



تعیین غلظت عناصر کمیاب در خاک و گیاهان اطراف معدن مس میدوک

فرید مَر، شراره دهقانی* و بهنام کشاورزی

گروه زیست‌محیطی، بخش علوم زمین، دانشگاه شیراز، شیراز، ایران

دریافت: ۱۳۹۱/۹/۱، پذیرش: ۱۳۹۱/۱۲/۱۲

چکیده

در این بررسی، ۶۴ نمونه خاک از دو عمق (۵-۰ و ۲۰-۱۵ cm) در محدوده اطراف معدن مس پورفیری میدوک، استان کرمان، ایران، برای سنجش غلظت ۴۵ عنصر و ارزیابی زیست دسترس پذیری عناصر در خاک تجزیه گردید. نتایج نشان داد غلظت عناصر Ag, Cr, Pb و Cu, Fe, Mo, Se در نمونه‌های خاک سطحی (۵-۰ cm) بیشتر از خاک عمقی (۲۰-۱۵ cm) است. برای ارزیابی زیست انباشت احتمالی عناصر در گیاهان، ریشه و اندام‌های هوایی ۹۰ نمونه از سه جنس گیاه (آستراگالوس: *Astragalus*، آرتمیزیاس: *Artemisia*، اکتانوفیلوم: *Acanthophyllum*) جمع‌آوری و تجزیه شد. بالاترین ضریب انتقال از میان سه جنس گیاهی مورد بررسی، برای عناصر Cu, Mo, Cd و P محاسبه گردید و کمترین ضرایب به Cr, Co و Al اختصاص یافت. بر اساس نتایج حاصل، غلظت آرسنیک، مس و سرب در خاک و گیاهان، در نزدیکی آثار معدن کاری قدیمی لاطلا و چاه مسی بسیار بیشتر از استاندارد است و می‌تواند در منطقه میدوک، خطرات زیست‌محیطی زیادی را به همراه داشته باشد.

واژه‌های کلیدی: مس پورفیری میدوک، استخراج گزینشی، خاک.

مقدمه

به‌دست دهد، و از این داده‌ها نمی‌توان برای ارزیابی خطری که حضور عناصر در غلظت‌های مختلف برای محیط زیست به همراه دارد، استفاده کرد. به‌طور کلی زیست‌دسترس‌پذیری و جذب عناصر جزئی در هر اندامگان زنده، وابستگی شدیدی به گونه‌پذیری عناصر دارد (Guo et al., 2006). استفاده از فن استخراج گزینشی، به عنوان کارآمدترین روش در تخمین تحرک عناصر در خاک و رسوب، در دو دهه گذشته بسیار رایج شده است. این روش، اطلاعاتی را درباره توزیع عناصر در میان فازهای مختلف خاک فراهم می‌کند و به پژوهشگر این امکان را می‌دهد که شدت تأثیرگذاری آلودگی فلزی را در خاک پیش‌بینی کند. در میان کسرهای مختلف، فقط گونه‌های فلزی انحلال‌پذیر و تبادل‌پذیر در خاک، کسرهای متحرک و در دسترس گیاه به شمار می‌آیند (Chen et al., 2007). کسر باقی‌مانده به عنوان بخش نامتحرک و با پیوندهای بسیار قوی شناخته می‌شود و انتظار نمی‌رود در شرایط معمولی محیط آزاد شود یا در دسترس گیاه قرار گیرد. اهداف اصلی

اکتشاف معدنی، انتقال کانسنگ، ذوب و تغلیظ، دورریزی باطله‌ها و پساب تولید شده در فعالیتهای معدنی، معدن‌کاری را به یکی از منابع مهم آلودگی فلزی در محیط زیست تبدیل کرده است (Chen et al., 2007). افزون بر این، معدن‌کاری و ذوب کانسنگ، منابع اصلی آلودگی سرب، روی و مس در محیط زیست به شمار می‌روند (Alloway and Ayres, 1997). به همین دلیل غلظت بالای فلزات، اغلب در خاک سطحی و گیاهان رشد یافته در نواحی متأثر از فعالیتهای معدن‌کاری یافت می‌شود (Liu et al., 2006). با این حال توزیع متفاوت فلزات در کسرهای شیمیایی، که زیست‌دسترس‌پذیری متفاوتی را ایجاد می‌کند (Maiz et al., 2000)، باعث شده است همبستگی ضعیفی بین جذب گیاهی عناصر و غلظت کل آنها در خاک مشاهده شود (Wang et al., 2003). تجزیه و تعیین غلظت کل عناصر جزئی در خاک فقط می‌تواند اطلاعاتی کلی درباره غلظت عناصر در خاک

این پژوهش عبارتند از: (۱) توصیف الگوی پراکندگی عناصر در خاک ناحیه معدنی میدوک. (۲) ارزیابی گونه‌پذیری عناصر در خاک و (۳) بررسی انتقال عناصر از خاک به زیست توده گیاهی در منطقه و یافتن آلودگیهای عنصری احتمالی در گونه‌های گیاهی مورد بررسی.

