/100g)	CaCO <sub>3</sub>	OM (%)
	(%Sand)	(%Silt)	(%Clay)				
<b>C1</b>	66.00	21.28	12.72	7.9	12.20	42.00	0.80
<b>C2</b>	11.28	33.84	54.88	7.7	15.20	43.00	0.60
<b>C3</b>	24.20	29.00	46.80	7.5	13.50	43.00	0.80
<b>M</b>	32.00	39.28	28.72	8.0	10.90	41.50	0.02
<b>DT</b>	40.00	43.28	16.72	7.7	13.20	39.00	0.30
<b>WT</b>	12.00	57.28	30.72	8.1	11.00	45.00	0.30

\* نمونه C1: خاک کشاورزی مجاور سد باطله فرآوری تر، نمونه C2: خاک کشاورزی مجاور سد باطله فرآوری، نمونه C3: خاک کشاورزی دور از سایت معدنی، نمونه M: خاک معدنی، نمونه DT: نمونه باطله فرآوری خشک و نمونه WT: نمونه باطله فرآوری تر.

حد آشکارسازی دستگاه ICP-OES برای عناصر مورد مطالعه به شرح زیر است: کادمیم ۰/۱ ppm، آرسنیک

و آنتیموان ۰/۵ ppm، کروم، مس، نیکل، سرب، و روی ۱ ppm، منگنز ۵ ppm، و آهن ۱۰۰ ppm.

جدول ۵-۲ مقایسه غلظت عناصر استخراج شده با استفاده از روش استخراج ترتیبی تسیر و همکاران (Tessier et al. 1979) و غلظت کل عناصر در نمونه‌های مورد مطالعه

	As			Cd			Cr			Cu			Fe		
	Sum	Total	Recovery	Sum	Total	Recovery	Sum	Total	Recovery	Sum	Total	Recovery	Sum	Total	Recovery
<b>Site*</b>															
<b>C1</b>	41.1	34.2	120.2	4.2	3.9	107.7	70.9	62	114.4	61.5	61	100.8	19120	19718	97
<b>C2</b>	12.8	10.3	124.3	2.2	1.7	129.4	50.9	47	108.3	30.7	25	122.8	15893	19669	80.8
<b>C3</b>	5.1	5.6	91.1	0.3	0.25	120	89.7	79	113.5	32.1	30	107	4027	4136	97.4
<b>M</b>	19.6	17.4	112.6	2	1.8	111.1	43.1	49	88	25.6	24	106.7	2663.4	2351	113.3
<b>DT</b>	53.9	50.9	105.9	7.3	6.3	115.9	7.4	8	92.5	53.3	52	102.5	26820	26349	101.8
<b>WT</b>	145.2	141.2	102.8	29.8	29.5	101	6.5	6	108.3	95.3	96	99.3	29126	35119	82.9
<b>Mean</b>			109.5			114.2			104.2			106.5			95.5

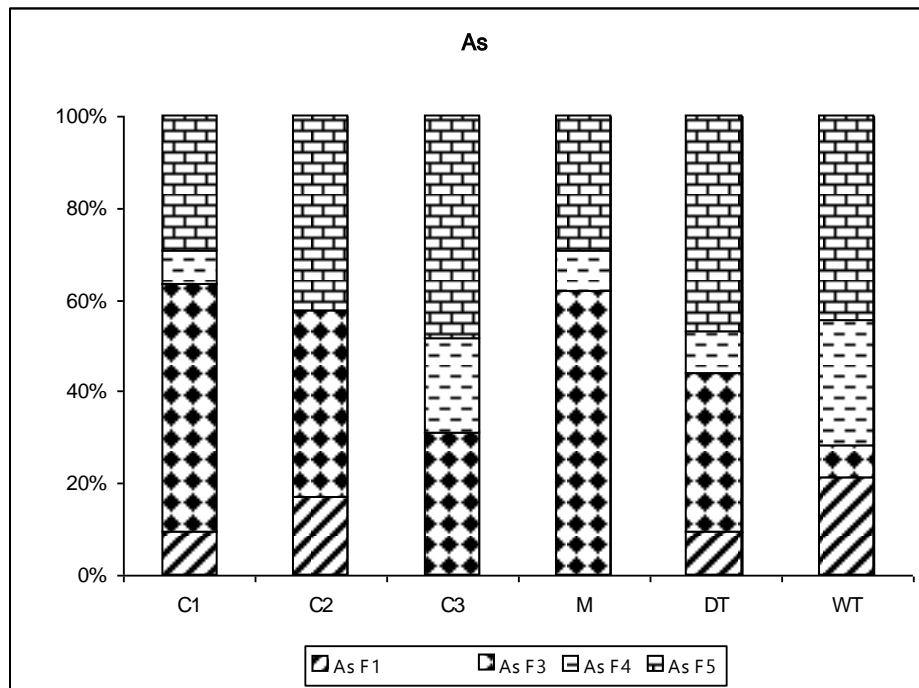
\* نمونه C1: خاک کشاورزی مجاور سد باطله فرآوری تر، نمونه C2: خاک کشاورزی مجاور سد باطله فرآوری، نمونه C3: خاک کشاورزی دور از سایت معدنی، نمونه M: خاک معدنی، نمونه DT: نمونه باطله فرآوری خشک و نمونه WT: نمونه باطله فرآوری تر. (مقادیر بر حسب ppm هستند).

	Mn			Ni			Pb			Sb			Zn		
	Sum	Total	Recovery	Sum	Total	Recovery	Sum	Total	Recovery	Sum	Total	Recovery	Sum	Total	Recovery
<b>Site</b>															
<b>C1</b>	820.4	746	110	38.9	37	105.1	291.8	284	102.7	-	-	-	1308	1173	111.5
<b>C2</b>	630.9	627	100.6	42.7	42	101.7	224	210	106.7	-	-	-	726.4	673	107.9
<b>C3</b>	430.4	464	92.8	63.3	59	107.3	43.1	41	105.1	-	-	-	146.8	133	110.4
<b>M</b>	769.3	801	96	45.1	43	104.9	457.5	470	97.3	-	-	-	1126.4	1111	101.4
<b>DT</b>	6242	6062	103	13.2	11	120	2686.5	2889	93	16.1	15.6	103.2	3589	3986	90
<b>WT</b>	6676	7327	91.1	13.5	12	112.5	3001	2801	107.1	24	23.2	103.4	9745	9393	103.7
<b>Mean</b>			98.9			108.6			102			103.3			104.2

\* نمونه C1: خاک کشاورزی مجاور سد باطله فرآوری تر، نمونه C2: خاک کشاورزی مجاور سد باطله فرآوری، نمونه C3: خاک کشاورزی دور از سایت معدنی، نمونه M: خاک معدنی، نمونه DT: نمونه باطله فرآوری خشک و نمونه WT: نمونه باطله فرآوری تر.

## ۵-۲-۱- گونه‌سازی آرسنیک (As)

شکل ۵-۱ همراهی عنصر آرسنیک با فازهای مختلف استخراج شده در سایت‌های مختلف نمونه‌برداری را نشان می‌دهد.



شکل ۵-۱- گونه‌سازی عنصر آرسنیک در نمونه‌های خاک و باطله مورد مطالعه

در نمونه‌های خاک کشاورزی (C1، C2، C3) میانگین درصد همراهی آرسنیک در فازهای استخراج شده به صورت زیر تغییر می‌کند:

$$F3 = F5 > F4 > F1$$

در نمونه خاک معدنی، درصد همراهی آرسنیک در فازهای استخراج شده به صورت زیر است:

$$F3 > F5 > F4$$

در نمونه‌های باطله فرآوری، آرسنیک عمدتاً با فاز باقی‌مانده همراه است. همراهی آرسنیک با ماده آلی و اکسیدها بسته به نوع باطله (تر و خشک) تغییر می‌کند. این امر به دلیل وابستگی شدید رفتار زمین شیمیایی آرسنیک به شرایط رداکس است (Kreidie et al. 2010).

همراهی قوی آرسنیک با فازهای اکسیدی خاک‌های طبیعی و آلوده، توسط بسیاری از محققان نشان داده شده است، این امر ناشی از افینیته ژئوشیمیایی این عنصر به اکسیدهای آهن و منگنز است. اصولاً در خاک‌های با pH بالاتر از ۷، اکسیدهای آهن و منگنز به عنوان جاذب‌های مهم عناصر بالقوه سمی، به ویژه آرسنیک، عمل می‌کنند

(Anju and Banerjee, 2011). در خاک‌های مناطق معدنی نیز آرسنیک می‌تواند به راحتی جانشین آهن اکسیدهای آهن شود. در مناطق معدنی آرسنیک معمولاً به شکل  $As^{3+}$  در کانی‌های سولفیدی (مانند پیریت و گالن) جای می‌گیرد. اکسیداسیون سولفیدها باعث رها شدن  $As^{3+}$ ، سولفات‌ها و هیدروکسیدهای آهن، و تبدیل  $As^{3+}$  به  $As^{5+}$  می‌شود که کمتر سمی است (Kreidie et al., 2010). بنابراین در خاک‌های نواحی معدنی، آرسنیک عمدتاً با فازهای اکسیدی (به صورت  $As^{3+}$  و نیز  $As^{5+}$ ) همراه است.

در روش‌های استخراج ترتیبی، فاز باقی‌مانده نمایانگر سیلیکات‌ها و برخی مواد دیرگداز مثل سولفیدهای اولیه مقاوم می‌باشد (Tessier et al., 1979)، بنابراین حضور آرسنیک در فاز F5 نشانگر رخداد این عنصر ( $As^{3+}$ ) در سطوح کانی‌هایی همچون پیریت، مارکازیت، آرسنوپیریت (طی اکسایش این سولفیدها،  $Fe^{2+}$  به  $Fe^{3+}$  تبدیل می‌شود و  $As^{3+}$  جایگزین  $Fe^{3+}$  می‌شود)، و یا رخداد آن به صورت جایگزینی ایزومورفی در کانی گالن است (Kreidie et al., 2010; Favas et al., 2011). در نمونه خاک معدنی (نمونه M) و نمونه خاک کشاورزی دور از سایت معدنی (نمونه C3)، آرسنیک به صورت فاز تبادل پذیر حضور ندارد، در حالی که در نمونه خاک‌های کشاورزی مجاور سد باطله فرآوری (نمونه C1 و C2) درصدی از عنصر آرسنیک در این فاز (به ترتیب ۹/۲ و ۱۶/۴ درصد) یافت می‌شود. این امر دال بر تأثیر باطله‌های فرآوری بر افزایش غلظت آرسنیک در این فاز زیست‌دسترس پذیر است.

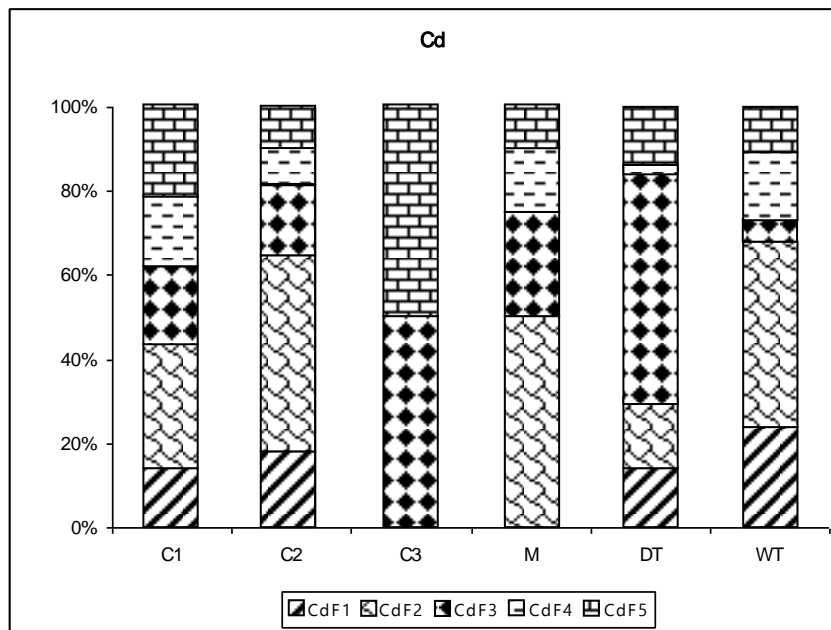
مقدار ماده آلی در نمونه‌های مورد مطالعه کمتر از ۱ درصد می‌باشد (جدول ۵-۱)، با این وجود به طور میانگین ۱۸/۷ درصد آرسنیک در فاز متصل به ماده آلی (F4) حضور دارد. این امر احتمالاً ناشی از عدم تفکیک عناصر متصل به ماده آلی و سولفید در روش استخراج ترتیبی تسیر است (Anju and Banerjee, 2011). بنابراین آرسنیک استخراج شده در مرحله چهارم فرآیند استخراج ترتیبی (به ویژه در نمونه خاک معدنی، نمونه‌های باطله، و نمونه‌های خاک کشاورزی مجاور باطله‌ها) احتمالاً مربوط به حضور این عنصر در سولفیدها است و نه در ماده آلی. در نمونه خاک کشاورزی دور از سایت معدنی، این همراهی می‌تواند بیشتر ناشی از تأثیر فعالیت کشاورزی باشد.

## ۵-۲-۲- گونه‌سازی کادمیم (Cd)

در شکل ۲-۵ گونه‌سازی عنصر کادمیم در نمونه‌های مورد مطالعه نشان داده شده است. به دلیل غلظت کل پایین کادمیم در نمونه خاک کشاورزی دور از سایت معدنی (نمونه C3، با  $0.25$  پی‌پی‌ام کادمیم کل)، این عنصر تنها در دو فاز باقی‌مانده و متصل به اکسیدها آشکار شده است. غلظت کل پایین کادمیم در این نمونه و حضور بخش قابل توجه آن در فاز باقی‌مانده (۵۰ درصد)، نمایانگر منشأ طبیعی این عنصر در نمونه خاک کشاورزی دور از سایت معدنی و عدم



آلودگی خاک مذکور به عنصر کادمیم است. کادمیم در دو نمونه خاک کشاورزی C1 و C2 (خاک‌های متأثر از توده باطله فرآوری) و نیز در خاک معدنی، عمدتاً در فاز کربناتی حضور دارد. همراهی کادمیم با فاز کربناتی را می‌توان به جایگزینی  $\text{Cd}^{2+}$  در pH خنثی تا قلیایی به جای  $\text{Ca}^{2+}$  کانیهای کلسیت، دولومیت، و آنکريت و تشکیل ترکیباتی همانند  $\text{CdCO}_3$  نسبت داد (Li et al., 2007 ; Anju and Banerjee, 2011).



