



فصلنامه علوم محیطی، دوره پانزدهم، شماره ۴، زمستان ۱۳۹۶

۱۴۰-۱۲۵

بررسی غلظت عناصر سنگین در نهشته‌های شیلی معادن ایرانکوه (جنوب غرب اصفهان)

حمیدرضا پاکزاد*، هاشم باقری و فرزانه تیموری اصل

گروه زمین‌شناسی، دانشکده علوم، دانشگاه اصفهان، اصفهان، ایران

تاریخ پذیرش: ۹۶/۱۰/۲۴

تاریخ دریافت: ۹۵/۶/۲۱

پاکزاد، ح.ر.، باقری، ه. و تیموری اصل، ف. ۱۳۹۶. بررسی غلظت عناصر سنگین در نهشته‌های شیلی معادن ایرانکوه (جنوب غرب اصفهان). فصلنامه علوم محیطی. ۱۵(۴): ۱۴۰-۱۲۵.

سابقه و هدف: معادن سرب و روی ایرانکوه در ۲۰ کیلومتری جنوب غربی اصفهان و در حوضه آبریز رودخانه زاینده‌رود واقع شده است. سنگ‌های کربناته و شیلی، سنگ‌های میزبان کانسار سرب و روی را تشکیل می‌دهند. تمرکز بالای فلزات سرب و روی در این سنگ‌ها مجموعه معادن ایرانکوه را به وجود آورده است. هوازگی و فرسایش سنگ‌های میزبان مواد معدنی، مواد باطله و فاضلاب‌ها و پسماندهای ناشی از معدن‌کاری در این معادن پتانسیل بالقوه‌ای برای آلودگی آب‌های جاری، زیرزمینی و خاک‌های کشاورزی به عناصر سرب و روی و سایر فلزات سنگین همراه فراهم کرده است. هدف این پژوهش بررسی میزان غلظت کل عناصر سنگین روی، سرب، نیکل، مس، کبالت، نقره و کادمیوم در نهشته‌های شیلی معادن و بررسی نقش عوامل فیزیکی-شیمیایی بر میزان غلظت و آلاینده‌گی این عناصر است.

مواد و روش‌ها: برای تعیین غلظت عناصر سنگین تعداد ۱۲ نمونه در فواصل معین از نهشته‌های شیلی برداشت شد. برای شناسایی کانی‌های تشکیل‌دهنده سنگ‌های شیلی مقاطع نازک تهیه و توسط میکروسکپ پلاریزان بررسی شد. برای شناسایی نوع کانی‌های رسی، پلاک رسی تهیه و پس از تیمار اولیه (دمای عادی، ۵۵۰ درجه سانتی‌گراد، اتیلن گلیکول) توسط دستگاه اشعه ایکس آنالیز شد. میزان کربن آلی، کربنات کلسیم و Eh و pH نمونه‌ها تعیین شد. غلظت عناصر سنگین نمونه‌ها پس از محلول‌سازی توسط دستگاه جذب اتمی محاسبه شد. ضرایب همبستگی ماده آلی و منگنز با فلزات و همچنین فلزات با فلزات محاسبه شد. برای مقایسه غلظت عناصر سنگین نسبت به میزان طبیعی آنها (غلظت عنصر در شیل) از فاکتور غنی‌شدگی استفاده شد.

نتایج و بحث: شیل‌های خاکستری تیره تا زیتونی رنگ منطقه مورد بررسی از ذراتی به ریزی رس تا حداکثر سیلت تشکیل شده‌اند. کانی‌های این سنگ‌ها شامل کوارتز، مسکوویت، فلدسپار و کانی‌های رسی هستند. کانی‌های رسی به ترتیب فراوانی شامل ایلیت (۷۰-۶۰ درصد)، کاتولینیت (۲۷-۹ درصد) و کلریت (۲۲-۷ درصد) هستند. کانی‌های سولفیدی این نهشته‌ها را اسفالریت، گالن و پیریت تشکیل می‌دهند. مقدار میانگین مواد آلی موجود در شیل‌های منطقه ۲ درصد (۵/۵ - ۰/۳۵) است و مقدار کربنات کمتر از یک درصد است. pH نمونه‌ها از تقریباً خنثی تا اندکی قلیایی (۶/۸-۷/۸) متغیر است و Eh آنها از اکسیدان تا کمی احیایی (۱۰۰۷-۱۸) در نوسان است.

* Corresponding Author. E-mail Address: hpakzad@sci.ui.ac.ir

نتیجه‌گیری: میانگین غلظت کل فلزات سنگین مورد بررسی در شیل‌ها بر حسب ppm به ترتیب فراوانی به‌صورت روی (۱۲۸/۰۵)، سرب (۴۲/۵۵)، نیکل (۳۵/۲۴)، مس (۲۴/۱۸)، کبالت (۷/۴۰)، نقره (۳/۳۳) و کادمیوم (۰/۷۹) است. همبستگی مثبت و بالایی نقره با سرب، کادمیوم، روی، سرب و کبالت با نیکل و منگنز و نیز همبستگی مثبت عنصر روی با ماده آلی نشان‌دهنده وجود شرایط فیزیکی شیمیایی مناسب برای تمرکز این عناصر است. محاسبه فاکتور غنی‌شدگی عناصر نشان‌دهنده آن است که غنی‌شدگی نقره فوق‌العاده زیاد، کادمیوم در حد متوسط و میانگین غنی‌شدگی سایر عناصر حداقل است. با توجه به غلظت نسبتاً بالای این عناصر و گسترش زیاد سنگ‌های شیلی در منطقه، با فعال شدن این عناصر در شرایط مناسب زمین‌شیمیایی و ورود آنها به آب‌های جاری و زیرزمینی می‌تواند آلودگی زیست‌محیطی آب و خاک منطقه را باعث شود.

واژه‌های کلیدی: غلظت، شیل، فلزات سنگین، غنی‌شدگی.

مقدمه

شیل‌ها هستند که با وجود تمرکز عناصر سنگین در آنها و اهمیت‌شان در آلودگی‌های زیست‌محیطی در این مکان انباشته می‌شوند. با توجه به حضور این معادن، مناطق اطراف آنها تحت تأثیر آلودگی حاصل از فعالیت‌های معدن‌کاری قرار گرفته‌اند، بنابراین در پروژه‌های مختلف به بررسی آلودگی مناطق اطراف این معدن به‌ویژه در محدوده سپاهان شهر واقع در جنوب اصفهان پرداخته شده است (Safari, 2008; Safari, 2009).

عوامل مختلفی در افزایش غلظت فلزات در شیل‌ها موثرند. به‌طور کلی غلظت فلزات سنگین در رسوبات توسط اندازه ذرات و ترکیب آنها کنترل می‌شود. ذرات دانه‌ریز به‌ویژه رس‌ها و مواد آلی با جذب این عناصر در ساختار و سطح خود از تحرک آنها کاسته و باعث تمرکز این عناصر می‌شوند (Forstner, 2004). علاوه بر این، شرایط Eh-pH محیط تشکیل رسوبات نیز نقش موثری در تمرکز فلزات دارند. به‌طور کلی فلزات در شرایط اسیدی و Eh بالا دارای تحرک بالاتری نسبت به شرایط قلیایی-خنثی و احیایی هستند. بنابراین تحت شرایط Eh-pH خاص ممکن است این فلزات تحرک یابند و از شیل‌ها خارج شوند. وجود شکستگی‌ها و گسل‌ها بستری مناسب برای تاثیر آب‌های جوی بر این سنگ‌ها و کانی‌های سولفیدی موجود در آنها و ایجاد شرایط اسیدی با Eh بالا است. فلزات قابل تبادل، فاز قابل حل در اسید را تشکیل می‌دهند. این فلزات با تغییر شرایط محیطی مثل کاهش

توسعه صنایع و افزایش میزان تولیدات صنعتی منجر به تولید مقادیر عظیمی مواد باطله و محصولات جانبی بی‌ارزش می‌شوند که متأسفانه منشاء پدید آمدن مشکلات زیست‌محیطی مختلفی می‌شود. باطله‌های همراه با مواد معدنی باارزش در سنگ‌های معدنی استخراج‌شده که طی مراحل خردایش و پریارسازی جدا می‌شوند، معمولاً در محلی کم‌وبیش نزدیک معدن یا کارخانه فرآوری انباشته می‌شوند. یکی از اثرات درازمدت این عملیات در مناطق معدنی، افزایش تمرکز فلزات سنگین در مناطق انباشت باطله‌ها و در نتیجه تأثیر بر رژیم هیدرولیکی منطقه هستند. بر اثر راه‌یابی زهاب‌های معدنی و زهاب‌های تولیدشده حاصل از شسته شدن انباشت‌های معدنی توسط نزولات آسمانی به آب‌های سطحی و آب‌های زیرزمینی، اثرات زیست‌محیطی این آلودگی‌ها می‌تواند موجب بروز نارسایی‌هایی در جوامع انسانی شود.