منطقه مورد مطالعه

کانسار مس میدوک (۲۵° عرض شمالی و ۱۰° ۵۵ طول شرقی) در محدوده کمربند دهج ساردوئیه، در کوه لاجه (میدوک) و در فاصله ۴۵ کیلومتری شمال شهر بابک واقع شده است. بر اساس تقسیمات زمین‌شناسی ایران، محدوده مورد مطالعه بخشی از مجموعه ماگمایی ارومیه-دختر می‌باشد (شکل ۱) (Stocklin, 1974). واحدهای سنگ‌شناختی در محدوده مورد مطالعه بیشتر شامل مجموعه‌های آتشفشانی-رسوبی ائوسن به‌عنوان میزبان اصلی کانی‌سازی مس، توده‌های پورفیری با ترکیب حد واسط (به سن الیگو میوسن) و نهشته‌های کواترنری می‌باشند (Hezarkhani, 2008). بر اساس ارزیابی انجام شده، ذخیره کانسار مس میدوک ۱۷۰ میلیون تن با عیار ۰/۸۳ مس درصد محاسبه گردیده است که از این مقدار ۱۴۴ میلیون تن آن با عیار ۰/۸۵ درصد قابل استخراج است. عملیات باطله برداری در میدوک از سال ۱۳۷۵ آغاز شد و بهره‌برداری از معدن به‌صورت روباز از دی ماه سال ۱۳۸۳ به‌طور مؤثر ادامه دارد (Geological Unit of Miduk Mining Company, 1991). سیمای ظاهری منطقه میدوک به صورت تپه‌های نسبتاً گرد با شیب ملایم و دره‌های کم عمق است.

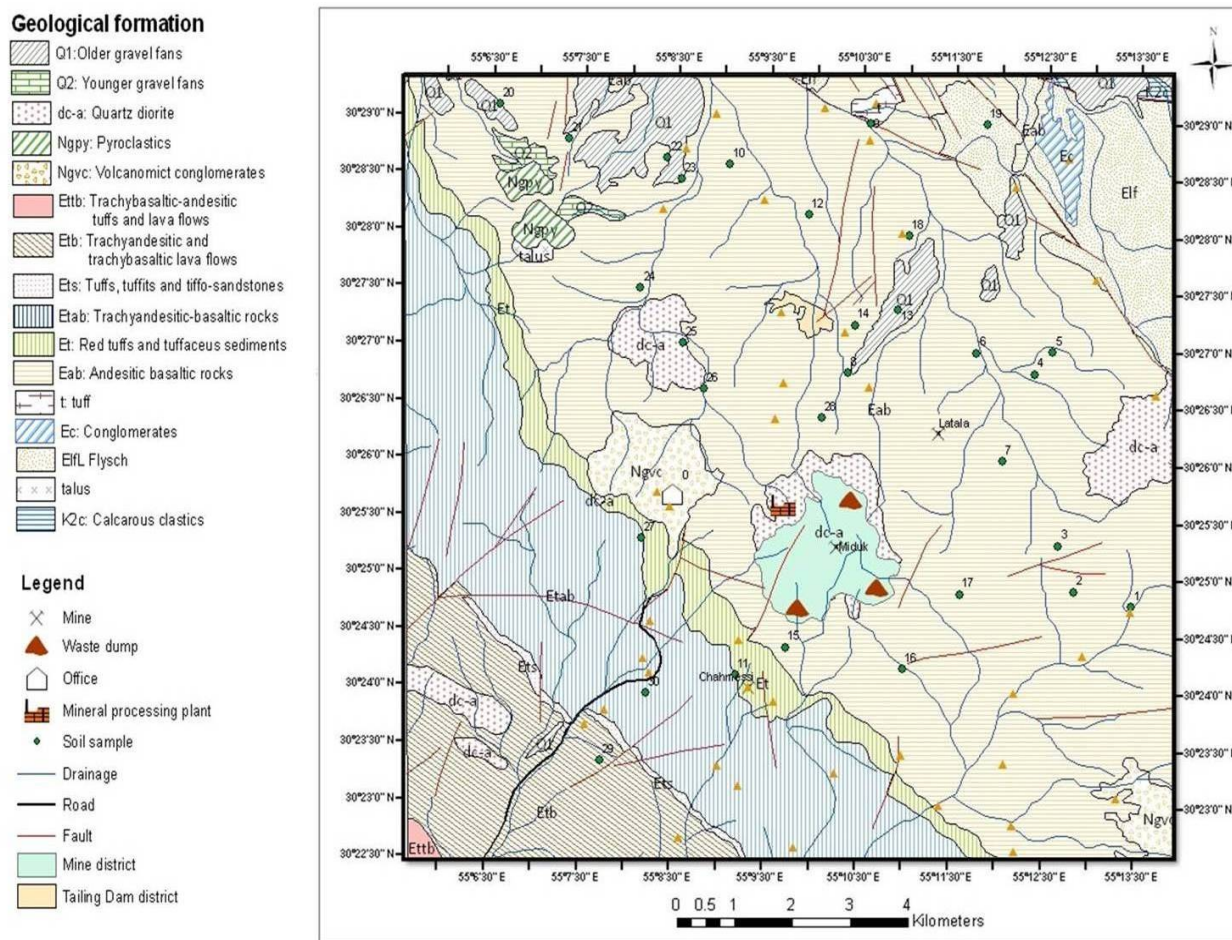
بالاترین ارتفاع آن از سطح دریا ۲۸۴۲ متر است. کمینه و بیشینه دمای سالیانه در منطقه میدوک به ترتیب ۱۵- و ۳۵ درجه سانتی‌گراد می‌باشند و میانگین بارش ۲۵۶ mm گزارش شده است (Geological Unit of Miduk Mining Company, 1991). از دیدگاه اقلیمی، این منطقه معدنی دارای زمستانی سرد و طولانی و تابستانی ملایم است.