شکل ۵-۲- گونه‌سازی عنصر کادمیم در نمونه‌های خاک و باطله مورد مطالعه

در نمونه خاک کشاورزی متأثر از سد باطله فرآوری (نمونه C2)، فاز تبادل پذیر کادمیم، پس از فاز کربنات، غالب است، در حالی که در نمونه خاک معدنی (نمونه M) و نمونه کشاورزی دور از سایت معدنی، کادمیم به صورت تبادل پذیر حضور ندارد. حضور کادمیم در فاز تبادل پذیر نمایانگر آلودگی محیط توسط منابع انسان‌زاد است، بنابراین باطله‌های فرآوری منبع احتمالی ورود این عنصر به خاک‌های کشاورزی مجاور سایت معدنی هستند (حضور کادمیم تبادل پذیر در نمونه‌های باطله مؤید این نتیجه‌گیری است). همراهی قوی کادمیم در فازهای تبادل پذیر و کربنات نمایانگر تحرک بالقوه بسیار بالای کادمیم در نمونه‌های خاک کشاورزی مجاور سدهای باطله فرآوری است.

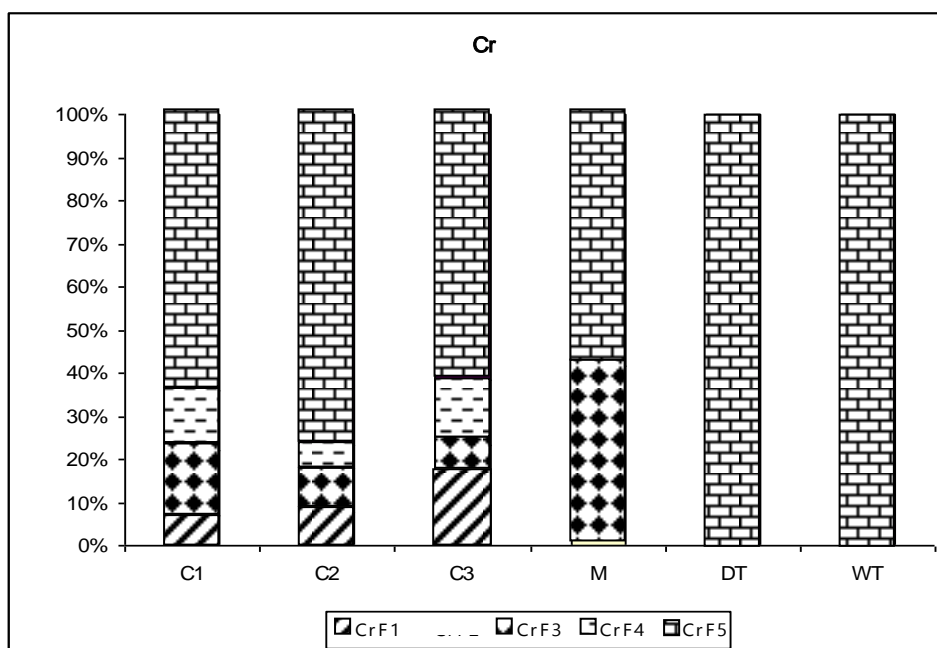
حضور کادمیم در فاز اکسیدی نمونه‌های مورد مطالعه به دلیل شرایط pH خنثی تا قلیایی نمونه‌ها است (جدول ۵-۱)، زیرا در pH بالاتر از ۷/۵ هیدروکسیدهای آهن محل مناسبی برای جذب سطحی کادمیم هستند (Favas et al., 2011). پایین بودن درصد حضور کادمیم در فاز آلی نمونه‌های خاک را می‌توان به رقابت هیدروکسیدهای آهن با ماده آلی در شرایط قلیایی و کند شدن فرآیند کمپلکس‌شدگی کادمیم با ماده آلی در این شرایط نسبت داد (Tessier et

al., 1979). سایر مطالعات نیز نشان داده‌اند که قابلیت جذب کادمیم و کمپلکس سازی آن با مواد آلی پایین است (Banerjee, 2003) و اگر کادمیم در این فاز حضور داشته باشد، اتصال آن چندان محکم نیست و بنابراین به راحتی از خاک خارج می‌شود (Moore et al., 2009). با این وجود حضور بخشی از کادمیم در فاز آلی نشانه‌ای از غنی بودن نمونه‌ها از کانی‌های سولفیدی است. همان گونه که پیش از این اشاره شد، به دلیل پایین بودن درصد ماده آلی نمونه‌ها، و عدم تفکیک ماده آلی و سولفید در روش استخراج ترتیبی تسیر (Tessier et al., 1979)، همراهی عناصر با فاز F4 را می‌توان به حضور آنها در سولفیدها نسبت داد.

عنصر کادمیم یکی از نشانگرهای ژئوشیمیایی کانه‌زایی سرب و روی در منطقه ایرانکوه می‌باشد، بنا به این دلیل می‌توان حضور کادمیم در جزء باقی‌مانده را نیز به حضور آن در کانی‌های سولفیدی (به ویژه اسفالریت و آرسنوپیریت) نسبت داد که در مراحل قبلی استخراج، از نمونه جدا نشده‌اند.

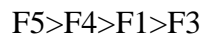
### ۵-۲-۳- گونه‌سازی کروم (Cr)

شکل ۳-۵ درصد همراهی عنصر کروم در فازهای مختلف استخراج شده را در سایت‌های مختلف نمونه‌برداری نشان می‌دهد.



شکل ۳-۵- گونه‌سازی عنصر کروم در نمونه‌های خاک و باطله مورد مطالعه

در نمونه‌های باطله فرآوری، کروم تنها در فاز باقی‌مانده حضور دارد. میانگین درصد همراهی کروم با ۵ فاز استخراج شده نمونه‌های خاک کشاورزی به صورت زیر تغییر می‌کند:



همراهی کروم با ۵ فاز استخراج شده نمونه خاک معدنی به صورت زیر تغییر می‌کند:



بنابراین، در تمامی نمونه‌های مورد مطالعه، کروم عمدتاً با فاز باقی‌مانده همراه است. دیگر مطالعات انجام شده در محدوده‌های معدنی سرب و روی نشان داده‌اند که کروم عمدتاً در فاز باقی‌مانده خاک حضور دارد (Favas et al., 2011). دلیل این امر آن است که کروم عنصری به شدت لیتوفیل است، و شکل سه ظرفیتی آن، جانشین  $Fe^{+3}$  و  $Al^{+3}$  موجود در ساختار کانی‌های سیلیکاتی می‌شود (Moore et al., 2009). همراهی کروم با فاز باقی‌مانده نشان می‌دهد که در شرایط طبیعی، زیست‌دسترس‌پذیری کروم پایین است و تنها در شرایط بسیار اسیدی، این عنصر می‌تواند از فاز باقی‌مانده جدا و متحرک شود.

پایین بودن غلظت کل کروم در نمونه‌های باطله فرآوری، عدم حضور این عنصر در فازهای غیرباقی‌مانده نمونه‌های باطله فرآوری و نیز عدم همراهی آن با فازهای زیست‌دسترس‌پذیر (F1 و F2) نمونه خاک معدنی، نشان می‌دهد که کروم از فرآیند کانه‌زایی سولفیدی و یا مراحل فرآوری و تغلیظ کانسنگ، منشأ نگرفته است و حضور آن عمدتاً مرتبط با کانی‌های سیلیکاتی به ویژه کانی‌های رسی است (Chen 2005, Li et al., 2007). با این وجود، در خاک‌های کشاورزی مورد مطالعه (C1, C2 و C3) کروم در سایر فازهای غیرباقی‌مانده نیز حضور دارد. حضور عنصر کروم در فاز تبادل‌پذیر نمونه‌های خاک کشاورزی را می‌توان به تأثیر فعالیت‌های کشاورزی نسبت داد، بنابراین دسترس‌پذیری این عنصر در خاک‌های کشاورزی بالاست، و منبع این آلودگی نیز فعالیت کشاورزی است.

همراهی عنصر کروم با فاز اکسیدی به دلیل تمایل این عنصر به اکسیدهای آهن است (Kabata-Pendias, 2011). حضور کروم در فاز F4 نمونه‌های خاک کشاورزی احتمالاً ناشی از افزودن کودهای حیوانی به خاک است.

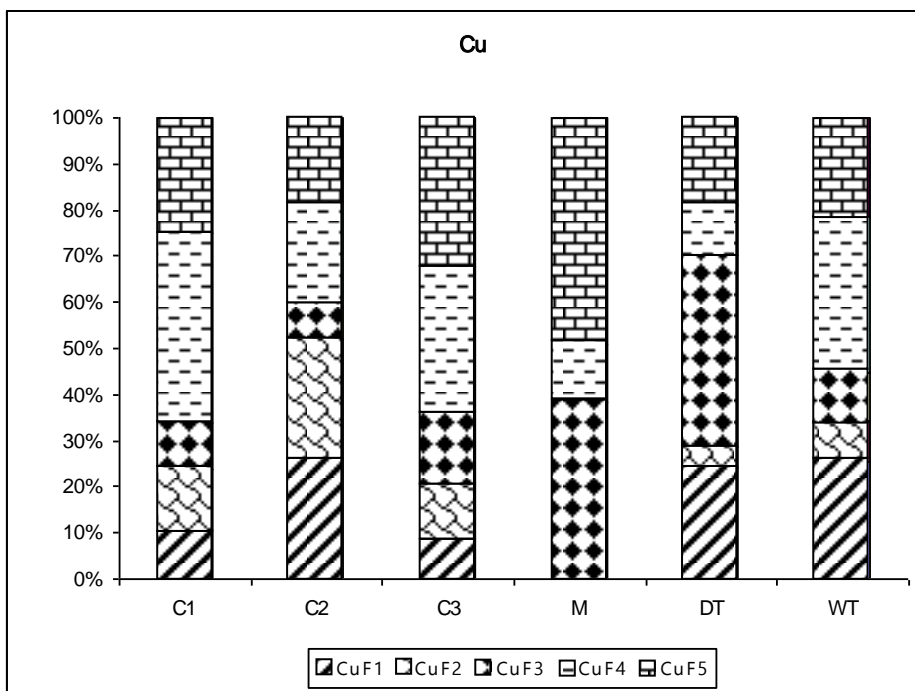
#### ۵-۲-۴ - گونه‌سازی مس (Cu)

شکل ۵-۴، درصد همراهی عنصر مس با فازهای مختلف نمونه‌های مورد مطالعه را نشان می‌دهد. گونه‌سازی عنصر مس در خاک‌های کشاورزی روند زیر را دنبال می‌کند:

F4>F5>F2>F1>F3

روند گونه‌سازی عنصر مس در خاک معدنی به صورت زیر می‌باشد:

F5>F3>F4



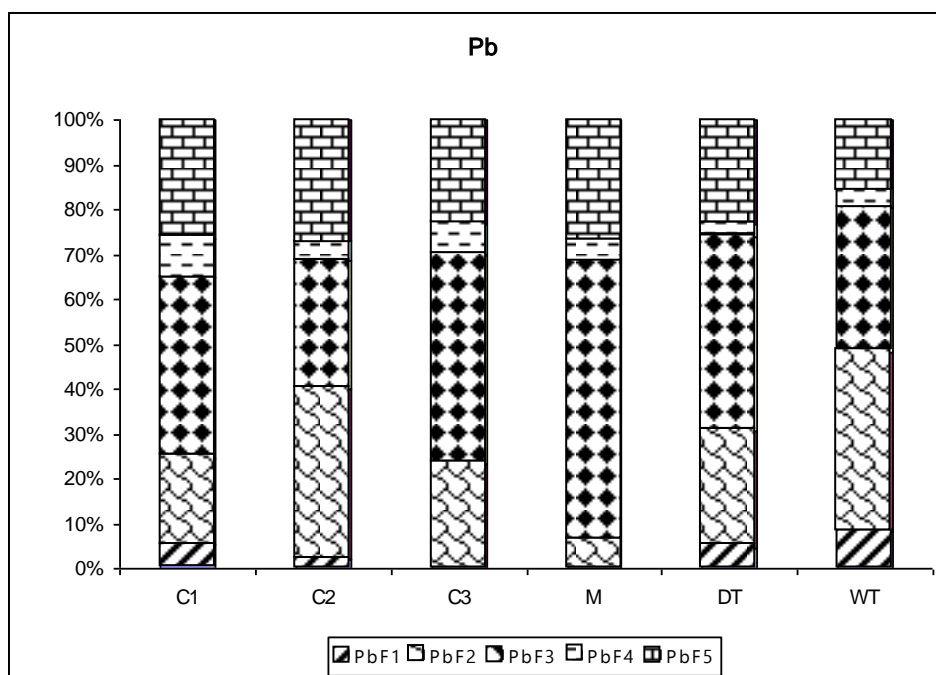
شکل ۵-۴- گونه‌سازی عنصر مس در نمونه‌های خاک و باطله مورد مطالعه

در نمونه‌های باطله فرآوری، مس عمدتاً در فازهای غیرباقی‌مانده حضور دارد و تقریباً بیش از ۳۰ درصد آن در دو فاز اول یافت می‌شود. غلظت کل بالاتر این عنصر در باطله‌های فرآوری (در مقایسه با نمونه‌های خاک) و حضور این عنصر در فازهای غیرباقی‌مانده نشانگر منشأ عمدتاً انسان‌زاد مس است، که احتمالاً ناشی از کاربرد ترکیب سولفات مس در مراحل فلوتاسیون می‌باشد (بخش ۱-۵). این روند بر گونه‌سازی عنصر مس در خاک کشاورزی مجاور سدهای باطله (به ویژه نمونه C2) تأثیر ویژه‌ای گذاشته است، به نحوی که مس همراه با دو فاز اول در این نمونه به ۶۰ درصد می‌رسد. با این وجود در نمونه کشاورزی دور از سایت معدنی نیز بخشی از مس با دو فاز اول همراه است. این امر نشان دهنده تأثیر فعالیت‌های کشاورزی به ویژه مصرف کودهای حیوانی در افزایش تحرک و سمناکی عنصر مس موجود در خاک است. بنابراین مس دسترس پذیر موجود در خاک‌های کشاورزی منطقه ایرانکوه را می‌توان به دو منشأ نسبت داد: فعالیت معدنکاری و فعالیت کشاورزی.