استان اصفهان یکی از مناطقی است که فعالیت معدن‌کاری چشمگیری را به خود اختصاص داده است. تمرکز عناصر سنگین در سنگ‌های کربناته کرتاسه و شیل‌های ژوراسیک جنوب اصفهان سبب ایجاد معادنی همچون مجموعه معادن ایرانکوه در جنوب غربی این شهر شده است (شکل ۱). این مجموعه با فعالیت روزانه خود موجب تشکیل مواد باطله زیادی می‌شود که در قسمت شمال شرقی معدن انباشته می‌شوند. از جمله این مواد،

هدف اصلی این پژوهش بررسی میزان غلظت کل عناصر سنگین روی، سرب، نیکل، مس، کبالت، نقره و کادمیوم در نهشته‌های شیلی معدن ایرانکوه، بررسی عوامل موثر بر تمرکز و میزان آلاینده‌گی این عناصر است.

مواد و روش‌ها

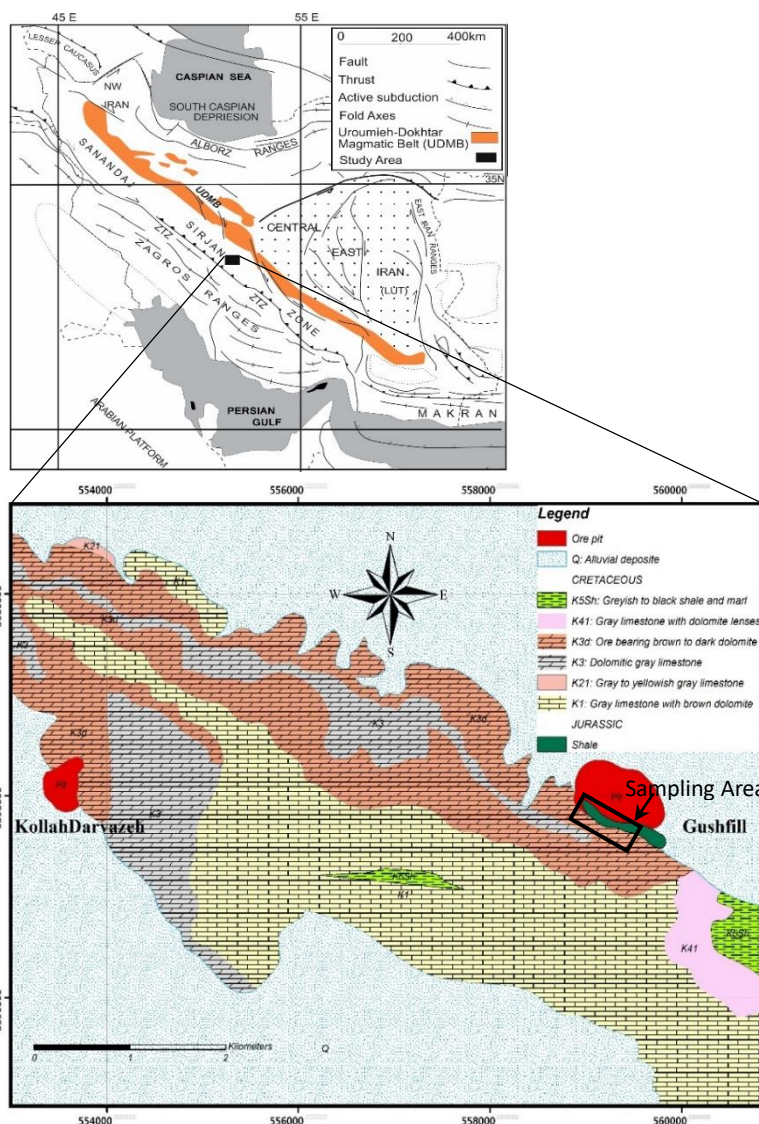
پس از انجام بررسی‌های صحرائی، در فواصل معین از محل ناپیوستگی اصلی که کانه‌زایی در آن صورت گرفته بود نمونه‌برداری انجام شد (شکل ۱). برای شناسایی کانی‌های تشکیل‌دهنده سنگ‌های شیلی مقاطع نازک تهیه و توسط میکروسکپ پلاریزان بررسی شد. برای تعیین نوع کانی‌های رسی شیل‌ها، ابتدا ذرات کوچکتر از ۲ میکرون ۴ نمونه شیل با استفاده از روش پیپت‌سنجی جداسازی شدند. پس از آماده‌سازی اولیه، تعداد ۵ عدد پلاک در شرایط مختلف (دمای عادی، ۵۵۰ درجه سانتی‌گراد، در مجاورت اتیلن گلیکول و HCl) تهیه (Buhmann *et al.*, 1985) و توسط دستگاه XRD با مشخصات Bruker, D8ADVANCE, Germany, Tube Anode: Cu, Wavelength: 1.5406Å (Cu Kα), Filter: Ni و تحت زاویه $2\theta < 30^\circ$ در آزمایشگاه مرکزی دانشگاه اصفهان آنالیز شدند. با تفسیر پیک‌ها، نوع و درصد کانی‌های رسی تعیین شد (Schultz, 1964). ماده آلی موجود در نمونه‌ها با استفاده از روش سوزاندن اندازه‌گیری شد (Storer, 1984). برای اندازه‌گیری Eh و pH رسوبات از روش الکتریکی استفاده و برای تعیین مقدار کربنات کلسیم سنگ‌ها از روش وزن‌سنجی استفاده شد (Eckert *et al.*, 1995).

برای تعیین غلظت عناصر سنگین، ۱۲ نمونه از شیل‌های منطقه برداشت شد. سپس حدود ۱۵ میلی‌لیتر محلول تیزاب سلطانی (مخلوط یک واحد اسید نیتریک و سه واحد اسید کلریدریک) به ۳ گرم از نمونه خشک رده شده از الک ۶۳ میکرون اضافه و حرارت داده شد. سپس محلول حاصل از کاغذ صافی واتمن شماره ۴۲ عبور داده شد و با

pH به آسانی از رسوبات آزاد می‌شوند (Maynard, 1983). سنگ دربرگیرنده کانسار ایرانکوه، عمدتاً سنگ‌های کربناته به سن کرتاسه زیرین هستند. سنگ‌های کربناته با یک نبود رسوب‌گذاری روی نهشته‌های شیلی-ماسه‌سنگی ژوراسیک که پایین‌ترین واحد چینه‌نگاری منطقه را تشکیل می‌دهند، قرار گرفته‌اند. تشکیلات کربناته در منطقه شامل تناوب دولستون‌های قهوه‌ای و سنگ آهک‌های خاکستری روشن فسیل‌دار است. دولستون‌ها سنگ میزبان اصلی کانسار هستند و بین دولومیتی شدن و کانه‌زایی فلزات پایه همبستگی زیادی وجود دارد. سنگ‌های آهکی فسیل‌دار اغلب به صورت توده‌های لیزی شکلی هستند که در دولستون‌ها شناورند و همچنین به‌طور بین‌انگشتی با سنگ آهک‌ها قرار گرفته و تغییرات کانی‌شناسی آنها نسبتاً ناگهانی است (شکل ۱). بر اساس شواهد پتروگرافی، فسیل‌های موجود و نوع سنگ‌های منطقه، می‌توان گفت که بعد از یک دوره طولانی رسوب‌گذاری مواد آواری، میزان کربنات رسوبات به‌طور چشمگیری افزایش یافته است که این دلالت بر پیش‌روی دریا دارد. واحدهای کربناته به‌طور نسبی در شرایط انرژی بالا رسوب کرده‌اند و دارای جورشدگی خوب هستند که نشان‌دهنده شرایط محیطی بین جزر و مدی و زیر جزر و مدی است. از نظر زمین‌ساختی، این ناحیه در زون سنندج-سیرجان قرار دارد. رشته‌کوه ایرانکوه را می‌توان یک طاق‌دیس تصور کرد که محور اصلی طاق‌دیس دارای جهت شمال غربی-جنوب شرقی است. گسل‌ها و چین‌خوردگی‌ها با روند کلی شمال غربی-جنوب شرقی (موازی با گسل تراستی زاگرس) ساختارهای اصلی منطقه را تشکیل می‌دهند. این گسل‌ها در منطقه ایرانکوه در دو سیستم مشخص اتفاق افتاده‌اند. سیستم اصلی آنها شرقی-غربی با زاویه زیاد و هم‌جهت با لایه‌بندی‌اند یا با یک زاویه کم لایه‌ها را در عرض قطع می‌کنند. سیستم دوم دارای جهت شمالی-جنوبی است که اساساً عامل تشکیل دره‌هاست (Teymouri *et al.*, 2011).