نمونه‌برداری و آماده‌سازی نمونه‌ها

در اردیبهشت ۱۳۸۸ از ۳۲ ایستگاه نمونه‌برداری خاک با توزیع تقریباً منظم نمونه‌برداری انجام شد (شکل ۱). در هر ایستگاه نمونه‌های خاک از دو عمق سطحی (۵-۰) و

عمقی (۲۰-۱۵ cm) برداشته شد. همچنین از سه جنس گیاه (آس-تراگالوس: *Astragalus*، آرتمیزیاس: *Artemisia*، اکانتوفیلوم: *Acanthophyllum*)، در هر یک از ایستگاهها نمونه‌برداری انجام شد. پس از نمونه‌برداری، نمونه‌های خاک به مدت ۷ روز در دمای کمتر از ۳۰°C و در محیطی بسته که رفت و آمد زیادی در آن انجام نمی‌شد، خشک و سپس از الک ۰/۰۶۴ mm عبور داده شدند. pH خاک، نقش مهمی در تحرک و انتقال عناصر دارد. بنابراین ۱۰ نمونه خاک برای تعیین pH به آزمایشگاه زاگرس آب‌شناس فارس (مستقر در سازمان آب منطقه‌ای فارس) فرستاده شد. به علاوه بافت ۸ نمونه خاک سطحی، به روش هیدرومتری تعیین و سپس بر اساس تقسیم‌بندی USDA و به کمک نرم‌افزار RockWork رده‌بندی شد. نمونه‌های گیاه پس از شست‌وشو با آب مقطر در مکانی سرپوشیده و بدون آلودگی، تا خشک شدن کامل در دمای اتاق نگهداری شدند. سپس ریشه‌ها و برگها برای ارسال به آزمایشگاه جداگانه بسته‌بندی گردید. تجزیه نمونه‌های خاک و گیاه به روش ICP-MS در آزمایشگاه Acme کانادا برای ۴۵ عنصر انجام شد.

با استفاده از ضرایب همبستگی پیرسون و با کمک نرم‌افزار SPSS 17.0، ارتباط بین عناصر تجزیه شده در خاک و گیاه بررسی شد. پس از مطالعه انواع روشهای استخراج گزینشی، روش تسیر (Tessier et al., 1979) برای پژوهش حاضر مناسب تشخیص داده شد (جدول ۱). از آن‌جا که بیشتر فلزهای بالقوه سمناک خاک با پیوندهای ضعیف یا قوی به کانیهای رسی و هیدروکسیدهای آهن و منگنز متصل شده‌اند، نمونه‌های برداشته شده از افق B برای ارزیابی زیست محیطی خطر فلزهای سنگین برای بوم سامانه‌ها، از راه گیاهان به شبکه غذایی، به دیگر نمونه‌ها ترجیح داده شد. بر این اساس ۸ نمونه خاک عمقی (۲۰-۱۵ cm) برای استخراج گزینشی انتخاب شد. استخراج گزینشی بر روی ۱ gr از هر نمونه خاک انجام شد و سهم هر عنصر را در کسرهای زیر مشخص کرد: (۱) تبادل‌پذیر (EXCH)، (۲) کسر کربناتی (CARB)، (۳) کسر پیوندی با اکسی-هیدروکسیدهای آهن و منگنز (FeO-Mn)، (۴) کسر پیوندی با مواد آلی (OM) و (۵) کسر باقی‌مانده (RES). پس از هر مرحله استخراج، محلول حاصل برای تجزیه به روش ICP-MS به آزمایشگاه ACME کانادا ارسال گردید.