مس تمایل بسیار زیادی به تشکیل کمپلکس‌های پایدار با ماده آلی دارد (Kabata Pendias, 2011). با توجه به درصد کم ماده آلی نمونه‌های باطله و نمونه خاک معدنی، همراهی این عنصر با فاز F4 احتمالاً مرتبط با حضور آن در ساختار کانی‌های سولفیدی اولیه به ویژه کالکوپیریت است. همراهی این عنصر با فاز کربنات باطله‌های فرآوری دال بر حضور این عنصر در کانی‌های کربناتی مانند مالاکیت و آزوریت است.

## ۵-۲-۵- گونه‌سازی سرب (Pb)

شکل ۵-۵ گونه‌سازی عنصر سرب را در نمونه‌ها نشان می‌دهد.



شکل ۵-۵- گونه‌سازی عنصر سرب در نمونه‌های خاک و باطله مورد مطالعه

روند گونه‌سازی سرب در نمونه‌های خاک کشاورزی به صورت زیر است:

$$F3 > F2 > F5 > F4 > F1$$

روند گونه‌سازی سرب در نمونه خاک معدنی به صورت زیر است:

$$F3 > F5 > F2 > F4$$

در باطله‌های فرآوری نیز بخش قابل توجهی از سرب با فاز اکسیدی و کربناتی همراه است. حضور درصد بالای سرب در فاز اکسیدی به این دلیل است که اساساً سرب با افزایش pH جذب هیدروکسیدهای آهن می‌شود. همچنین سرب با اکسیدها و هیدروکسیدهای آهن مانند هماتیت و گوتیت اشکال پایداری را تشکیل می‌دهد (Arias et al., 2008) و

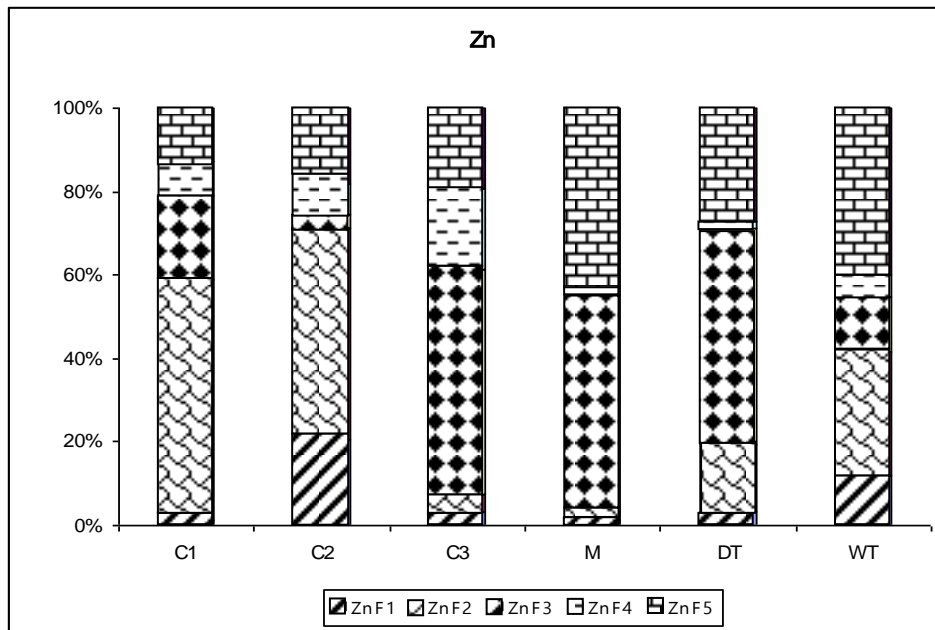
اکسیدهای آهن و منگنز در مقادیر  $pH > 7$  عمل تثبیت سرب را انجام می‌دهند. همراهی سرب با فاز اکسیدی توسط بسیاری از مطالعات دیگر نیز به اثبات رسیده است.

حضور سرب در فاز کربناتی نیز ناشی از خصوصیات ژئوشیمیایی این عنصر است، زیرا سرب به دلیل شباهت شعاع و بار یونی با عناصر فلزیایی خاکی، توانایی جانشینی این عناصر به ویژه Ba, Sr و Ca را دارد. با توجه به رخنمون وسیع توالی‌های کربناتی در منطقه و ژئوشیمی عنصر سرب، حضور آن در فاز F2 قابل توجه است. از سوی دیگر، همراهی سرب با فاز کربناتی باطله‌ها را می‌توان به حضور کانی سروزیت ( $PbCO_3$ ) نسبت داد. این کانی از هوازدگی کانی گالن حاصل می‌شود. مطالعه آنجو و بانرجی (Anju and Banerjee, 2011) نیز نشانگر همراهی سرب با فاز کربناتی در باطله‌های فرآوری سرب و روی است. به طور کلی  $CaCO_3$  یکی از جاذب‌های مهم سرب است که می‌تواند به صورت  $CaCO_3-PbCO_3$  با این عنصر کمپلکس تشکیل دهد.

در مورد عنصر سرب نیز، نمونه‌های خاک کشاورزی تحت تأثیر باطله‌ها حاوی مقدار بیشتری سرب جذب سطحی شده (یا تبادل پذیر) در مقایسه با نمونه خاک کشاورزی دور از سایت معدنی و نیز نمونه خاک معدنی می‌باشند. همچنین مجموع دو فاز اول در نمونه خاک‌های کشاورزی بسیار بیشتر از مجموع این دو فاز در نمونه خاک معدنی است. بنابراین هر دو فعالیت انسان‌زاد معدنکاری و کشاورزی در افزایش غلظت زیست دسترس پذیر سرب نقش دارند.

## ۵-۲-۶- گونه‌سازی روی (Zn)

در شکل ۵-۶ گونه‌سازی عنصر روی در نمونه‌های مورد مطالعه ارائه شده است. عنصر روی در نمونه‌های خاک کشاورزی تحت تأثیر باطله‌ها، عمدتاً با فاز کربناتی همراه است. در نمونه خاک کشاورزی دور از سایت معدنی و نیز در نمونه خاک معدنی روی عمدتاً با فاز اکسیدی همراه است.



شکل ۵-۶- گونه‌سازی عنصر روی در نمونه‌های مورد مطالعه

در باطله‌های فرآوری بخش قابل توجهی از عنصر روی در سه فاز اول حضور دارد، در حالی که همراهی عنصر روی با سه فاز اول در نمونه خاک کشاورزی دور از سایت معدنی (C3) و در نمونه خاک معدنی کمتر از سایر نمونه‌ها است. این مشاهدات آشکارا تأثیر باطله‌های فرآوری بر گونه‌سازی عناصر در خاک‌های مجاور را نشان می‌دهد.

حضور روی در فاز کربنات احتمالاً مربوط به pH خنثی تا قلیایی و درصد بالای کربنات نمونه‌هاست (جدول ۵-۱)، زیرا این شرایط برای ته‌نشینی فلز روی به صورت کربنات مؤثر است. همچنین اکسیدهای روی به سادگی به دیگر گونه‌ها (Kabata-Pendias and Pendias, 2011) تبدیل می‌شوند ((عمدتاً کربنات‌ها) تبدیل می‌شوند

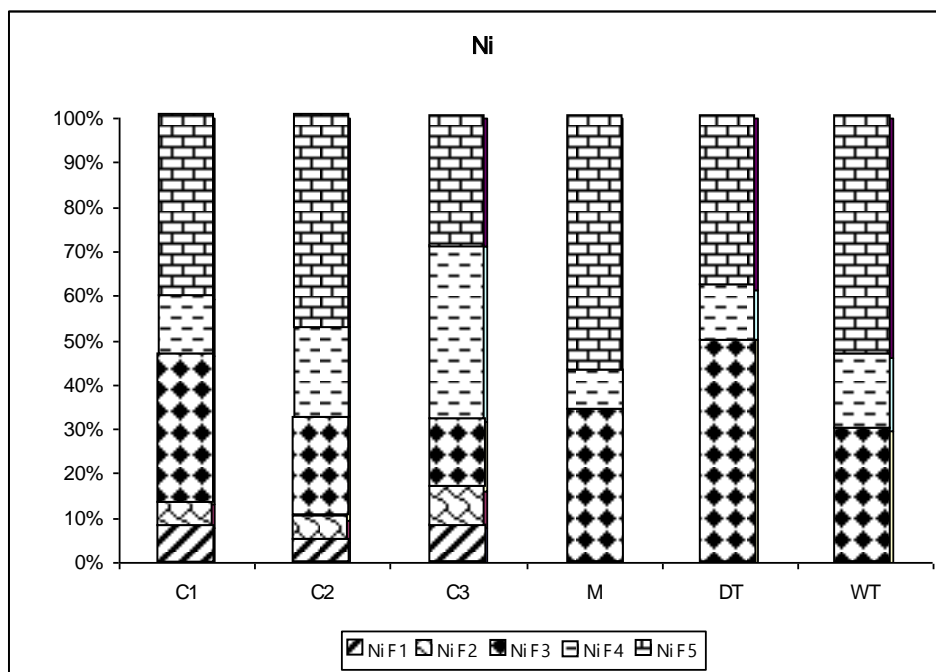
همراهی روی با فاز کاهش‌پذیر (اکسیدها) به دلیل تمایل قوی روی به اکسیدهای آهن است (Karfali and Davies, 2004). رخداد روی در فاز F5 می‌تواند به حضور این عنصر در برخی ساختارهای بلوری مانند رس‌های مونت‌موریلونیت و نیز سولفیدهای مقاومی مرتبط باشد که در مراحل قبلی روش تسیر، استخراج نشده‌اند. درصد نسبتاً پایین روی در فاز تبادل‌پذیر احتمالاً در ارتباط با شرایط pH خنثی تا قلیایی محیط است، زیرا جذب سطحی روی توسط کانی‌های رسی و ماده آلی از طریق تبادل کاتیونی، در شرایط اسیدی رخ می‌دهد (Forghani et al., 2011) و در شرایط قلیایی، این عنصر عمدتاً با اکسی‌هیدروکسیدهای آهن و منگنز (F3) همراه می‌شود.

مقایسه درصد همراهی روی با فاز F4 نمونه‌های باطله فرآوری و نمونه خاک معدنی با نمونه‌های خاک کشاورزی (به ویژه نمونه C3) نشان می‌دهد که احتمالاً مصرف کودهای حیوانی در افزایش غلظت روی در خاک‌های کشاورزی تأثیرگذار بوده است. بنابراین در خاک‌های کشاورزی مورد مطالعه، روی از دو منبع (معدنکاری و کشاورزی) وارد خاک

شده است. با توجه به غلظت کل بالای روی در نمونه‌ها، درصد بالای همراهی این عنصر با فازهای غیرباقی‌مانده، و نیز پیوند سست ماده آلی-روی (Kabata & Pendias, 2011)، زیست‌دسترس پذیری این عنصر در خاک‌های مورد مطالعه بسیار بالاست و می‌تواند به عنوان یک تهدید زیست‌محیطی در نظر گرفته شود.

### ۵-۲-۷- گونه‌سازی نیکل (Ni)

شکل ۵-۷ درصد همراهی عنصر نیکل در فازهای مختلف استخراج شده را در محل‌های مختلف نمونه‌برداری نشان می‌دهد.



شکل ۵-۷- گونه‌سازی عنصر نیکل در نمونه‌های مورد مطالعه

با توجه به شکل ۵-۷، در باطله‌های فرآوری نیکل عمدتاً با فازهای باقی‌مانده و اکسیدی، و در نمونه خاک‌های کشاورزی عمدتاً با فازهای آلی و باقی‌مانده همراه است. در نمونه خاک معدنی نیکل عمدتاً با فاز اکسیدی و باقی‌مانده همراه است. در نمونه‌های باطله فرآوری و خاک معدنی، نیکل با دو فاز اول همراهی نشان نمی‌دهد، در صورتی که در خاک‌های کشاورزی، بین ۱۰ تا ۱۵ درصد نیکل در این دو فاز یافت می‌شود.