با فلزات و همچنین فلزات با یکدیگر محاسبه شدند. برای مقایسه غلظت اندازه‌گیری شده عناصر نسبت به میزان طبیعی آنها (غلظت عنصر در شیل) از فاکتور غنی‌شدگی استفاده شد (Kruskopf, 1979; Rose & Webb, 1979).

آب مقطر به حجم ۱۰۰ میلی‌لیتر رسانده شد. نمونه توسط دستگاه جذب اتمی Phillips مدل Pu9100 با شعله استیلن- هوا و هالوکاند (لامپ کاتدی توگرد) آنالیز شد (Mico et al., 2008). ضرایب همبستگی ماده آلی و منگنز



شکل ۱- موقعیت زمین‌شناسی منطقه مورد بررسی (اقتباس از (Ghasemi 2004) همراه با تغییرات)
 Fig. 1-Geological position of the study area (after Ghasemi, 2004 with variations)

کانی‌ها را ذرات کوارتز و مسکوویت و کانی‌های رسی تشکیل می‌دهند. مقدار کربنات این سنگ‌ها بسیار ناچیز است.

کانی‌های رسی این سنگ‌ها را کائولینیت (۲۷-۹ درصد)، ایلپیت (۷۰-۶۰ درصد) و کلریت (۲۲-۷ درصد)

نتایج و بحث

رسوب‌شناسی و سنگ‌شناسی شیلهای

شیلهای منطقه مورد بررسی که به رنگ‌های خاکستری تیره تا زیتونی هستند، متشکل از ذرات در حد رس تا حداکثر سیلت ریز هستند. در مقاطع نازک، اکثر

بررسی نقش عوامل فیزیکی شیمیایی در تمرکز فلزات سنگین

بافت رسوبات، میزان کانی‌های رسی، pH-Eh، ماده آلی، اکسیدها و هیدروکسیدهای آهن و منگنز و کربنات کلسیم از جمله عواملی هستند که در توزیع غلظت فلزات سنگین در رسوبات نقش دارند. در این تحقیق اثر تعدادی از مهم‌ترین این عوامل بر تمرکز عناصر Cr, Ni, Pb, Cu, Co و Zn (جدول ۳) در سنگ‌های شیلی معدن مورد بررسی قرار گرفته است.

تشکیل می‌دهند و فاقد کانی مونت‌موریونیت هستند. کانی‌های سولفیدی نهشته‌های شیلی شامل اسفالریت، گالن و پیریت هستند.

مقدار میانگین مواد آلی موجود در شیل‌های منطقه ۲ درصد است که بیشترین مقدار ۵/۵ و کمترین مقدار ۰/۳۵ درصد است (جدول ۱). pH نمونه‌ها تقریباً خنثی تا اندکی قلیایی (۶/۸-۷/۸) بوده و Eh آنها از اکسیدان تا کمی احیایی (۱۰۰V تا ۱۸) متغیر است (جدول ۲).

جدول ۱- درصد مواد آلی

Table 1. Organic carbon percent

شماره نمونه	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8	S9	S10	S11	S12
درصد ماده آلی	2.5	1.1	1.9	0.35	2.4	2.1	5.5	0.45	1.1	0.85	0.95	5.1

جدول ۲- Eh و pH شیل‌های مورد بررسی

Table 2. Eh & pH of studied shales

	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8	S9	S10	S11	S12
pH	6.80	7.67	7.75	8.14	7.80	7.78	7.40	7.45	7.55	7.80	7.40	7.78
Eh(v)	18	-80	-90	-94	-88	-89	-82	-87	-85	-90	-100	-95

جدول ۳- غلظت فلزات سنگین در سنگ‌های شیلی بر حسب ppm

Table 3. Concentration of heavy metals in shale rocks in ppm

شماره نمونه	Zn	Pb	Ni	Cu	Co	Ag	Cd
S1	8.4	164.5	8.23	38.23	4.1	4.4	0.23
S2	91.2	19.86	8.63	26.86	7.83	3.33	0.5
S3	50.4	16.33	11.3	40.06	6.33	2.7	0.76
S4	58	11.03	51.96	29.43	7.03	2.96	0.32
S5	438	134	37.96	21	5.73	4.06	3.7
S6	108	28.7	34.63	13.3	8.13	3.7	0.5
S7	71.6	41.06	37.3	11.83	6.36	3.33	0.5
S8	65.8	14.56	50.63	17.7	8.73	2.6	0.5
S9	100	28.7	61.96	37.5	11.13	2.96	0.76
S10	79	12.2	45.3	21	6.33	3.33	0.35
S11	28.2	28.7	49.3	41.9	10.83	3.7	0.35
S12	438	11.03	25.96	11.46	6.33	2.96	1.03
میانگین	128.0	42.55	35.24	24.18	7.40	3.33	0.79
SD	147.51	51.09	18.18	11.42	2.05	0.54	0.94

۸/۴ ppm اندازه‌گیری شده است.

روی

جذب روی توسط pH، مواد ارگانیکی، هیدروکسیدهای منگنز و آهن، کربنات‌ها و کانی‌های رسی کنترل می‌شود (Bradl, 2005; Hudson and Wright, 2011). روی با مواد آلی می‌تواند کمپلکس محلول تشکیل دهد (Kossoff et al., 2011). افزایش و کاهش غلظت روی در

میانگین غلظت روی چندین برابر میزان سرب و در حدود ۱۲۸/۰۵ ppm است. نمونه شماره ۵ که رگه کانه‌زایی است، دارای بیشترین مقدار روی به میزان ۴۳۸ ppm است، درحالی‌که کمترین تمرکز این عنصر در نمونه S1 برداشت شده از روی ناپیوستگی شیل-کربنات با میزان

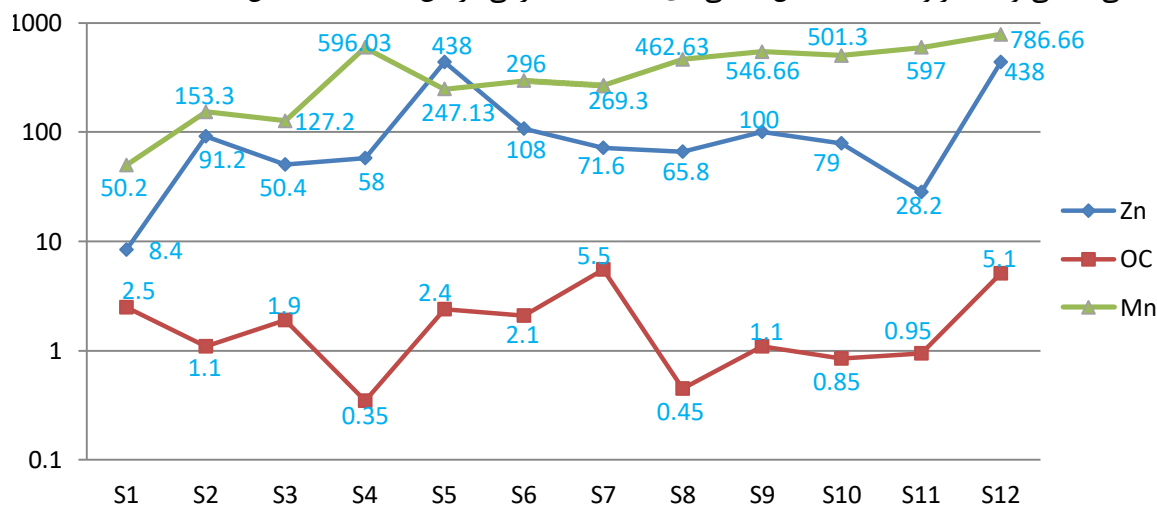
سولفیدی مسیر حرکت خود، در شرایط اکسیدان و اسیدی باشد.