شکل ۱. نقشه زمین‌شناسی و موقعیت ایستگاه‌های خاک و گیاه (برگرفته از نقشه زمین‌شناسی ۱:۱۰۰۰۰۰ شهرداری تهیه شده توسط سازمان زمین‌شناسی و اکتشافات معدنی کشور با تغییرات)

Fig. 1. Geological map and sampling stations of soil and plant in study area (1:100,000 geological map of Shahr-e-Babak published by Geological Survey of Iran)

جدول ۱. خلاصه‌ای از روش استخراج گزینشی تسیر (Tessier et al., 1979)

Table 1. Abstract of Tessier et al. (1979) sequential extraction method

Extracted fraction	Extractant	Experimental condition
Exchangable	8 ml of 1 mol.l ⁻¹ MgCl ₂ (pH:7)	1 hour in 25°C
Carbonate bound	8ml of 1 mol.l ⁻¹ NaOAc (pH:5 with acetic acid)	5 hour in 25°C
Bound to Fe-Mn oxides	20 ml of NH ₂ HCl, 0.04 mol.l ⁻¹ in 25% w/v HOAc (pH~2)	6 hour in 96°C
Bound to organic matter	ml of 0.02 mol.l ⁻¹ HNO ₃ /5 ml of 30% m/v H ₂ O ₂ +3 ml of 30% m/v H ₂ O ₂ +5ml of 3.2 mol.l ⁻¹ NH ₄ OAc	2 hour in 85°C 3 hour in 85°C 30 minutes in 25°C
Residual	HF+HClO ₄	-

بحث

شبه به یکدیگر است (Reinmann and Caritat, 1998). سایر همبستگیهای قوی بین عناصر Ni و Cr ($p < 0.01$)، $r = 0.84$ در افق ۵ cm و $r = 0.85$ در افق ۲۰ cm، و بین نیکل و منیزیم ($p < 0.01$)، $r = 0.75$ در افق ۵ cm و $r = 0.64$ در افق ۲۰ cm مشاهده شد. همه عناصر همبستگی مثبت و بسیار شدیدی بین دو افق خاک (۵ و ۲۰ سانتی‌متری) نشان دادند. این مطلب بیانگر ارتباط زمین‌شیمیایی نزدیک دو افق خاک است. الگوی همبستگی عناصر بین دو افق خاک، با آنچه در هر افق به‌طور جداگانه دیده می‌شود، مطابقت دارد. این مطلب با تاثیر آلودگیهای سنگ‌زاد بر قشر عمقی خاک و انتقال آن به لایه‌های سطحی مرتبط است.

نتایج تجزیه نمونه‌های گیاهی در جدول ۴ نشان داده شده است. تجمع عناصر در برگ و ریشه گیاهان جنسهای مختلف، به میزان قابل توجهی تفاوت دارد. غلظت همه عناصر به جز Pb و Cd که در آرتمیسیا بالاترین انباشت را نشان می‌دهند، در برگ آستراگالوس نسبت به دو جنس دیگر (آرتمیسیا و اکانتوفیلوم) بالاتر است. غلظت عناصر در برگ گیاهان با گستره مجاز غلظت در علوفه دام که اغلب برگ گیاه یونجه یا شبدر است مقایسه شد. میانگین غلظت آرسنیک، منگنز و سرب در برگ آرتمیسیا و آستراگالوس بالاتر از بیشینه گستره غلظت مجاز (به ترتیب 0.06 ، 127 و $4/6$) است. غلظت سرب در برگ آستراگالوس در محدوده $11/3$ - $0/7$ قرار دارد. به استثنای Cd، غلظت همه عناصر در ریشه آستراگالوس بیشتر از برگ است. کمترین غلظت همه عناصر در برگ اکانتوفیلوم مشاهده می‌شود.