سایر مطالعات نیز همراهی نیکل با فازهای باقی‌مانده و اکسیدی خاک‌ها و باطله‌های معدنی مناطق کانه‌زایی سرب و روی را نشان داده‌اند (برای مثال Anju and Banerjee, 2011). حضور نیکل در فاز باقی‌مانده نشانگر رخداد آن در سیلیکات‌ها و جانشینی ایزومورفی آن با Fe و Al یا به صورت میانبار در ایلیت و اسمکتیت است (Favas et al., )



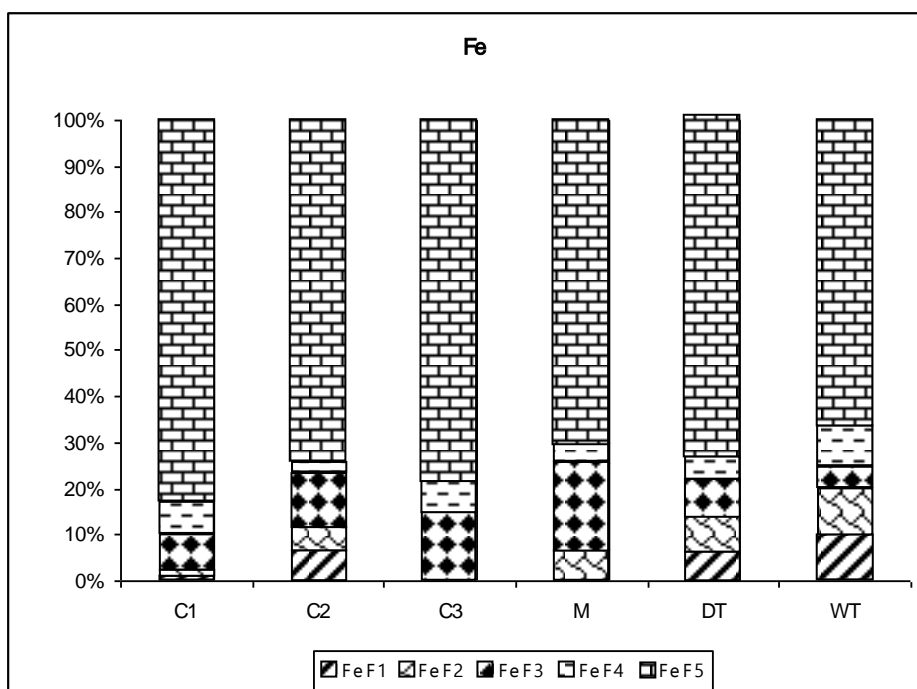
2011). در مقایسه با دیگر فلزات دو ظرفیتی رایج، دارای پتانسیل بالایی برای غنی‌شدگی در کانی‌های رسی است (Banerjee, 2003).

نیکل در شرایط pH خنثی تا قلیایی، ترجیحاً با مواد فرّومگنّز همراه می‌شود (Taylor and Kesterton, 2002; Hang et al., 2009). که این امر به دلیل ویژگی زمین‌شیمیایی این عنصر و است، به عبارتی با pH خاصیت سیدروفیلی آن است. جذب نیکل روی اکسیدهای آهن و منگنز بسیار وابسته به pH یابد (فرقانی، ۱۳۸۸). بنابراین با توجه به پذیر به شدت افزایش می، درصد همراهی نیکل با فاز کاهش pH افزایش خنثی تا قلیایی نمونه‌های مورد مطالعه، حضور نیکل در این فاز قابل توجیه است.

حضور مقادیری از نیکل در دو فاز اول نمونه‌های خاک کشاورزی و عدم حضور نیکل در این دو فاز نمونه‌های خاک معدنی و باطله‌های فرآوری، نشانگر تأثیر فعالیت کشاورزی بر افزایش تحرک و زیست‌دسترس‌پذیری نیکل در خاک‌های کشاورزی است. بالاتر بودن درصد همراهی این عنصر با فاز F4 نمونه‌های خاک کشاورزی در مقایسه با سایر نمونه‌ها نیز مؤید این نتیجه‌گیری است.

### ۵-۲-۸- گونه‌سازی آهن (Fe)

شکل ۵-۸ درصد همراهی عنصر آهن با فازهای مختلف استخراج شده را در نمونه‌های مورد مطالعه نشان می‌دهد.



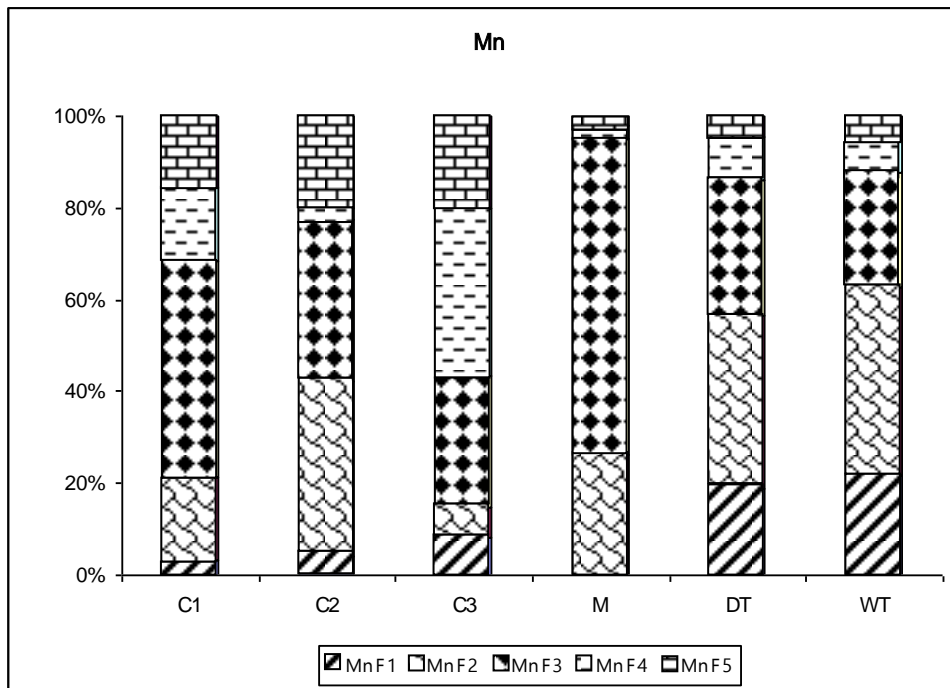
شکل ۵-۸- گونه‌سازی عنصر آهن در نمونه‌های مورد مطالعه

در تمامی نمونه‌های مورد مطالعه عنصر آهن عمدتاً با فاز باقی‌مانده و پس از آن با فاز اکسیدی همراه است. سایر مطالعات (برای مثال Favas et al., 2011) نیز نشان داده‌اند که در مناطق معدنی، بخش قابل توجهی از آهن با فاز باقی‌مانده استخراج می‌شود. این امر ناشی از وجود سولفیدهای اولیه مثل آرسنوپیریت، کالکوپیریت، پیروتیت، و اسفالریت در نمونه‌های خاک یا باطله است. حضور آهن در فاز اکسیدی مستلزم شرایط قلیایی و اکسیدکننده است (Karfali and Davies, 2004)، که با pH خنثی تا قلیایی و سطحی بودن نمونه‌های مورد مطالعه سازگار است. پایین بودن درصد آهن موجود در فاز کربنات نمونه‌های خاک به رغم درصد بالای کربنات خاک‌ها، احتمالاً مربوط به شرایط ردوکس (اکسایشی بودن نمونه‌ها) است، زیرا تشکیل کربنات‌های آهن در pH خنثی مستلزم شرایط کاهنده می‌باشد (Guo et al., 1997; Karfali and Davies, 2004)، در حالی که شرایط خاک‌های سطحی اکسایشی است. همراهی آهن با فاز کربناتی در نمونه‌های باطله فرآوری ناشی از وجود کانی‌هایی مثل سیدریت و آنکیریت به عنوان کانی‌های باطله است.

حضور درصد قابل چشم‌پوشی آهن در فاز تبادل‌پذیر خاک کشاورزی دور از سایت معدنی و نیز نمونه خاک معدنی، و بالاتر بودن آن در خاک‌های کشاورزی متأثر از توده باطله فرآوری و نیز در باطله‌های فرآوری، نمایانگر تأثیر باطله‌ها در افزایش زیست‌دسترس‌پذیری عنصر آهن موجود در خاک‌های کشاورزی است.

## ۵-۲-۹- گونه‌سازی منگنز (Mn)

شکل ۵-۹ درصد همراهی عنصر منگنز در فازهای مختلف استخراج شده را در محل‌های مختلف نمونه‌برداری نشان می‌دهد.



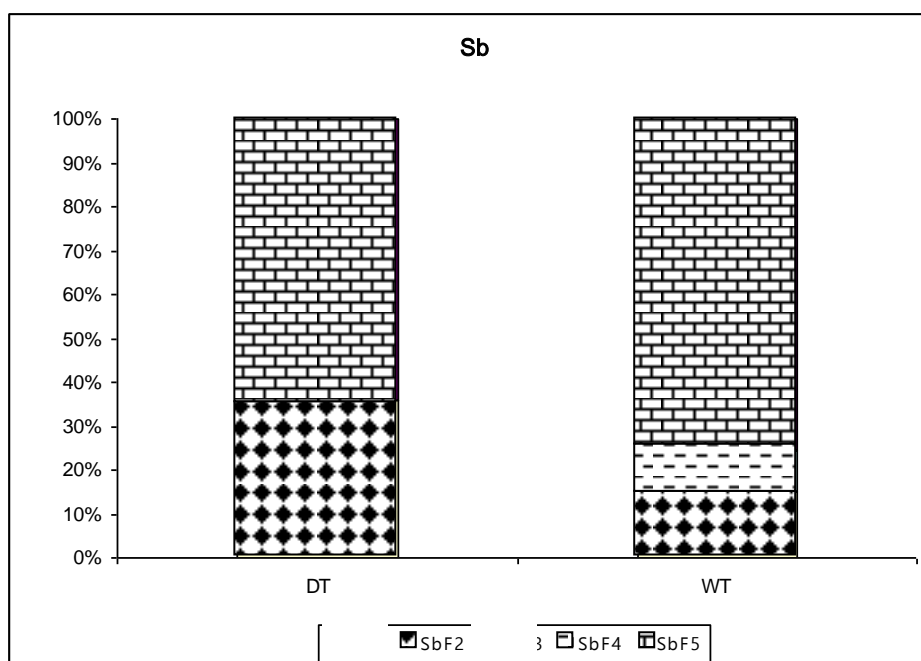
شکل ۵-۹- گونه‌سازی عنصر منگنز در نمونه‌های مورد مطالعه

در نمونه باطله فرآوری عنصر منگنز عمدتاً با فازهای تبادل‌پذیر و کربناتی، در خاک معدنی عمدتاً با فاز اکسیدی و کربناتی، و در نمونه خاک‌های کشاورزی عمدتاً با فازهای کربناتی، اکسیدی، و آلی همراه است. همراهی بخش عمده منگنز با فاز کربنات مربوط به زمین‌شناسی کربناتی منطقه است، زیرا غلظت این عنصر در سنگ‌های کربناتی بالا است (Caplat et al., 2005). منگنز تا pH ۸/۵ به سادگی با ذرات کربناتی ته‌نشین می‌شود (Shen et al., 2007). دلیل دیگر حضور غلظت بالای منگنز در کربنات احتمالاً مربوط به ویژگی‌های شیمیایی این عنصر است، چرا که شعاع  $Mn^{2+}$  (۰/۹۱Å) مشابه شعاع  $Ca^{2+}$  (۱/۰۸Å) است (فرقانی، ۱۳۸۸). با توجه به حضور منگنز تبادل‌پذیر در نمونه کشاورزی دور از سایت معدنی، فعالیت کشاورزی نیز می‌تواند در افزایش تحرک و زیست‌دسترسی‌پذیری این عنصر نقش داشته باشد.

### ۵-۲-۱۰- گونه‌سازی آنتیموان (Sb)

بررسی گونه‌سازی عنصر آنتیموان در نمونه‌های خاک به دلیل پایین‌تر بودن غلظت این عنصر در فازهای مختلف از حد آشکارسازی دستگاه ICP-OES، امکان‌پذیر نبود. شکل ۵-۱۰ گونه‌سازی عنصر آنتیموان در دو نمونه باطله فرآوری را نشان می‌دهد. در نمونه باطله فرآوری تر، آنتیموان در فازهای باقی‌مانده، اکسیدی و آلی، و در نمونه باطله فرآوری

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



شکل ۵-۱۰- گونه‌سازی عنصر آنتیموان در باطله‌های فرآوری

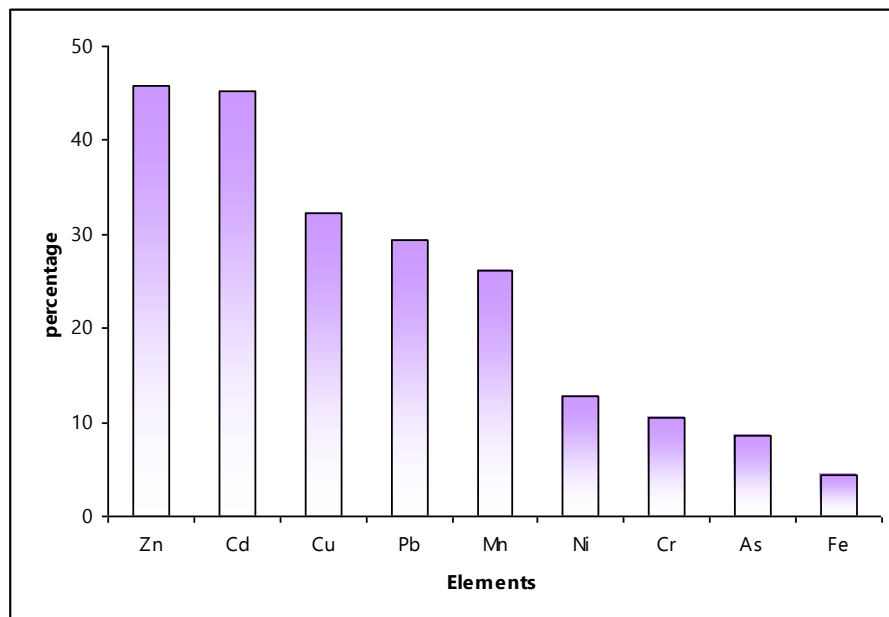
### ۵-۳- ارزیابی تحرک و زیست‌دسترس‌پذیری عناصر در نمونه‌های خاک و باطله فرآوری

#### ۵-۳-۱- ضریب تحرک عناصر

تحرک<sup>۳۸</sup> فلزات را می‌توان بر اساس درصد نسبی فازهایی که دارای اتصال ضعیف با سازه‌های خاک هستند (تبادل‌پذیر و کربناتی) ارزیابی کرد (Owor et al., 2006). در نمونه‌های مورد مطالعه، ضریب تحرک عناصر مورد مطالعه بین