سرب

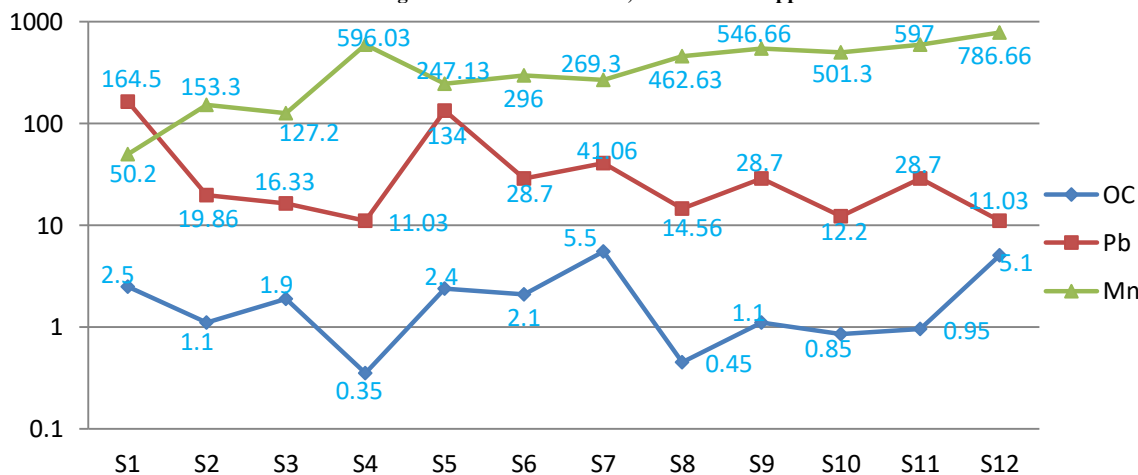
میانگین غلظت سرب در نمونه‌های مورد بررسی حدود ۴۲/۵۵ ppm است. تمرکز این عنصر از ۱۱/۰۳ ppm در نمونه شماره ۱۲ در فاصله بیش از ۱۰۰ متری، تا ۱۶۴/۵ ppm در روی ناپیوستگی جداکننده شیل‌های ژوراسیک و آهک کرتاسه مشاهده می‌شود (جدول ۳). علاوه بر نمونه شماره یک، افزایش قابل توجهی در نمونه شماره ۵ (۱۳۴ ppm) نیز دیده می‌شود که این تمرکز نتیجه وجود رگه کانه‌زایی در این نقطه است (شکل ۳).

اکثر نمونه‌ها با مواد آلی و منگنز ارتباط معناداری نشان می‌دهند (شکل ۲) و همبستگی مثبت آنها با یکدیگر نیز موید این مطلب است. غنی‌شدگی روی در اکثر نمونه‌ها حداقل است (جدول ۳).

روی نمودارهای Eh-pH، Zn^{+2} فضای وسیعی از محدوده Eh-pH را اشغال می‌کند (Brookins, 1988). قابلیت تحرک عنصر روی در محیط‌های سوپرژن و اکسیدکننده زیاد است و به‌طور کلی می‌تواند با ایجاد کمپلکس (Miriam et al., 2012; Lindsay, 1979) و به صورت محلول منتقل شود (Bradl, 2005). بنابراین کاهش زیاد فلز روی در نمونه S1 (نزدیک مرز ناپیوستگی)، می‌تواند مربوط به انحلال کانی‌های



شکل ۲- غلظت روی، منگنز و کربن آلی بر حسب ppm
Fig. 2- Concentration of Zn, Mn and OC in ppm



شکل ۳- غلظت سرب، منگنز و مواد آلی بر حسب ppm
Fig. 3- Concentration of Pb, Mn and OC in ppm

S1 با مقدار ۱۶۴ ppm نسبت به میانگین غلظت در کل نمونه‌ها وابسته به شرایط Eh-pH حاکم در این نقطه نیز است.

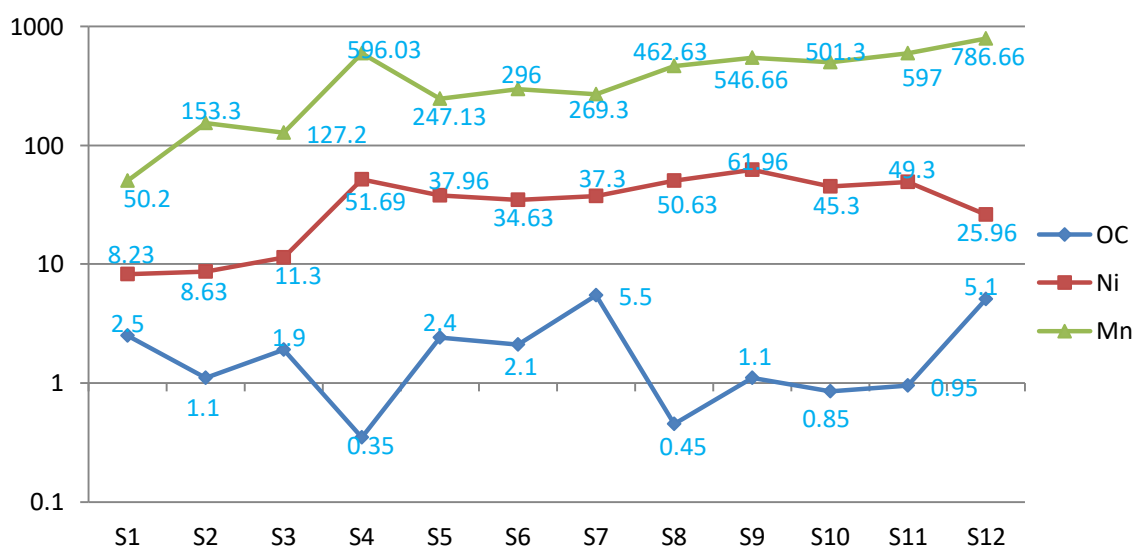
به‌طور کلی چنانچه آب باران از یک سنگ حاوی پیریت عبور کند، سبب کاهش pH می‌شود و فلزات از سطح شسته‌شده و به عمق منتقل می‌شوند. با توجه به نمودارهای Eh-pH، سرب محلول به صورت Pb^{+2} محدود به باریکی را در pH بسیار اسیدی به خود اختصاص می‌دهد و با افزایش pH به ترتیب به صورت کانی‌های سولفات (PbSO₄) و در صورت حضور کربنات به صورت کانی کربناته سرزیت (PbCO₃) در pH حدود ۶-۸ نهشته می‌شود (Hem and Drrum, 1973). بنابراین در شرایط سطحی روی ناپیوستگی جداکننده شیل‌های ژوراسیک و سنگ‌های کربناته، سرب به صورت کربنات سرب ثانویه رسوب می‌کند و تمرکز آن افزایش می‌یابد.

نیکل

میانگین غلظت این عنصر در نمونه‌های مورد بررسی ۳۵/۲۴ ppm است. محدوده تغییرات تمرکز این عنصر بین ۸/۲۳ تا ۶۱/۲۴ ppm متغیر است (شکل ۴).