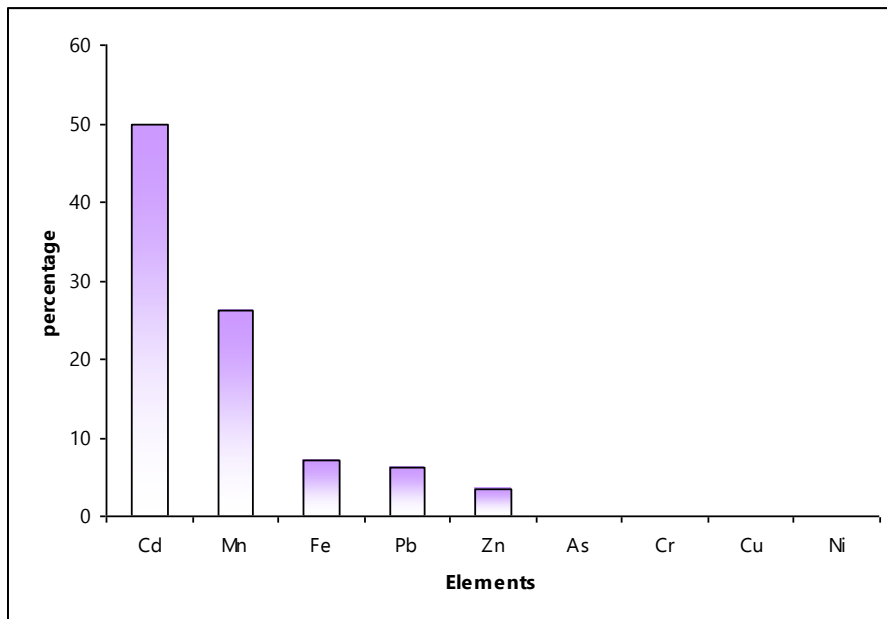
<sup>38</sup> Mobility

۴/۵ درصد (برای آهن) تا ۴۵ درصد (برای روی و کادمیم) متغیر است. تغییر مقادیر ضریب تحرک عناصر مورد مطالعه در نمونه خاک‌های کشاورزی در شکل ۵-۱۱ نشان داده شده است. با توجه به این شکل، عناصر روی، کادمیم، مس، سرب و منگنز دارای تحرک بالایی در خاک‌های کشاورزی هستند. با توجه به غلظت کل بالای عناصر روی و سرب در خاک‌های کشاورزی، این عناصر می‌توانند تهدید جدی برای محیط زیست به حساب آیند.



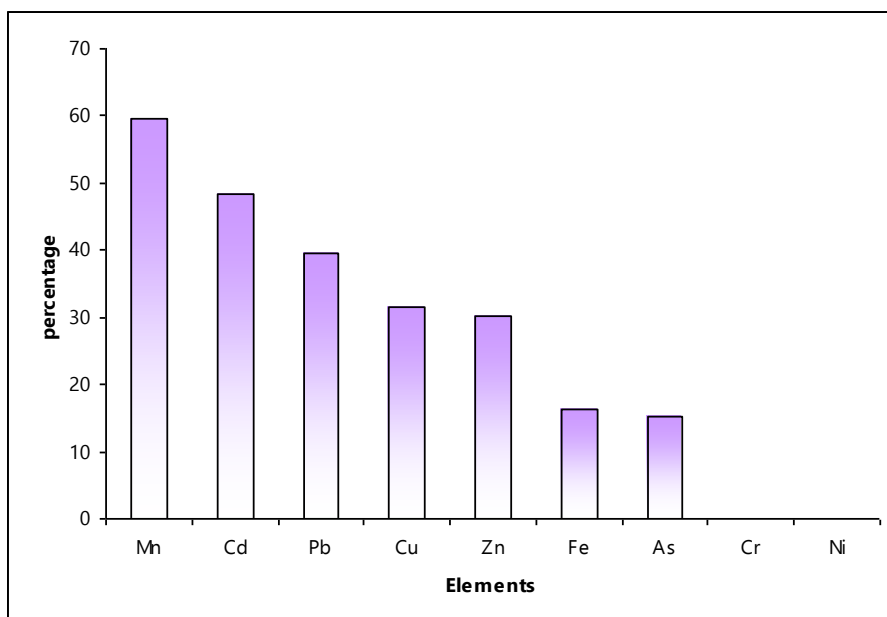
شکل ۵-۱۱- ضریب تحرک عناصر مورد مطالعه در نمونه های خاک کشاورزی.

ترتیب کاهش ضریب تحرک عناصر مورد مطالعه در نمونه خاک معدنی در شکل ۵-۱۲ نشان داده شده است. با توجه به این شکل، بیش از ۲۵ درصد عناصر کادمیم، مس، سرب و منگنز قابلیت تحرک و دسترس پذیری را دارا می باشد. با توجه به غلظت بالای سرب و کادمیم در این نمونه‌ها (فصل ۴)، آلودگی خاک‌های معدنی به کادمیم، مس، سرب و منگنز را باید تهدیدی برای محیط زیست در نظر گرفت.



شکل ۵-۱۲- ضریب تحرک عناصر مورد مطالعه در نمونه خاک معدنی.

در شکل ۵-۱۳ ترتیب کاهش ضریب تحرک عناصر مورد مطالعه در نمونه‌های باطله فرآوری نشان داده شده است. با توجه به غلظت کل عناصر مورد مطالعه در باطله‌های فرآوری و ضرایب تحرک محاسبه شده، به جز نیکل و کروم، تمامی عناصر مورد مطالعه، از نظر زیست محیطی تهدید کننده به حساب می‌آیند و خطراتی را در ارتباط با آلودگی منابع آب و خاک‌های اطراف به وجود خواهند آورد، در حالی که کروم و نیکل در نمونه‌های باطله فرآوری بسیار پایدار بوده و از نظر زیستی چندان در دسترس نیستند. غلظت کل این دو عنصر در نمونه‌های باطله فرآوری نیز پایین است.



شکل ۵-۱۳- ضریب تحرک عناصر مورد مطالعه در نمونه‌های باطله فرآوری.

### ۵-۳-۲- ضریب آلودگی انفرادی و کلی عناصر در نمونه های مورد مطالعه

همان گونه که در فصل ۳ اشاره شد، ضریب آلودگی انفرادی ( $C_f^i$ ) خطر آلودگی نمونه به یک آلاینده خاص را مشخص می کند و با استفاده از تقسیم مجموع فازهای غیرباقی مانده به فاز باقی مانده به دست می آید. ضریب آلودگی کلی<sup>۳۹</sup> هر محل نمونه برداری از جمع ICF های عناصر مورد مطالعه در یک سایت به دست می آید (فرقانی، ۱۳۸۸). ضریب آلودگی کلی، تحت تأثیر تعداد عناصر سمناک در یک نمونه و در نتیجه، ضرایب آلودگی انفرادی هر عنصر قرار می گیرد. در جدول ۳-۵ ضرایب آلودگی انفرادی و کلی نمونه های مورد مطالعه ارائه شده است

جدول ۳-۵- ضرایب آلودگی انفرادی و کلی نمونه های مورد مطالعه

Site	Individual Contamination Factor ( $C_f^i$ )									$C_f = \sum C_f^i$
	As	Cd	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn	
C1	2.4	3.7	0.6	3	0.2	5.4	1.5	2.7	6.9	26.4
C2	1.3	10	0.3	4.5	0.3	3.9	1.1	2.7	4.5	28.6
C3	1	1	0.6	2.1	0.3	4	2.5	3.3	4.2	19
M	2.3	9	0.7	1	0.4	53.2	0.7	2.7	1.3	71.3
DT	1.1	6.3	0	4.3	0.4	21.3	1.6	3.3	2.7	41
WT	1.2	8.9	0	3.6	0.5	17.6	0.8	5.6	1.5	39.7
	1.6	6.5	0.4	3.1	0.4	17.6	1.4	3.4	3.5	37.7

با توجه به مقادیر GCF، نمونه خاک معدنی و پس از آن نمونه های باطله فرآوری دارای بیشترین شدت آلودگی، و نمونه خاک کشاورزی دور از سایت معدنی دارای کمترین شدت آلودگی می باشد. مقادیر ICF، با توجه به نوع عنصر و منبع ورود آن متفاوت است. محاسبه این دو پارامتر نشان می دهد که خطر آلودگی گیاهان به عناصر مورد مطالعه به صورت زیر کاهش می یابد:

$$Mn > Cd > Zn > Pb > Cu > As > Ni > Fe, Cr$$

### ۵-۳-۳- کد ارزیابی خطر<sup>۴۰</sup>

به منظور ارزیابی خطر زیست محیطی ناشی از آلودگی عناصر بالقوه سمی در محدوده مورد مطالعه، می توان از کد ارزیابی خطر نمونه ها استفاده کرد. این کد، با محاسبه نسبت فازهای F1+F2 که متحرک ترین و زیست دسترس پذیرترین فازهای خاک هستند، به دست می آید و بر حسب درصد بیان می شود (جدول ۴-۵). رودریگز و همکاران

<sup>39</sup>) Global Contamination Factor

<sup>40</sup>) RAC: Risk Assessment Code

(Rodriguez et al., 2009) رده‌بندی زیر را برای کد ارزیابی خطر ارائه داده‌اند: اگر مجموع درصد فلز در فازهای کربنات و تبادل‌پذیر کمتر از ۱ باشد، فاقد خطر، مقادیر بین ۱۰-۱ درصد خطر پایین، مقادیر بین ۳۰-۱۱ خطر متوسط، مقادیر بین ۵۰-۳۱ خطر بالا، و مقادیر بالاتر از ۵۰ درصد نمایانگر خطر بسیار بالا هستند. میانگین مجموع درصد دو فاز اول برای عناصر مورد مطالعه در تمام نمونه‌ها (خاک و باطله) به صورت زیر تغییر می‌کند:

Cd (42.6) > Mn (37.3) > Zn (33.5) > Pb (28.8) > Cu (26.5) > As (9.3) > Fe (8.8) > Ni (6.5) > Cr (5.3)

بنابراین بر مبنای RAC، کادمیم، منگنز و روی دارای خطر بالا، سرب و مس دارای خطر متوسط، آرسنیک، آهن، نیکل و کروم دارای خطر پایین هستند. بالاترین خطر عناصر آرسنیک، کادمیم، آهن، منگنز، سرب در نمونه باطله تر، بالاترین خطر عنصر کروم در نمونه خاک کشاورزی دور از محدوده معدنی، و بالاترین خطر عناصر مس، روی، و نیکل در نمونه‌های خاک کشاورزی مجاور سد باطله مشاهده می‌شود. نمونه خاک معدنی کمترین خطر را نسبت به عناصر آرسنیک، مس، نیکل، سرب، و روی نشان می‌دهد. بیشترین خطر در این نمونه مربوط به عنصر کادمیم است.

جدول ۴-۵- کد ارزیابی خطر نمونه‌های مورد مطالعه

Site	RAC								
	As	Cd	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn
<b>C1</b>	9.2	45.2	7.1	23.9	1.9	21.5	13.1	24.6	58.7
<b>C2</b>	16.4	63.6	7.9	52.1	11.3	42.4	9.4	40.1	71.2
<b>C3</b>	0	0	16.7	20.6	0	14.6	16	23.2	7.3
<b>M</b>	0	50	0	0	7.1	26.3	0	6.2	3.5
<b>DT</b>	9.5	28.8	0	28.7	13.2	56.4	0	30.5	19.2
<b>WT</b>	20.9	68.1	0	34.1	19.6	62.9	0	48.3	41.4
<b>mean</b>	9.3	42.6	5.3	26.6	8.8	37.3	6.4	28.8	33.5

### ۵-۳-۴- تعیین منشأ احتمالی عناصر با استفاده از نتایج استخراج ترتیبی

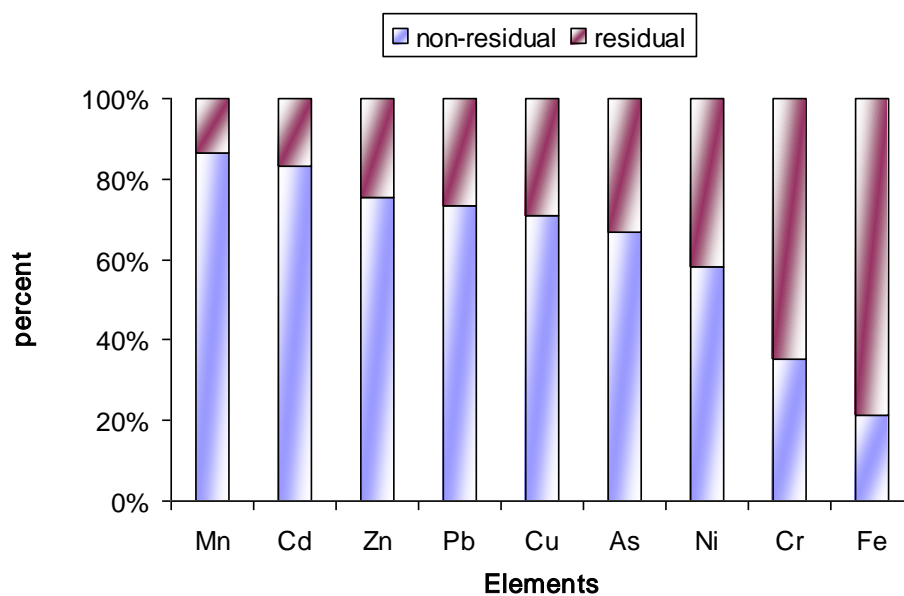
از مقایسه حضور عناصر در فازهای باقی‌مانده<sup>۴۱</sup> و مجموع فازهای غیر باقی‌مانده<sup>۴۲</sup> می‌توان برای تعیین منشأ عناصر استفاده کرد (Bird et al., 2005; Farkas et al., 2007; Favas et al., 2011)، زیرا فلزات دارای منشأ طبیعی عموماً در ساختار کانی‌های خاک و در ماتریس کانیایی (فاز باقی‌مانده) حضور می‌یابند، در حالی که فلزات دارای منشأ انسان‌زاد در فازهای قابل استخراج (شامل فازهای تبادل‌پذیر، کربنات، اکسید، ماده آلی و سولفید، و به طور

<sup>41</sup>) residual

<sup>42</sup>) non-residual



کلی فازهای غیرباقی مانده) یافت می‌شوند (Moore et al., 2009). با توجه به شکل ۵-۱۴، در خاک‌های مورد مطالعه آهن، کروم، و نیکل عمدتاً از منشأ طبیعی و سایر عناصر عمدتاً از منابع انسان‌زاد (معدنکاری و فعالیت کشاورزی) وارد خاک شده‌اند. بیش از ۷۰ درصد عناصر منگنز، کادمیم، روی و سرب از منابع انسان‌زاد (به ویژه معدنکاری) حاصل شده‌اند.



شکل ۵-۱۴- درصد همراهی عناصر مورد مطالعه در نمونه‌های خاک مورد مطالعه با مجموع فازهای غیر باقی مانده و باقی مانده

## فصل ششم

### نتیجه‌گیری و پیشنهادها

## ۶-۱- مقدمه

در سال‌های اخیر، آلودگی خاک و محصولات کشاورزی به عناصر بالقوه سمی در نواحی مجاور سایت‌های معدنی بسیاری از کشورها گزارش شده است (Cui et al., 2011). معمولاً خاک‌های سطحی نواحی متأثر از معدنکاری سرب و روی حاوی غلظت بالایی از عناصر سرب، روی، آرسنیک، آنتیموان، کادمیم و مس هستند. این عناصر می‌توانند از طریق خاک وارد زنجیره غذایی شده و به سلامتی انسان آسیب وارد نمایند. بنابراین در سراسر جهان، آلودگی خاک مجاور مناطق معدنی به عناصر بالقوه سمی به یکی از نگرانی‌های زیست‌محیطی تبدیل شده است. هدف از این مطالعه ارزیابی آلودگی خاک اطراف معدن ایرانکوه، بررسی پتانسیل توده باطله فرآوری در آلوده کردن خاک و ارزیابی تحرک و زیست دسترس پذیری عناصر بالقوه سمی در باطله‌های فرآوری و در خاک‌های تحت تأثیر آن، می‌باشد. به این منظور پارامترهای فیزیکی و شیمیایی (شامل تعیین بافت، pH، ظرفیت تبادل کاتیونی خاک، درصد کربنات و درصد ماده آلی)، غلظت کل عناصر و گونه‌سازی در نمونه‌های مورد مطالعه تعیین گردید و نتایج تجزیه و تحلیل شدند. در این فصل، مهم‌ترین نتایج به دست آمده به صورت خلاصه ارائه می‌شوند و پیشنهاداتی برای مطالعات آتی در منطقه عنوان می‌گردد.

## ۶-۲- نتایج

نتایج به دست آمده در این پژوهش را می‌توان به صورت زیر خلاصه نمود:

۱- بر اساس نتایج حاصل از مطالعه بافت و دانه‌بندی نمونه‌ها، درصد رس در تمامی نمونه‌ها بالا است. بافت نمونه خاک‌های معدنی از نوع متوسط و بافت نمونه خاک‌های کشاورزی از نوع متوسط تا سنگین می‌باشد. بالا بودن درصد رس در نمونه‌های خاک احتمالاً موجب افزایش CEC و در نتیجه افزایش قابلیت خاک‌ها در جذب آلاینده‌های فلزی می‌گردد.

۲- خاک‌های منطقه حاوی مقادیر بالای کربنات کلسیم هستند. این امر به دلیل کربناتی بودن واحدهای زمین شناسی منطقه است. به طور کلی، pH نمونه‌های مورد مطالعه در محدوده خنثی تا قلیایی قرار دارد که ناشی از کربناتی بودن نمونه‌ها است، به عبارتی بالاتر بودن pH نمونه‌ها احتمالاً در ارتباط با بالاتر بودن درصد کربنات آنها است.

۳- خنثی بودن نمونه‌های باطله فرآوری را نیز می‌توان به کربناتی بودن سنگ‌های میزبان توده‌های معدنی و همچنین اضافه نمودن مواد قلیایی مانند آهک در مراحل فلوتاسیون جهت خنثی نمودن pH پالپ نسبت داد. این عوامل باعث شده‌اند که باطله‌های فرآوری نیز حاوی مقادیر زیادی کربنات کلسیم باشند. pH باطله جدید اندکی بالاتر از pH باطله قدیمی است. این امر می‌تواند ناشی از اکسایش کانی‌های سولفیدی در طی هوازدگی باطله فرآوری و تشکیل کانی‌های ثانویه باشد که باعث افزایش نسبی فعالیت یون  $H^+$  می‌شود. با این وجود به دلیل بالا بودن کربنات کلسیم نمونه‌های باطله، احتمال تولید اسید توسط آنها بسیار کم است و اگر اسیدی تولید شود، به میزان قابل توجهی خنثی خواهد شد.

۴- به دلیل افزودن کودهای حیوانی به زمین‌های کشاورزی منطقه، میزان ماده آلی خاک‌های کشاورزی بیشتر از خاک‌های معدنی است. میزان ماده آلی در باطله‌های فرآوری ناچیز است. بالا رفتن میزان ماده آلی در خاک به بالا رفتن ظرفیت تبادل کاتیونی خاک کمک می‌کند. بنابراین بالاتر بودن CEC خاک‌های کشاورزی نسبت به خاک‌های معدنی و نمونه‌های باطله فرآوری، ناشی از بالاتر بودن میزان رس و همچنین ماده آلی آنها است. این امر احتمالاً بر میزان جذب سطحی عناصر بالقوه سمی در نمونه خاک‌های کشاورزی تأثیر گذار می‌باشد، بنابراین در این منطقه، کنترل ورود آلاینده‌ها از منابع انسان‌زاد اهمیت بیشتری پیدا می‌کند.

۵- بررسی غلظت کل عناصر در نمونه‌های مورد مطالعه نمایانگر بالاتر بودن نسبتاً قابل توجه غلظت عناصر آرسنیک، باریم، کادمیم، سرب، آنتیموان، استرانسیم و روی در مقایسه با استانداردهای جهانی (خاک جهانی میانگین، شیل میانگین، پوسته میانگین) در نمونه‌های خاک مورد مطالعه است. مقایسه غلظت عناصر در نمونه خاک عمقی با استانداردهای جهانی نشانگر بالا بودن غلظت عناصر مورد مطالعه در خاک عمقی است. غلظت تمام عناصر (به جز آرسنیک و سرب) در خاک عمقی پایین‌تر از غلظت آنها در خاک سطحی است، این امر می‌تواند مربوط به آبشویی آرسنیک و سرب از سطح و تجمع دوباره آنها در عمق باشد.

۶- از مقایسه غلظت کل عناصر در بین نمونه‌های مورد مطالعه این نتیجه حاصل می‌شود که غلظت عناصر بالقوه سمی (به جز مس) در نمونه‌های خاک معدنی بالاتر از غلظت این عناصر در نمونه‌های خاک کشاورزی است. بالاتر بودن غلظت عنصر مس در خاک‌های کشاورزی را می‌توان به فعالیت‌های کشاورزی مانند مصرف کود حیوانی یا سموم دفع آفات در منطقه دانست.

۷- بر مبنای مقادیر ضریب غنی‌شدگی و رده‌بندی ساترلند، درصد بالایی از نمونه‌ها نسبت به عناصر آرسنیک، کادمیم، سرب، آنتیموان و روی در رده غنی‌شدگی بی‌نهایت بالا قرار می‌گیرند، در حالی که بیش از ۹۰ درصد نمونه‌های خاک مورد مطالعه نسبت به عناصر آلومینیم، کبالت، کروم، مس، آهن، منگنز، نیکل، اسکاندیم و تیتانیم فاقد غنی‌شدگی یا با غنی‌شدگی اندک هستند. بر اساس ضرایب زمین‌انباشت، خاک‌ها نسبت به عناصر کادمیم، سرب، نقره و روی، آلودگی متوسط تا شدید و نسبت به عناصر آلومینیم، کبالت، کروم، مس، آهن، منگنز، نیکل، آنتیموان، اسکاندیم، تیتانیم، وانادیم و زیرکنیم غیرآلوده‌اند. نمونه‌های خاک نسبت به عناصر آرسنیک، باریم و استرانسیم غیر آلوده تا کمی

آلوده هستند. بنابراین عناصری که در این منطقه از نظر زیست‌محیطی حائز اهمیت بیشتری هستند عبارتند از آرسنیک، کادمیم، سرب، روی و آنتیموان.

۸- نمونه‌های باطله فرآوری نسبت به عناصر آلومینیم، کروم، آهن، کبالت، نیکل، اسکاندیم، استرانسیم، تیتانیوم و زیرکنیم، فاقد آلودگی قابل توجه و نسبت به سایر عناصر آلوده‌اند. به طور کلی غلظت عناصر در باطله‌های جدید نسبت به باطله‌های قدیمی بالاتر است، و این تفاوت برای عناصر آرسنیک، کادمیم، مس، و روی بارزتر است. این امر احتمالاً به دلیل مهاجرت عناصر بالقوه سمی در طی زمان به سمت عمق توده باطله می‌باشد. به طور کلی، باطله‌های فرآوری پتانسیل رها سازی عناصر سمی آرسنیک، کادمیم، مس، سرب، آنتیموان و روی، به خاک‌های مجاور سدهای باطله فرآوری را دارا می‌باشند. بالا بودن ضرایب غنی‌شدگی عناصر در خاک‌های کشاورزی تحت تأثیر باطله‌های فرآوری نشان‌دهنده تأثیر پذیری احتمالی خاک‌ها از توده‌های باطله می‌باشد.

۹- نتایج به دست آمده از گونه‌سازی عناصر مورد مطالعه نشان می‌دهد که در نمونه خاک معدنی و نمونه خاک کشاورزی دور از سایت معدنی، عناصر آرسنیک، کادمیم، سرب، و آهن به صورت فاز تبادل پذیر حضور ندارند، در حالی که در نمونه خاک‌های کشاورزی مجاور سد باطله فرآوری درصدی از این عناصر به صورت تبادل‌پذیر یافت می‌شود. این امر دال بر تأثیر باطله‌های فرآوری بر افزایش غلظت عناصر مذکور در فاز زیست‌دسترس‌پذیر F1 است.

۱۰- در نمونه خاک کشاورزی دور از سایت معدنی، درصدی از عناصر کروم، مس، روی، نیکل و منگنز به صورت تبادل‌پذیر حضور دارد. این امر نشانگر تأثیر فعالیت کشاورزی بر افزایش غلظت این عناصر در خاک است.

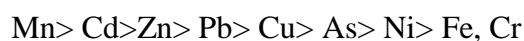
۱۱- مقدار ماده آلی در نمونه‌های مورد مطالعه کمتر از ۱ درصد می‌باشد، با این وجود بخشی از عناصر (به جز کروم در نمونه‌های باطله و خاک معدنی) در فاز متصل به ماده آلی (F4) حضور دارند. با توجه به عدم تفکیک عناصر متصل به ماده آلی و سولفید در روش استخراج ترتیبی تسیر، عناصر همراه با فاز F4 به ویژه در نمونه‌های باطله و خاک معدنی احتمالاً مربوط به حضور این عناصر در کانی‌های سولفیدی است و نه در ماده آلی.

۱۲- همراهی درصد بالاتری از عناصر روی، نیکل، منگنز و کروم با فاز F4 خاک‌های کشاورزی در مقایسه با سایر نمونه‌ها نشان دهنده تأثیر فعالیت‌های کشاورزی بر گونه‌سازی این عناصر است.

۱۳- در نمونه‌های مورد مطالعه، ضریب تحرک عنصر کادمیم بسیار بالا می‌باشد (حدود ۴۵ درصد) عناصر روی، کادمیم، مس، سرب و منگنز دارای تحرک بالایی در خاک‌های کشاورزی هستند. با توجه به غلظت کل بالای عناصر روی و سرب در خاک‌های کشاورزی، این عناصر می‌توانند تهدید جدی برای محیط زیست به حساب آیند.

۱۴- در باطله‌های فرآوری تحرک عناصر منگنز، کادمیم، سرب، مس، روی بسیار بالا می‌باشد. تحرک آرسنیک و آهن در این نمونه‌ها کمتر از عناصر مذکور است و عناصر کروم و نیکل فاقد تحرک می‌باشند. با توجه به غلظت کل عناصر مورد مطالعه در باطله‌های فرآوری و ضرایب تحرک محاسبه شده، به جز نیکل و کروم، تمامی عناصر مورد مطالعه، از نظر زیست محیطی تهدید کننده به حساب می‌آیند و خطراتی را در ارتباط با آلودگی منابع آب و خاک‌های اطراف به وجود خواهند آورد، در حالی که کروم و نیکل در نمونه‌های باطله فرآوری بسیار پایدار بوده و از نظر زیستی چندان در دسترس نیستند. غلظت کل این دو عنصر در نمونه‌های باطله فرآوری نیز پایین است.