در $pH > 7$ سرب جذب سطح کانی‌های رسی می‌شود یا تشکیل کربنات سرب را می‌دهد (Armienta, 2012). مواد آلی می‌توانند از طریق جذب ویژه باعث تثبیت سرب در رسوبات شوند، درحالی‌که کمپلکس شدن سرب با مواد آلی محلول، موجب تحرک سرب می‌شود. مواد آلی نقش مهمی در جذب سرب دارند و با جذب ویژه سرب را نامتحرک می‌کنند. اگرچه این فلز با مواد آلی محلول کمپلکس تشکیل می‌دهد ولی کمپلکس‌های محلول سرب حلالیت آن را به میزان قابل توجه تحت تأثیر قرار نمی‌دهند. بنابراین میزان غلظت این فلز در بیشتر نمونه‌ها ارتباط مستقیمی با مقدار مواد آلی نشان داده است و همبستگی مثبت آنها نیز بیانگر این ارتباط است. حضور اکسید منگنز نیز عامل دیگری در جذب سرب است (Bradl, 2005). به همین دلیل، در اکثر نمونه‌ها روند تغییرات این دو عنصر با هم مطابقت دارند و همبستگی مثبت بالایی نیز نشان می‌دهند. غنی‌شدگی اکثر نمونه‌ها به استثنا دو نمونه که غنی‌شدگی زیاد دارند، حداقل است (جدول ۱).

شرایط Eh-pH در میزان تبادل کاتیونی این عنصر موثر است. افزایش ۷۵٪ میزان تمرکز سرب در نمونه



شکل ۴- غلظت نیکل، منگنز و مواد آلی بر حسب ppm
Fig. 4- Concentration of Ni, Mn and OC in ppm

بیشترین احتمال پیوند با مس به شکل غیر تبادلی را دارند (Bradl, 2005).

در نمونه‌های مورد بررسی تمرکز این عنصر در نقاط مختلف چندان متفاوت نیست (شکل ۵) و بررسی شرایط محیطی روی آن امکان‌پذیر نیست. احتمالاً شرایط محلول‌های سطحی از نظر Eh- pH در محدوده تحرک مس نبوده و بیشتر می‌تواند به صورت خالص و سولفیدی رسوب کرده باشد (Brookins, 1988).

کبالت

میانگین غلظت کبالت در شیل‌های منطقه ppm ۷/۴ است، بیشترین میزان آن حدود ppm ۱۱/۳ در نمونه شماره ۹ و کمترین مقدار در نمونه شماره یک ppm ۴/۱ است (شکل ۶). این عنصر دارای غنی‌شدگی حداقل است (جدول ۱).

مواد ارگانیکی با Co^{+2} کمپلکس‌های محلول تشکیل می‌دهند به همین دلیل در نمونه‌ها ارتباط معناداری بین آنها دیده نمی‌شود. کبالت ترجیحاً مرتبط با اکسیدهای آهن و منگنز است و این ارتباط به صورت جذب شیمیایی روی این اکسیدها و هم‌رسوبی با آنها است (McBride, 1994). همبستگی مثبت بین منگنز و کبالت نشان‌دهنده این هم‌رسوبی است.

با توجه به pH و Eh شیل‌ها، کبالت بیشتر می‌تواند به صورت کربنات رسوب کرده باشد و در نمونه‌های با pH کمی اسیدی تا تقریباً خنثی به صورت Co^{+2} جذب شده باشد (Brookins, 1988).

نقره

در نمونه‌های مورد بررسی، کمترین میزان این عنصر ppm ۲/۶ (نمونه شماره ۸) و بیشترین مقدار آن ppm ۴/۴ (نمونه شماره یک) است و میانگین آن ppm ۳/۳۳ است (شکل ۷). این عنصر دارای غنی‌شدگی فوق‌العاده زیاد است (جدول ۱).

کاهش غلظت فلز نیکل در نمونه روی ناپیوستگی جداکننده شیل‌های ژوراسیک و آهک کرتاسه وابسته به شرایط اکسیدان و اسیدی است. غلظت نیکل در رسوبات، غالباً توسط جذب سطحی یا هم‌رسوبی با اکسی‌هیدروکسی‌های آهن و منگنز کنترل می‌شود (Miriam et al., 2012). بنابراین می‌توان گفت که حضور منگنز در نمونه‌ها سبب افزایش عنصر نیکل در اکثر نمونه‌ها شده است (شکل ۵).

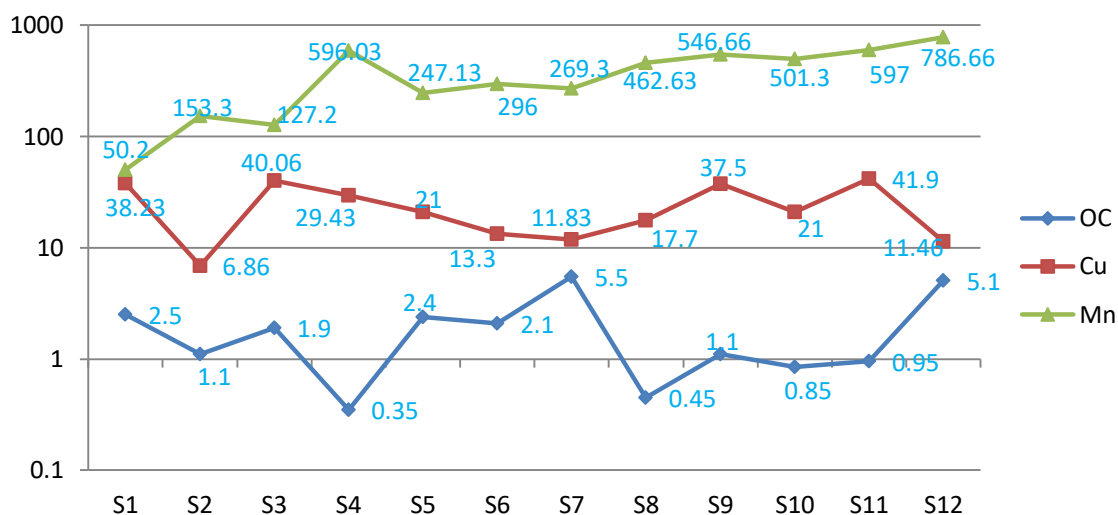
افزایش میزان ماده آلی باعث کاهش مقدار نیکل در تعدادی از نمونه‌ها شده است، زیرا نیکل می‌تواند با لیگاندهای آلی کمپلکس تشکیل داده و مقدار آن در رسوبات کاهش یابد (Anushka et al., 2012). همبستگی منفی نیکل با مواد آلی و منگنز بیانگر تحرک نیکل توسط مواد آلی است. غنی‌شدگی این عنصر در بین نمونه‌ها حداقل است.

مس

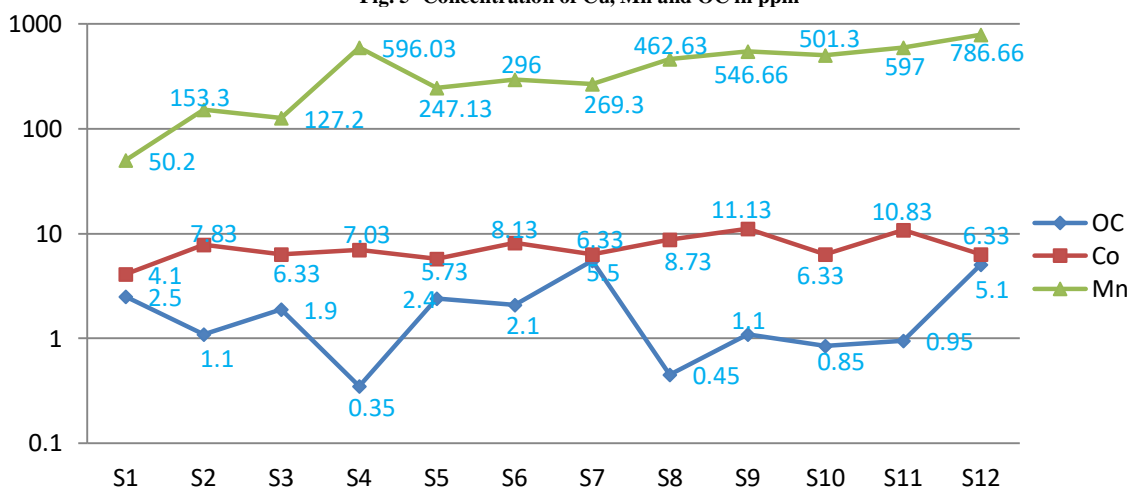
میانگین این عنصر در نمونه‌های مورد بررسی ppm ۲۴/۱۸ با محدوده تغییرات ppm ۴۱/۹-۱۱/۴۶ است (شکل ۵). در نمونه شماره یک احتمالاً این کاهش وابسته به شرایط Eh- pH محیط است.