۱۵- با توجه به مقادیر GCF، نمونه خاک معدنی و پس از آن نمونه‌های باطله فرآوری دارای بیشترین شدت آلودگی، و نمونه خاک کشاورزی دور از سایت معدنی دارای کمترین شدت آلودگی می‌باشد. مقادیر ICF، با توجه به نوع عنصر و منبع ورود آن متفاوت است. محاسبه این دو پارامتر نشان می‌دهد که خطر آلودگی گیاهان به عناصر مورد مطالعه به صورت زیر کاهش می‌یابد:



۱۶- بر مبنای RAC، کادمیم، منگنز و روی دارای خطر بالا، سرب و مس دارای خطر متوسط، آرسنیک، آهن، نیکل و کروم دارای خطر پایین هستند. بالاترین خطر عناصر آرسنیک، کادمیم، آهن، منگنز، سرب در نمونه باطله تر، بالاترین خطر عنصر کروم در نمونه خاک کشاورزی دور از محدوده معدنی، و بالاترین خطر عناصر مس، روی، و نیکل در نمونه‌های خاک کشاورزی مجاور سد باطله مشاهده می‌شود. نمونه خاک معدنی کمترین خطر را نسبت به عناصر آرسنیک، مس، نیکل، سرب، و روی نشان می‌دهد. بیشترین خطر در این نمونه مربوط به عنصر کادمیم است.

۱۷- تعیین منشأ احتمالی عناصر با استفاده از نتایج استخراج ترتیبی نشان می‌دهد که در خاک‌های مورد مطالعه آهن و کروم عمدتاً از منشأ طبیعی و سایر عناصر عمدتاً از منابع انسان‌زاد (معدنکاری و فعالیت کشاورزی) وارد خاک شده‌اند. بیش از ۷۰ درصد عناصر منگنز، کادمیم، روی و سرب از منابع انسان‌زاد (به ویژه معدنکاری) حاصل شده‌اند.

### ۳-۶- پیشنهادهایی برای مطالعات بعدی

مبنای انتخاب عناصر در این پژوهش، عناصری است که احتمال حضور آنها در خاک مناطق کانه‌زایی سرب و روی با میزبان کربناتی وجود دارد (برای مثال آرسنیک، سرب، روی، کادمیم، آنتیموان).



همچنین برای تعیین منشأ عناصر و محاسبه ضرایب ژئوشیمیایی، غلظت عناصر آلومینیم، اسکاندیم، زیرکنیم، تیتانیم و وانادیم نیز مورد مطالعه قرار گرفتند. غلظت عناصر بالقوه سمی که احتمال ورود آنها از طریق فعالیت‌های کشاورزی نیز وجود دارد (مانند نیکل، کروم و مس) نیز ارزیابی شد. مطالعه حاضر را می‌شیمی زیست‌محیطی عناصر توان به عنوان تلاشی برای ارائه پژوهشی جامع درباره زمین بالقوه سمی در محدوده مورد مطالعه در نظر گرفت. با این حال تعیین منشأ عناصر و رفتار رسد که ژئوشیمیایی آنها، مستلزم انجام پژوهش‌های دیگری در منطقه می‌باشد. بنابراین به نظر می‌انجام پژوهش‌هایی تکمیلی برای نیل به این هدف ضرورت داشته باشد، که برخی از مهم‌ترین آنها در زیر خلاصه می‌شود:

- ۱- بررسی آلودگی آب‌های زیرزمینی در منطقه ایرانکوه ناشی از تأثیر باطله‌های معدنی.
- ۲- بررسی آلودگی محصولات زراعی منطقه ایرانکوه و میزان ارتباط آن با سلامتی مصرف‌کنندگان (Risk Assessment).
- ۳- مطالعه خاک ریزوسفری به همراه نمونه‌های گیاهی به منظور تعیین میزان دسترس‌پذیری عناصر بالقوه سمی برای گیاهان
- ۴- بررسی توزیع مکانی آلاینده‌ها در منطقه معدنی ایرانکوه با استفاده از تهیه نقشه‌های هم‌غلظت.
- ۵- مطالعه گونه‌سازی دقیق عناصر در نمونه‌های خاک به منظور تفکیک فازهای سولفیدی و ماده آلی، و اکسیدهای آهن و منگنز از یکدیگر.
- ۶- نمونه‌برداری جامع جهت تعیین ترکیب نمونه زمینه (Background) در منطقه.
- ۷- مطالعات جامع کانی‌شناسی و ژئوشیمیایی (گونه‌سازی عناصر) بر روی سدهای باطله فرآوری در پروفیل‌های افقی و عمودی (عمقی).
- ۸- مطالعه توده‌های باطله (Waste Piles) در محدوده معدن ایرانکوه به لحاظ پتانسیل آزاد سازی عناصر بالقوه سمی به خاک منطقه.

## منابع فارسی

- زاهدی، م.، (۱۳۷۵)، نقشه زمین شناسی ۱:۲۵۰۰۰۰ اصفهان. سازمان زمین شناسی و اکتشافات معدنی.
- عباس‌نژاد، ا.، (۱۳۸۴)، "خاکشناسی (برای زمین شناسان)" انتشارات دانشگاه شهید باهنر کرمان، ۵۳۵ ص.
- غضبان، ف.، حاجی کاظمی، ا.، (۱۳۷۳)، "شواهد زمین شناسی و ژئوشیمیایی موجود در سنگ میزبان نهشته‌های سرب، روی و باریم در ناحیه ایرانکوه، غرب ایران مرکزی"، سمپوزیم معدنکاری ایران، ۷۹-۴۹.
- فرقانی، گ.، (۱۳۸۸) رساله دکتری، "زمین شیمی زیست محیطی و منشاء عناصر سنگین در دریاچه مهارلو، جنوب شرق شیراز" دانشگاه شیراز.

## منابع لاتین

- Abollino, O., Acosta, M., Maladrino, M., Mentasti, E., Sarzanini, C., Renzo, B., 2002, **"Distribution and mobility of metals in contaminated sites. Chemometric investigation of pollutant profiles"**, Journal of Environmental Pollution 119, 177-193.
- Abraham, G.M.S., Parker, R.J., 2008 **"Assesment of heavy metal enrichment factors and the contamination in marine sediments from Tamaki Esturary, Auckland, New Zeland"** Environ.Monit.Assess 136, 227-238.
- Acosta, J.A., Faz, A., Martinez, S., Zornoza, R., Carmona, D.M., Kabas, S., 2011 **"Multivariate statistical and GIS-based approach to evalute heavy metals behavior in mine sites for future reclamation"** Journal of Geochemical Exploration 109, 8-17.
- Álvarez-Valero, A.M., Sáez, R., Pérez-López, R., Delgado, J., 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, 87-94.
- Anju, M., Banerjee, D.K., 2010 **"Comparison of two sequential extraction procedures for heavy metal partitioning in mine tailings"** Chemosphere 78,

1393–1402.

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

Anju, M., Banerjee, D.K., 2011, **“Multivariate statistical analysis of heavy metals in soils of a Pb-Zn mining area, India”**, Environ Monit Assess 184, 4191–4206.

Arias, R., Barona, A., Berastegi, G. I., Aranguiz, I., Elias, A., 2008, **“Assessment of metal contamination in dredged sediments using fractionation and Self-organizing Maps”**, J.Hazard.Mater. 151, 78-85.

Ashwort, D.J., Alloway, B.J., 2004 **“Soil mobility of sewage sludge-derived dissolved organic matter, copper, nickel and zinc”** Journal of Environmental Pollution 127, 137–144.

Banerjee, A. D. K., 2003, **“Heavy metal levels and solid phase speciation in street dusts of Delhi, India”**, Environ. Pollu. 123, 95-105.

Batley, G.E., 1998, **“Trace element speciation, Analytical methods and problems”**, CRC Press, Boca Raton, FL., 285-286.

Bird, G., Brewer, P. A., Macklin, M. G., Serban, M., Balteanu, D., Driga, B., 2005, **“Heavy metal contamination in the Aries River catchment, Western Romania: implications for development of the Rosia Montana gold deposit”**, Journal of Geochemical. Exploration 86, 26-48.

Blowes, D.W., 1997 **“The environmental effects of mine wastes”**, Fourth Decennial International Conference on mineral exploration, pp. 887–892.

Boularbah, A., Schwartz, C., Bitton, G., Morel, J.L., 2006, **“Heavy metal contamination from mining sites in South Morocco. 1. Use of a biotest to assess metal toxicity of tailings and soils”**, Chemosphere 63, 802-810.

Caplat, C., Texier, H., Barillier, D., Lelievre, C., 2005, **“Heavy metals mobility in**

**harbor contaminated sediments, the case of Porten-bessin"**, Mar. Pollut. Bull. 50, 504-511.

Cappuyns, V., Swennen, R., Nielaes, M., 2007, **"Application of the BCR sequential extraction scheme to dredged pond sediments contaminated by Pb-Zn mining: a combined geochemical and mineralogical approach"**, Journal of Geochemical Exploration 93, 78-90.

Chen, T. B., Zheng, Y. M., Lei, M., Huang, Z. C., Wu, H. T., Chen, H., Fan, K. K., Yu, K., Wu, X., Tian, Q. Z., 2005, **"Assessment of heavy metal pollution in surface soils of urban parks in Beijing, China"**, Chemosphere 60, 542-551.

Chopin, E.I.B., Alloway, B.J., 2007 **"Distribution and Mobility of Trace Elements in Soils and Vegetation Around the Mining and Smelting Areas of Tharsis, Ríotinto and Huelva, Iberian Pyrite Belt, SW Spain"**, Water Air Soil Pollution 182, 245-261.

Cui, Y., Xin, D., 2011, **"Soil heavy metal and wheat phytotoxicity in the vicinity of an abandoned lead-zinc mine in Shangyu City, eastern China"**, Environmental Earth Sciences 62, 257-264.

Das, M., Maiti, S.K., 2008, **"Comparison between availability of heavy metals in dry and wetland tailings of an abandoned Copper tailing pond"**, Environ Monit Assess 137, 343-350.

De Nabili, M., Leita, L., Pardini, G., Ferrari, F., Sequi, P., 1989, **"Anomalous contents of heavy metals in soils and vegetation of mine area in S.W. Sardinia, Italy"**, Journal of Water Air Soil Pollution 48, 423-433.

Dold, B., 2003, **"Speciation of the most soluble phases in a sequential extraction procedure adapted for geochemical studies of copper sulfide mine waste"**, Journal of Geochemical Exploration 80, 55-68.

Durn, G., Miko, S., Covic, M., Barudzija, U., Tadej, N., Namjesnik-Dejanovi´c, K., Palinkas, L., 1999, **"Distribution and behaviour of selected elements in soil**

**developed over a historical Pb–Ag mining site at Sv. Jakob, Croatia** “,Journal of Geochemical Exploration 67, 361–376.

Farkas, A., Erratico, C., Vigano, L., 2007, **“Assessment of the environmental significance of heavy metal pollution in surficial sediments of the River Po”** Chemosphere, 68, 761-768.

Favas, P.J.C., Pratas, J., Gomez, M.E.P., Cala, V., 2011, **“Selective chemical extraction of heavy metals in tailings and soils contaminated by mining activity”**, Journal of Geochemical Exploration 111, 160-171.

Ferreira da Silva, E., Zhang, C., Serrano Pinto, L., Patinha, C., Reis, P., 2004,**“Hazard assessment on arsenic and lead in soils of Castromil gold mining area, Portugal”**, Appl. Geochem. 19, 887-898.

Frau, F., Andrau, C., Fanfani, L., 2009,**“Environmental geochemistry and mineralogy of Lead at the old mine area of Baccu Locci (south-east Sardinia, Italy)”**, Journal of Geochemical Exploration 100, 105-115.

Ghosh, A.K., Bhattacharya, P., 2004 **“Arsenate sorption by reduced and reoxidised rice soils under the influence of organic matter amelioration”**. Environ. Geol 45, 1010–1016.

Guang Gu, Y., Hui Wang, Z., Hui Lu, S., Jun Jiang, J., Hai Mu, D., Hong Shu, Y., 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.

Guilbert, J.M., Park, C.F., 1986,**“The geology of ore deposits“**, Waveland press, Printed in the United States of America, PP.985.

Guo, T.Z., Delaune, R.D., Patrick, W.V., 1997, **“The effect of sediment redox chemistry on solubility-chemically active forms of selected methods in bottom sediments receiving produced water discharge”**, Spill. Sci. Technol. Bull. 4, 165-

175.

Habes, G., Nigem, Y., 2006. **"Assessing Mn, Fe, Cu, Zn, and Cd pollution in bottom sediments of Wadi Al-Arab Dam, Jordan"**. Chemosphere 65, 2114–2121.

Hang, X., Wang H., Zhou, J., Du, C., Chen, X., 2009, **"Characteristics and accumulation of heavy metals in sediments originated from an electroplating plant"** J. Hazard. Mater. 163, 922-930.

Heikkinen, P., Räisänen, M.L., 2009, **"Trace metal and As solid-phase speciation in sulphide oxidation in active tailings impoundments"**, Applied Geochemistry 24, 1224-1237.

Hooda, P.S., 2010. **"Trace Elements in Soils"**, 1st ed. Blackwell publishing Ltd.

Huheey, J.E., 1983, **"Inorganic chemistry"**, 3<sup>rd</sup> Edition, Harper and Row, New York.

Ikem, A., Egiebor, N. O., Nyavor, K., 2003, **"Trace elements in water, fish and sediment from Tuskegee Lake, southeastern U.S.A"** Water Air Soil Pollut. 149, 51-75.

Jalali, M., Khanlari, Z.D., 2008, **"Effect of aging process on the fractionation of heavy metals in some calcareous soils of Iran"**, Geoderma 143, 26-40.

Jian-Min, Z., Zhi, D., Mei-Fang, C., Cang-Qiang, L., 2007 **"Soil heavy metal pollution around the Dabaoshan mine, Guangdong Province, China"**, Science Society of China, 17(5), 588-594.

Kabata-Pendias, A., Pendias, H., 2011. **"Trace Elements in Soils and Plants"**, 4th ed. CRC Press, Boca Raton, FL.

Karfali, S.I., Davies, B. E., 2004, **"Speciation of metals in sediment and water in a river underlain by limestone: rate of carbonate species for purification capacity of rivers"**, Advanced Environmental Res. 8, 599-612.

Khorasanipour, M., Aftabi, A., 2011, **“Environmental geochemistry of toxic heavy metals in soils around Sarcheshmeh porphyry copper mine smelter plant, Rafsanjan, Kerman, Iran”**, Environ Earth Sci 62, 449-465.