مس وابستگی شدیدی به مواد آلی دارد و با آنها کمپلکس تشکیل می‌دهد. کمپلکس‌های مس با مواد آلی، نسبت به کمپلکس‌های سایر فلزات واسطه دوظرفیتی، پایدارتر بوده ولی در صورتی که رسوبات در تماس با آب غنی از اکسیژن قرارگیرند، این فلز متحرک می‌شود (Kossoff et al., 2011 & 2012).

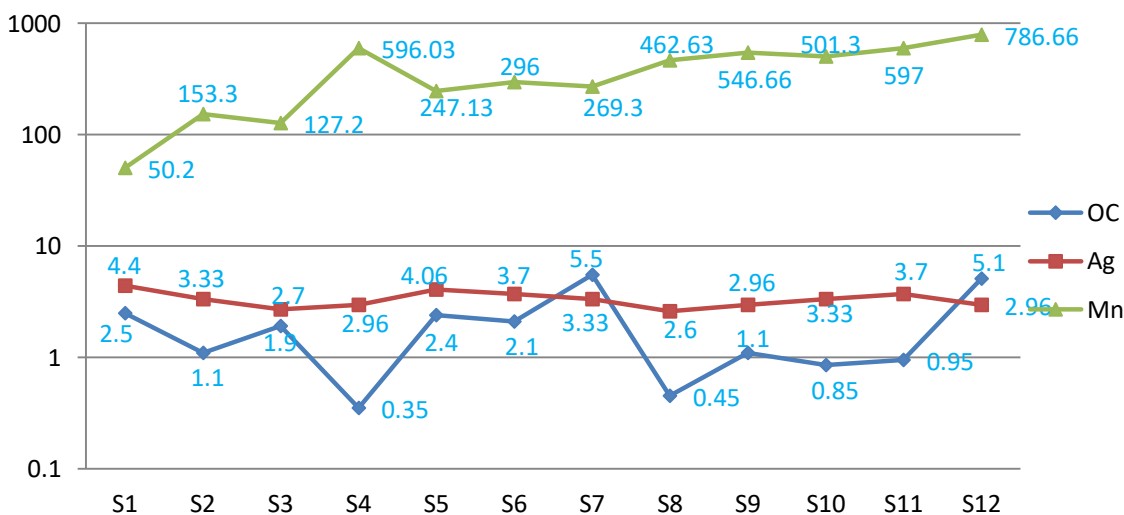
تغییرات Eh- pH و کمپلکس‌های کلریدی رفتار مس را در دماهای پایین کنترل می‌کنند. مس در شرایط اسیدی و اکسیدان محلول‌تر از شرایط قلیایی است و در شرایط احیایی حلالیت مس به شدت کاهش می‌یابد. اکسیدهای آهن و منگنز، مواد آلی، سولفیدها و کربنات‌ها عوامل مهم جذب مس در رسوبات هستند (Garrels & Christ, 1965). اکسید منگنز و مواد آلی



شکل ۵- غلظت مس، منگنز و مواد آلی بر حسب ppm
Fig. 5- Concentration of Cu, Mn and OC in ppm



شکل ۶- غلظت کبالت، منگنز و کربن آلی بر حسب ppm
Fig. 6- Concentration of Co, Mn and OC in ppm



شکل ۷- غلظت نقره، منگنز و کربن آلی بر حسب ppm
Fig. 7- Concentration of Ag, Mn and OC in ppm

جذب شیمیایی اولیه Cd^{2+} به $CaCO_3$ افزایش می‌یابد و در pH بین ۶ و ۸/۲، نوع کربنات کادمیم، فراوان است (Bradl, 2005). مقادیر pH و Eh نمونه‌ها نیز نشان می‌دهد که این فلز می‌تواند به صورت Cd^{2+} ، ترکیب سولفیدی، کمپلکس‌های کربناته باردار و خنثی در شیل‌ها وجود داشته باشد.

کادمیوم می‌تواند جذب مواد آلی و هیدروکسید منگنز شود (Lindsay, 1979). مقایسه روند تغییرات میزان ماده آلی رسوبات و غلظت عنصر کادمیم و نیز ضریب همبستگی آنها نشان می‌دهد که میزان ماده آلی موجود در رسوبات توانسته است در رسوب‌گذاری کادمیوم تا حدودی مؤثر بوده باشد. روند تغییرات غلظت کادمیوم با منگنز نشان‌دهنده تاثیر این عنصر در افزایش تمرکز کادمیوم در تعدادی از نمونه‌ها است ولی ضریب همبستگی آنها منفی است.

ضریب همبستگی

ضرایب همبستگی عناصر سنگین در سنگ‌های شیلی معدن در سطح اطمینان ۹۵ درصد به منظور تفسیر آماری رابطه این عناصر با یکدیگر و منشأیابی آنها محاسبه شده است. نتایج نشان می‌دهند که برخی از عناصر همبستگی نزدیکی نسبت به هم دارند، عناصری مانند نقره و سرب و همچنین کادمیوم و روی و سرب، کبالت و نیکل و منگنز با همدیگر همبستگی مثبت و بالایی دارند که نشان‌دهنده وجود شرایط مشابه برای افزایش غلظت این عناصر است. عنصر روی نیز با ماده آلی همبستگی مثبت نشان می‌دهند.

بر اساس این فاکتور می‌توان مقدار عناصر را نسبت به میزان طبیعی آنها سنجید. این فاکتور از رابطه زیر محاسبه می‌شود:

$$Ef = \frac{Sc}{Rc}$$

در این رابطه Ef فاکتور غنی‌شدگی، Sc غلظت عنصر در رسوب یا خاک و Rc غلظت عنصر در ماده مرجع است. غلظت ماده مرجع برای این رسوبات، میانگین جهانی غلظت عنصر در شیل است (Krauskopf, 1979).

رفتار نقره توسط پتانسیل اکسیداسیون و احیا کنترل می‌شود. این فلز از نواحی اکسیدان شسته‌شده و در نواحی با شرایط احیایی نهشته می‌شود (Maynard, 1983). وجود مقدار بیشتر مواد آلی سبب تشکیل کمپلکس‌های محلول مواد آلی با عنصر نقره می‌شود (Lueth et al., 2000). این عامل باعث شده تا میزان نقره با وجود دارا بودن شرایط احیایی تر تغییر چندانی نشان ندهد.

یون Ag^{+2} در pH های پایین تحرک متوسطی دارد و به مقدار کمی توسط کانی‌های رسی، هوموس و اکسیدها جذب می‌شود و در pH های قلیایی طبیعی به علت جذب شیمیایی در کانی‌ها و مواد آلی تحرک بسیار کمی دارد (McBride, 1994). بنابراین مواد آلی و منگنز شیل‌ها تاثیر چندانی بر غلظت نقره نداشته است. با توجه به شرایط زمین‌شیمیایی حاکم در شیل‌ها، فلز نقره به صورت سولفیدی و عمدتاً به صورت خالص وجود دارد (Brookins, 1988). از ترکیباتی که در آنها این فلز به صورت فرعی می‌تواند در شیل‌ها وجود داشته باشد، می‌توان گالن، اسفالریت و کالکوپیریت را نام برد. همچنین کانی رسی ایلیت که فراوان‌ترین نوع کانی رسی در شیل‌های منطقه است، به علت داشتن یون پتاسیم می‌تواند در جانشینی عنصر نقره در ساختار خود مؤثر باشد.

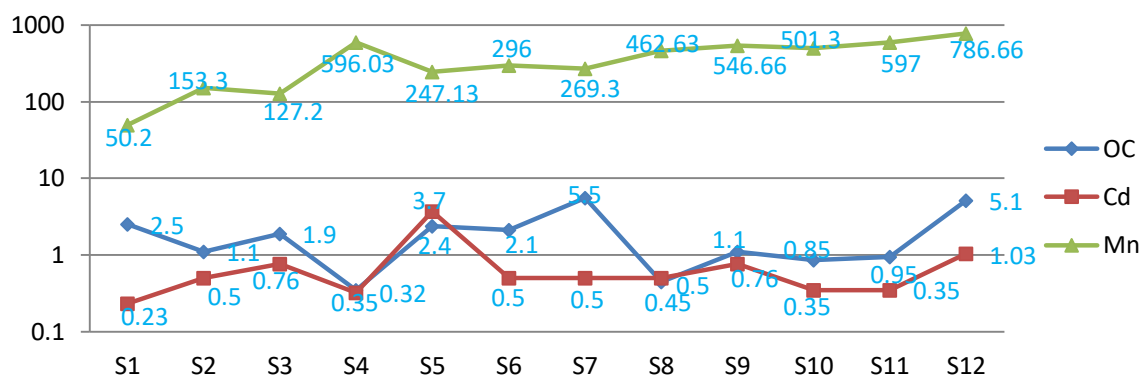
کادمیوم

میزان غلظت این عنصر در نمونه‌های مورد بررسی از ۰/۲۳-۳/۷ ppm متغیر بوده و میانگین آن ۰/۷۹ ppm است. مقدار بیشینه و کمینه آن در رگه کانه‌زایی به ترتیب نمونه شماره ۵ و نمونه شماره یک است (شکل ۸). این عنصر به استثنای دو نمونه دارای غنی‌شدگی حداقل است (جدول ۱).

حلالیت عنصر کادمیوم آن با افزایش pH کاهش می‌یابد (Street et al., 1978). کاهش ۷۰٪ میزان این عنصر در ناپیوستگی حاکی از شرایط اسیدی حاکم بر این نقطه است که در محدوده Cd^{+2} قرار می‌گیرد. در حضور کربنات کلسیم

طبق این روش، غنی‌شدگی نقره فوق‌العاده زیاد و غنی‌شدگی روی به غیر از نمونه‌های S5 و S12 که غنی‌شدگی متوسط دارند حداقل است. غنی‌شدگی سرب به جز نمونه‌های S1 و S5 که غنی‌شدگی زیاد دارند حداقل است. کادمیوم در نمونه‌های S3 و S9 غنی‌شدگی متوسط و S5 غنی‌شدگی زیاد و بقیه نمونه‌ها غنی‌شدگی حداقل دارد. کبالت، مس و نیکل غنی‌شدگی حداقل دارند (جدول ۱).

بر اساس فاکتور غنی‌شدگی، ۵ دسته آلاینده‌گی مشخص شده است. اگر میزان فاکتور غنی‌شدگی کمتر از ۵ باشد آلودگی اهمیت چندانی ندارد. اگر $Ef < 2$ باشد، حداقل غنی‌شدگی اتفاق افتاده است. اگر $2 < Ef < 5$ باشد، غنی‌شدگی متوسط است و اگر $5 < Ef < 20$ باشد غنی‌شدگی زیاد است. در صورتی که $20 < Ef < 40$ باشد، غنی‌شدگی بسیار زیاد بوده و اگر $Ef > 40$ باشد، غنی‌شدگی فوق‌العاده زیاد است (Yongming et al., 2006; Kartal et al., 2006).



شکل ۸- غلظت کادمیوم، منگنز و کربن آلی بر حسب ppm

Fig. 8- Concentration of Cd, Mn and OC in ppm

جدول ۴- ضریب همبستگی بین عناصر و ماده آلی

Table 4. Correlation coefficient between metals and OC

	OC	Zn	Pb	Ni	Mn	Cu	Co	Cd	Ag
Ag	0.14	0.08	0.82	-0.28	-0.45	0.11	0.04	0.28	1
Cd	.017	0.78	0.46	0.03	-0.10	-0.12	-0.21	1	
Co	-.03	-0.24	-0.52	0.63	0.46	0.20	1		
Cu	-0.38	-0.40	0.17	0.13	-0.02	1			
Mn	-0.03	0.29	-0.60	0.67	1				
Ni	-0.33	-0.02	-0.33	1					
Pb	0.20	0.17	1						
Zn	0.47	1							
OC	1								

جدول ۵- مقادیر فاکتور غنی‌شدگی

Table 5. Enrichment factor values

شماره نمونه	Zn	Pb	Ni	Cu	Co	Ag	Cd
S1	0.08	7.47	0.11	0.84	0.20	62.85	0.92
S2	0.91	0.90	0.12	0.25	0.39	47.57	2
S3	0.50	0.74	0.16	0.89	0.31	38.57	3.04
S4	0.58	0.50	0.73	0.63	0.35	42.28	1.28
S5	4.38	6.09	0.54	0.46	0.28	58	14.80
S6	1.08	1.30	0.49	0.29	0.40	52.58	2
S7	0.71	1.68	0.53	0.26	0.31	47.57	2
S8	0.65	0.66	0.72	0.39	0.43	37.14	2
S9	1	1.30	0.88	0.83	0.55	42.28	3.04
S10	0.79	0.55	0.64	0.46	0.31	47.57	1.4
S11	0.28	1.30	0.70	0.93	0.54	52.85	1.4
S12	4.38	0.50	0.37	0.25	0.31	42.28	4.12

نتیجه‌گیری

شرایط مشابه برای افزایش غلظت این عناصر است. غنی‌شدگی عنصر نقره فوق‌العاده زیاد، عنصر روی متوسط و غنی‌شدگی عناصر سرب، کادمیوم، کبالت، مس و نیکل حداقل است.

شرایط فیزیکی-شیمیایی در ناپیوستگی‌ها و محل انباشت مواد باطله حاوی سولفیدها و نیز رواناب‌های معدنی یکسان است. بنابراین اگر این باطله‌ها تحت تأثیر آب‌های جوی قرار گیرند، عناصری همچون نیکل، روی و کادمیوم تحرک می‌یابند و باعث آلودگی خاک‌ها و آب‌های زیرزمینی اطراف می‌شوند که از نظر زیست‌محیطی می‌توانند مشکل‌ساز باشند. ولی آلودگی عناصری مانند نقره به علت تشکیل ترکیبات پایدار در شرایط سطحی، کاهش می‌یابد.

سپاسگزاری

از بخش تحصیلات تکمیلی دانشگاه اصفهان که با حمایت‌های مالی زمینه را برای انجام این تحقیق فراهم کردند، تشکر و قدردانی می‌شود.

در نهشته‌های شیلی مورد بررسی، دامنه تغییرات غلظت نیکل (۸/۲۳-۶۲/۷۶)، کبالت (۴/۱۰-۱۲/۷۴)، نقره (۱/۳-۴/۴)، کادمیوم (۲/۰۶-۰/۲)، مس (۱۱/۴۶-۴۳۸-۸/۴۰)، سرب (۱۱/۰۳-۱۶۴/۵۰) و روی (۱۶۴/۵۰-۴۳۸-۸/۴۰) بر حسب ppm است. غلظت روی و سرب در اکثر نمونه‌ها با مواد آلی و منگنز ارتباط معناداری نشان می‌دهد و همبستگی مثبت آنها با یکدیگر نیز موید این مطلب است. همبستگی منفی نیکل با مواد آلی و منگنز بیانگر تحرک نیکل توسط مواد آلی است. ارتباط معناداری بین مواد آلی و کبالت دیده نمی‌شود. ولی بر عکس با اکسید منگنز هم‌رسوبی نشان می‌دهد. همبستگی مثبت بین منگنز و کبالت نشان‌دهنده این هم‌رسوبی است. مواد آلی و منگنز تأثیر چندانی بر غلظت مس و نقره نداشته‌اند ولی بر تغییرات غلظت کادمیوم تا حدودی موثر بوده‌اند. نقره با سرب، کادمیوم با روی و سرب، کبالت با نیکل و منگنز همبستگی مثبت و بالایی دارند که نشان‌دهنده وجود