Kim, J.Y., Kim, K.W., Lee, J.U., Lee, J.S., Cook, J., 2002, **“Assessment of As and heavy metal contamination in the vicinity of Duckum Au-Ag mine, Korea”**, Environmental Geochemistry and Health 24, 215–227.

Kim, K.K., Kim, K.W., Kim, J.Y., Kim, I.S., Cheong, Y.W., Min, J.S., 2001, **“Characterizing of tailings from the closed metal mines as potential contamination source in South Korea”**, Environmental Geology 41, 358–364.

Kreidie, N., Armiento, G., Cibin, G., Cinque, G., Crovato, C., Nardi, E., Pacifico, R., Cremisini, C., Mottana, A., 2011, **“An integrated geochemical and mineralogical approach for the evaluation of arsenic mobility in mining soils”**, Journal of Soils and Sediments 11, 37-52.

Kumru, M.N., Bakac, M., 2003, **“R-mode factor analysis applied to the distribution of elements in soils from the Aydin basin, turkey”**, Journal of Geochemical Exploration, No.77, pp. 81-91.

Lee, S., 2006, **“Geochemistry and partitioning of trace metals in paddy soils affected by metal mine tailings in Korea”**, Geoderma 135, 20-37.

Lei, M., Zhang, Y., Khan, S., Qin, P., Liao, B., 2010, **“Pollution fractionation and mobility of Pb, Cd, Cu and Zn in garden and paddy soils from a Pb/Zn mining area”**, Environ Monit Assess 168, 215-222.

Li, J.X., Yang, X.E., He, Z.L., Jilani, G., Sun, C.Y., Chen, S.M., 2007, **“Fractionation of lead in paddy soils and its bioavailability to rice plants”**, Appl. Geochem. 19, 887-898.

Li, J.X., Yang, X.E., He, Z.L., Jilani, G., Sun, C.Y., Chen, S.M., 2007, **“Fractionation of lead in paddy soils and its bioavailability to rice plants”**,

Appl. Geochem. 19, 887-898.

Li, X., Feng, L., 2012, "**Geostatistical analyses and fractionation of heavy metals in urban soil from industrial district in Weinan, NW China**", Environ Earth Sci 67, 2129–2140.

Li, X., Shen, Z., Wai, O. W. H., Li, Y. S., 2001, "**Chemical forms of Pb, Zn and Cu in the sediment profiles of the Pearl River Estuary**", Mar. Pollut. Bull. 42, 215-223.

Lorenzo, M.L., Sirvent, C.P., Sanchez, M.S., Ruiz, J., 2011, "**Trace element contamination in an abandoned mining site in a semiarid zone**", Journal of Geochemical Exploration xx, xxx-xxx.

Lottermoser, G., 2007 "**Mine Wastes**", Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2nd edition, pp 304.

Luoping Zhang, X, Y., Huan Feng, Y, J., Tong Ouyang, X, Y., Rongyuan Liang, C, G., Weiqi, C., 2007. "**Heavy metal contamination in western Xiamen Bay sediments and its vicinity, China**" Marine Pollution Bulletin 54, 974–982.

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

Matschullat, J., Borba, R.P., Deschamps, E., Figueired, B.R., Gabrio, T., Schwenk, M., 2000, "**Human and environmental contamination in the Iron Quadrangle, Brazil**", Applide Geochemistry 19, 887-898.

Miler, M., Mateja, G., 2012 "**Characteristics and potential environmental influences of mine waste in the area of closed Mezica Pb-Zn mine(Slovenia)**", Journal of Geochemical Exploration 112, 152-160.

Moore, F., Forghani, G., Qishlaqi, A., 2009 "**Assessment of heavy metal**



**contamination in water and surface sediments of the Maharlu saline lake, SW Iran**” Iranian Journal of Science & Technology, Transaction A, 33, Shiraz University.

Moyle, P.R., Causey, J.D., 2001 **“Chemical Composition of Samples Collected from Waste Rock Dumps and Other Mining-Related Features at Selected Phosphate Mines in Southeastern Idaho, Western Wyoming, and Northern Utah”**, U.S. GEOLOGICAL SURVEY.

Murciego Murciego, A., Garcí’a Sa’nchez, A., Rodrí’guez Gonza’lez, M.A., Pinilla Gil, E., Toro Gordillo, C., Cabezas Ferná’ndez, J., Buyolo Triguero, T., 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, 15-21.

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

Narwal, R.D., Singh, B.R., 1998, **“Effect of organic materials on portioning, exchangeability and plant uptake of metal in alum shale soil”**, Journal of Water Air Soil Pollution 103, 405-421.

Ngoc, K.C., Van Nguyen, N., Nguyen Dinh, B., Thanh, S.L., Tanaka, S., Kang, Y., Sakurai, K., Iwasaki, K., 2009,” **Arsenic and Heavy Metal Concentrations in Agricultural Soils Around Tin and Tungsten Mines in the Dai Tu district, N. Vietnam**”, Water Air Soil Pollut 197, 75–89.

Owor, M., Hartwig, T., Muwanga, A., Zachmann, D., Pohl, W., 2006, **“Impact of tailings from the Kilembe copper mining district on lake George, Uganda”**, Environmental Geol. 51, 1065-1075.

Perin, G., Craboledda, L., Lucchese, M., Cirillo, R., Dotta, L., Zanetta, M. L., Oro, A. A., 1985, **“Heavy metal speciation in the sediments of northern Adriatic sea. A new approach for environmental toxicity determination”**, In: Lakkas, T. D. (Ed.), *Heavy Metals in the Environment 2*, CEP Consultants, Edinburgh, 454-456.

Pipking, B.W., Trent, D.D., Hazlett, R., 2005 **“Geology and the environment”**, Brooks/Cole- Belmonte USA, 358-371.

Ramos, L., Hernandez, L.M., Gonzalez, M.J., 1994, **“Sequential fractionation of copper, lead, cadmium and zinc in soils from near Donana National Park”**, *Journal of Environmental Quality* 23, 50-57.

Rao, C.R.M., Sahuquillo, A., Lopez Sanchez, J.F., 2008 **“A review of the different methods applied in environmental geochemistry for single and sequential extraction of trace elements in soils and related materials”**, *Water Air Soil Pollut* 189, 291-333.

Rastad, E., 1986, **“Geological, mineralogical, and ore facies investigations on the Lower Cretaceous stratabound Zn-Pb-(Ba-Cu) deposits of the IranKuh mountain range, Esfahan, west Central Iran ”**, Heidelberg University, Germany.

Riba, I., Delvalls, T.A., Forja, J.M., Para, A.G., 2002, **“Influence of the Aznalcollar mining spill on the vertical distribution of heavy metals in sediments from the Guadalquivir estuary (SW Spain)”**, *Mar. Pollut. Bull.* 44, 39-47.

Rodríguez, L., Ruiz, E., Alonso-Azcárate, J., Rincón, J., 2009 **“Heavy metal distribution and chemical speciation in tailings and soils around a Pb-Zn mine in Spain”**, *Journal of Environmental Management* 90, 1106-1116.

Ruiz, E., Alonso-Azcárate, J., Rodríguez, L., Rincón, J., 2009, **“Assessment of Metal Availability in Soils from a Pb-Zn Mine Site of South-Central Spain”**, *Soil and Sediment Contamination* 18:5,619 – 641.

Salbu, B., Krekling, T., Oughton, D.H., 1998, **“Characterization of radioactive**

**particles in the environment"**, Analyst 123, 843-849.

Shen, J., Liu, E., Zhu, Y., Hu, S., Qu, W., 2007, "**Distribution and chemical fractionation of heavy metals in recent sediments from lake Taihu, China**", Hydrobiologia 581, 141-150.

Siegel, F., 2002, "**Environmental geochemistry of potentially toxic metals**", Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, pp. 26-48.

Singh, K.P., Mohan, D., Singh V.K., Malik, A., 2005 "**Studies on distribution and fractionation of heavy metals in Gomti river sediments- a tributary of the gangs**" India, J.Hydrol 312, pp. 14–27.

Simon Camm, G., Glass, H.J., Bryce, D.W., Butcher, A.R., 2004," **Characterization of a mining-related arsenic-contaminated site, Cornwall, UK**", Journal of Geochemical Exploration 82, 1-15.

Smith, S.R., 1994 "**Effect of soil pH on availability to crops of metals in sewage sludge-created soils. I.Nickel, copper and zinc uptake and toxicity to ryegrass**" Journal of Environmental Pollution 85, 321–327.

Sutherland, R.A., 2000,"**Bed sediment-associated trace metals in an urban stream, Oahu, Hawaii**", Environ. Geol. 39, 611-627.

Taggart, M.A., Carlisle, M., Pain, D.J., Williams, R., Green, D., Osborn, D., Meharg, A.A., 2005," **Arsenic levels in the soils and macrophytes of the 'Entremuros' after the Aznalco' llar mine spill**", Environmental Pollution 133, 129–138.

Taylor, M.P., Kesterton, R.G.H., 2002, "**Heavy metal contamination of an arid river environment: Grubon River, Namibia**", Geomorphology 42, 311-327.

Tessier, A., Campbell, P. G. C., Bisson, M., 1979, "**Sequential extraction**

**procedure for the speciation of particulate trace metals”, Anal. Chem. 51, 844-851.**

Tokalioglu, S., Kartal, S., Elici, L., 2000, **“Determination of heavy metals and their speciation in lakes sediments by flame atomic absorption spectrometry after a four stage sequential extraction procedure”, Anal. chim. Acta. 413, 33-40.**

Tuzen, M., 2003, **“Determination of trace metals in the River Yesilirmak sediments in Tokat, Turkey using sequential extraction procedure”, Microchem. J. 74, 105-110.**

Ullrich, S.M., Ramsey, M.H., Helios-Rybicka, E., 1999, **“Total and exchangeable concentrations of heavy metals in soils near Bytom, an area of Pb/Zn mining and smelting in Upper Silesia, Poland”, Applied Geochemistry 14, 187-196.**

US EPA, 1995 **“The design and operation of waste rock piles at noncoal mines”** Office of Solid Waste, Washington DC, pp 53.

Wang, H., Wang, C.X., Wang, Z. J., 2008, **“Fractionation of heavy metals in surface sediments of Taihu Lake, East China”, Environ. Geoderma. Health 26, 303-309.**

Wong, H.K.T., Gauthier, A., Nriagu, J.O., 1999, **“Dispersion and toxicity of metals from abandoned gold mine tailings at Goldenville, Nova Scotia, Canada”, The Science of the Total Environment 228, 35-47.**

Wong, S.C., Li, X.D., Zhang, G., Qi, S.H., Min, Y.S., 2002, **“Heavy metal in agricultural soils of the pearl river Delta, South China”, Journal of Environmental Pollution 119, 33-44.**

Xue, H., Nhat, P.H., Gachter, R., Hooda, P.S., 2003, **“The transport of Cu and Zn from agricultural soils to surface water in a small catchment”, Adv. Environ. Res 8, 69-76.**

Zhang, J.K., Ren, D.Y., Zeng, C.G., Zeng, R.S., Chou, C., Liu, J., 2002, **“Trace element abundances in major mineral of late Permian coals from southwestern Guizhou Province, China”, International journal of coal Geology 53, 55-64.**

Zhao, F., Cong, Z., Sun, H., Ren, D., 2007, **“The geochemistry of rare earth**

**elements (REE) in acid mine drainage from the sitai coal mine, Skanxi Province, North China"**, International journal of coal geology 70, 184-192.

Zhou, J., Dang, Z., Cai, M., Liu, C., 2007, "**Soil heavy metal pollution around the Daboashan mine, Guandong province, China"**", Pedosphere 17(5), 558-594.

Zhuang, P., McBride, M.B., Xia, H., Li, N., 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, 1551-1561.

### **Abstract**

The Irankuh is one of the largest Zn-Pb deposits in Iran. This study aimed at evaluating the concentration and partitioning of potentially toxic elements in mine tailings and soils around the mine, in order to assess the mining impacts on soil pollution. For this purpose, 28 surface soils and 2 tailing samples were taken and analyzed for physico-chemical properties (pH, OM, CEC, Carbonate, and texture), total content and elemental speciation using standard methods. The obtained data were analyzed using statistical approaches (correlation coefficients, cluster analysis, PCA, and ANOVA) and geochemical indices (EF,  $I_{geo}$ , MF, ICF, GCF). Results showed that the surface soils are polluted by As, Ba, Cd, Pb, Sb and Zn. All elements (except Cu) have higher concentration in mine soils compared with agricultural ones. The soils are not polluted with Al, Ti, Zr, Sc, Fe, Mn, Cu, Cr, Co, and Ni. The tailing samples are more polluted than soils, and the concentration of studied elements (except Cr, Ni, Co, Al, Zr, Sc, Ti) in tailing samples were high. Tailings are much more polluted with As, Cd, Sb, Zn and Pb. Speciation study indicated that in the mine soils and distant agricultural soil, As, Cd, Pb and Fe are not present as exchangeable phase, whereas agricultural soils affected by tailings have high exchangeable phase of these elements. On the other hand, in distant agricultural soil, Cr, Cu, Zn and Ni present as exchangeable, and organic bound fraction of these elements were high in this sample. Thus, agricultural activity participates in soil pollution with Cr, Cu, Zn and Ni. In the studied soils, Fe and Cr are mainly associated with residual phase, thus they are derived from natural sources. Other elements (especially Mn, Cd, Pb and Zn) are mainly present in non-residual fractions, thus they are from anthropogenic sources and have high mobility and bioavailability.

Key words: Irankuh, toxic elements, tailings, soil, speciation



**Shahrood University of Technology**

Faculty of Sciences

**Distribution of trace elements and their chemical speciation in soils  
around Irankuh mining area, SW Esfahan**

**Mozhdeh Davoodifard**

**Supervisor:  
Doctor Giti Forghani**

**Date: February 2013**