منابع

- Anushka U.R., Meththika V., Christopher O., 2012. Nickel and manganese release in serpentine soil from the Ussangoda Ultramafic Complex, Sri Lanka. *Geoderma*. 189, 1-9.
- Armienta M. A., Villasenor G., Cruz O., Cenicerros N., Aguayo A., 2012. Geochemical process and mobilization of toxic metals and metalloids in an As-rich base metal waste pile in Zimapan, Central Mexico. *Applied Geochemistry*. 11, 2225-2237.
- Bradl H., 2005. *Heavy Metals in the environment*: Elsevier; p. 269.
- Brookins D., 1988. *Eh-pH diagrams for geochemistry*: Springer; p. 176.
- Buhmann C., Fey M. V., De Villiers J. M., 1985. Aspects of the X-ray identification of swelling clay minerals in soils and sediments. *South African Journal of science*. 81, 505-509.
- Eckert D., Sims J. T., 1995. Recommended soil pH and lime requirement tests: in T. Sims and A. Wolf, *Recommended soil testing procedures for the Northeastern United States*: New York. Agricultural Experiment Station. 493, 11-16.
- Forstner U., 2004. *Sediment dynamics and pollutant mobility in rivers: an interdisciplinary approach: Lakes and reservoir*. *Research and management*. 9(1): 25-40.
- Ghasemi A., 2004. *Geological studies, facies analysis and geochemistry of Kolahdarvazeh*,

- Ghodzendan and Kanehgorghi lead deposits on south of the Irankouh range, southwest of Isfahan. M.Sc.: Tarbiatmodares University, Tehran. (In Persian with English abstract).
- Garrels R., Christ C., 1965. Minerals, solutions and equilibria. Harper and Row; p. 450.
- Hem J. D., Durum W H., 1973. Solubility and occurrence of lead in surface water. Journal American Water Works Association. 65, 562-568.
- Hudson-Edwards A. K., Wright K., 2011. Computer simulation of the interactions of the (0 1 2) and (0 0 1) surfaces of jarosite with Al, Cd, Cu and Zn. Geochimica Et Cosmochimica Acta. 75, 52-62
- Kartal S., Aydin Z., Tokalioglu S., 2006. Fractionation of metals in street sediment samples by using the BCR sequential extraction procedure and multivariate statistical elucidation of the data. Journal of Hazardous Materials. 132, 80-89
- Kossoff D., Hudson-Edwards A. K., Dubbin W. E., Alfredsson M. A., 2011. Incongruent weathering of Cd and Zn from mine tailing: A column leaching study. Chemical. Geology. 281, 52-71.
- Kossoff D., Hudson-Edwards A. K., Dubbin W. E., 2012. Major and trace metal mobility during weathering of mine tailing: Implications for floodplain soils. Applied Geochemistry. 27, 562-576.
- Krauskopf, K. B., 1979. Introduction to geochemistry. New York: McGraw-Hill; 617p.
- Lindsay, W. L., 1979. Chemical equilibria in soils: John Wiley and Sons; p. 449.
- Lueth V., Megaw K. M., Pingitore N. E., Goodell, P. C., 2000. Systematic variation in galena solid-solution compositions at Santa Eulalia, Chihuahua, Mexico. Economic Geology. 95, 1673-1687.
- Maynard J., 1983. Geochemistry of sedimentary ore deposits. Springer-verlag. p. 305.
- McBride M. B., 1994. Environmental chemistry of soils. New York: Oxford University Press; p. 411.
- Micó C., Recatalá M., Sánchez J., 2008. Discrimination of lithogenic and anthropogenic metals in calcareous agricultural soils. Soil and Sediment Contamination. 17, 467-485.
- Miriam I. N., Peter O., Maria E. N., Jon Petter, G., 2012. Metal speciation in rivers affected by enhanced soil erosion and acidity. Applied Geochemistry. 27, 906-916.
- Rose A. W., Hawkes H. E., Webb J. S., 1979. Geochemistry in Mineral Exploration (2nd edition). London: Academic Press.
- Safari A., 2009. The accumulation of zinc and nickel in Irankoh indigenous plant species on a contaminated land. Soil and Sediment Contamination. 18, 525- 534.
- Safari A., 2008. The potential of Irankoh indigenous plant species for the phytoremediation of cadmium and lead contaminated land. Soil and Sediment Contamination. 17, 181- 188.
- Schultz L. G., 1964. Quantitative interpretation of mineralogical composition from X-ray and chemical data for the Pierre Shale. U.S. Geological Survey Professional Paper. 391, 1-31.
- Street J., Sabey B., Lindsay W., 1978. Influence of pH [hydrogen ion concentration], phosphorus, cadmium, sewage sludge, and incubation time on the solubility and plant uptake of cadmium [Corn, soil pollution]. Journal of Environmental Quality. 7, 286-290.

Storer D. A., 1984. A simple high volume ashing procedure for determining soil organic matter, *Soil Sci journal*; 7: 759-772.

Teymouri F., Pakzad H., Bagheri H., 2011. Investigation of the source of of the metals and fluids in the Irankouh lead deposit. *Stratigraphy and sedimentary researches*. 44, 83-102 (In Persian with English abstract).

Yongming H., Peixuan D., Junji C., Posmentier E. S., 2006. Multivariate analysis of heavy metal contamination in urban dusts of Xi'an, Central China. *Science of the Total Environment*. 355, 176-186.





Environmental Sciences Vol.15 / No.4 / Winter 2018

125-140

Study of heavy metal concentrations in shale deposits of Irankouh Mine (Southwest of Isfahan)

Hamidreza Pakzad*, Hashem Bagheri and Farzaneh Teymouri

Department of Geology, Faculty of Science, University of Isfahan, Isfahan, Iran

Received: 2016.09.11

Accepted: 2018.01.14

Pakzad, H., Bagheri, H. and Teymouri, F., 2018. Study of heavy metals concentration in Shale deposits of Irankouh Mine (southwest of Isfahan). *Environmental Sciences*. 15(4):125-140.

Introduction: Irankouh Pb-Zn mine is located 20 km Southwest of Isfahan in the Zayandehrud River drainage basin. Shale and carbonate are the host rocks of the ore deposits formed from high concentrations of Pb and Zn. Weathering and erosion of the host rocks of ore deposits, waste water and waste materials arising from mining have a potential for heavy metal pollution of running water, ground water and agricultural soils. The main objectives of this investigation were to study the total concentration of Zn, Pb, Ni, Cu, Co, Ag, and Cd in the shale deposits of the mine, and the physicochemical factors on their distribution and pollution.

Materials and methods: For measuring heavy metal values, twenty samples were taken from the shale deposits. For distinguishing the shale-forming minerals, thin sections were prepared and studied with a polarizing microscope. The rock forming clay minerals, after preliminary treatments (heating at 550°C, ethylene glycol solvation), were detected by XRD and the organic carbon, calcium carbonate and Eh/pH of the shales were then measured. Heavy metal values in the sample were measured by AAS after mineralization. The correlation coefficient of organic carbon and manganese with metals and also metals-metals were calculated. For comparison of the heavy metal concentration relative to their natural amount (in shale), the enrichment factor was applied.

Results and discussion: The dark grey to olive-coloured shales in the studied area consisted of clay to fine silt size. Quartz, biotite, muscovite, feldspar and clay minerals comprise the non-opaque minerals of the shales while the clay minerals are illite (60-70%), kaolinite (9-27%) and chlorite (7-22%), respectively. Sphalerite, pyrite and galena are the main opaque minerals in the mine. The mean OC content of the shale is about 2% (0.35-5.5%) with less than 1% calcium carbonate. The pH of the samples is nearly neutral (6.8-7.8) and they have an oxidizing to nearly reducing Eh (18 to -100 v).

* Corresponding Author. *E-mail Address:* hpakzad@sci.ui.ac.ir

Conclusion: The average concentration of heavy metals in the shales were $Zn=128.05 > Pb=42.55 > Ni=35.24 > Cu=24.18 > Co=7.4 > Ag=3.33 > Cd=0.79$ in ppm, respectively. A highly positive correlation between Ag-Pb-Cd, Cd-Zn-Pb and Co-Ni-Mn and also a positive correlation between Zn with organic carbon demonstrate geochemical convenient conditions for concentration of the metals. The calculated enrichment factor has revealed extremely high enrichment for Ag and average for Cd. Other elements are depleted in the sediments. Due to the relative high concentration of the metals and extent of the shales in the study area, activation of the heavy metals under suitable conditions can be a potential source for environmental contamination in the groundwater and runoff water of the basin.

Keywords: Concentration, Shale, Heavy metals, Enrichment factor.