میانگین غلظت عناصر در دو عمق (۵-۰ و ۲۰-۱۵ cm) در جدول ۲ نشان داده شده است. با توجه به این نتایج، از میان عناصر مورد بررسی سه عنصر مس، سرب و آرسنیک بالاترین غلظت را در خاک منطقه میدوک نشان دادند. این نتیجه از مقایسه میانگین غلظت عناصر در خاک میدوک با غلظت زمینه آماری محاسبه شده برای منطقه به‌دست آمد. غلظت تعدادی از عناصر از جمله Cd، Mo، Fe، As، Pb، Cu و Zn، در بخش سطحی خاک بالاتر بود. سایر عناصر در افق ۲۰ cm خاک غلظت بیشتری نشان دادند. به‌طور کلی، مس در چند سانتی‌متری اول خاک انباشته می‌شود، اما این عنصر تمایل زیادی هم به جذب توسط ماده آلی، کربناتها، کانیهای رسی و اکسی-هیدروکسیدهای آهن و منگنز حتی در خاک عمقی نشان می‌دهند (Kabata-Pendias and Mukherjee, 2007). غلظت مس ($201/19$ mg.kg⁻¹)، آرسنیک ($26/9$ mg.kg⁻¹) و سرب ($83/87$ mg.kg⁻¹) در نمونه‌های خاک در مقایسه با غلظت استاندارد این عناصر در خاک نالوده، افزودگی نشان می‌دهد.

ماتریس همبستگی عناصر در دو عمق ۵ و ۲۰ سانتی‌متری خاک در جدول ۳ نشان داده شده است. این ضرایب، بر اساس آزمون همبستگی پیرسون و به کمک نرم‌افزار SPSS 17.0 محاسبه شد. بالاترین همبستگی عنصر روی در هر دو عمق خاک برداشته شده، با عناصر Pb ($p < 0.01$)، $r = 0.93$ در افق ۵cm و $r = 0.79$ در افق ۲۰cm، و Cd ($p < 0.01$)، $r = 0.92$ در افق ۵cm و $r = 0.89$ در افق ۲۰cm مشاهده شد. رفتار زمین‌شیمیایی Pb و Zn در بسیاری از فرآیندهای طبیعی

جدول ۲. آمار توصیفی غلظت عناصر (mg.kg⁻¹) در خاک میدوک (C_f: ضریب غنی‌شدگی)

Table 2. Descriptive statistics of element concentrations (mg kg⁻¹) in Miduk soil samples (C_f: Enrichment factor)

Element	As	Cd	Cr	Cu	Fe	Mo	Ni	Pb	Zn
Mean	26.27	0.47	56.69	242.4	47497.5	2.31	45.8	87.76	186.6
Min	7	0.13	19	25	26762	0.6	22.7	7.7	56.6
Max	254	2.76	143	1264	131256	7.5	71	953.1	1193.6
Std	43.9	0.55	22.34	297.9	17017	1.91	11.51	108.23	226.28
C _f	1.59	1.49	0.94	1.7	0.99	1.29	0.95	2.21	1.51
Mean	27.53	0.52	55.94	159.99	45124.3	1.24	45.37	79.99	197.27
Min	5.1	0.08	16	18.7	28247	0.4	14	3.6	60.9
Max	259.1	2.87	157	1146	11606	3.1	76	566.6	1219.9
Std	48.08	0.69	26.62	211.96	15264.5	0.74	14.33	142.85	246.55
C _f	1.86	1.89	1.03	1.82	1.08	1.40	1.03	2.54	1.84
Mean in natural soil	13.275	0.37	85.75	74.97	38754.5	0.95	53.75	40.77	64.00

جدول ۳. ضرایب همبستگی پیرسون بین عناصر بین دو افق ۰-۵ cm و ۱۵-۲۰ cm خاک منطقه میدوک
Table 3. Simple Pearson correlation coefficients (*r*) between elements in surface and subsurface soil

element	As	Cd	Cr	Cu	Fe	Mg	Mo	Pb	Ni	Mn	Zn
Zn	0.04	0.90	0.43	0.06	0.18	0.12	-0.11	0.82	0.32	0.47	1.00
Mn	0.01	0.47	0.04	-0.05	0.14	0.05	-0.30	0.32	0.06	1.00	
Ni	-0.19	0.30	0.84	-0.22	0.21	0.68	-0.38	0.21	1.00		
Pb	0.17	0.84	0.36	0.22	0.27	0.18	0.07	1.00			
Mo	0.47	-0.11	-0.13	0.70	0.31	-0.43	1.00				
Mg	-0.31	0.13	0.63	-0.22	-0.04	1.00					
Fe	0.37	0.23	0.23	0.27	1.00						
Cu	0.67	0.06	-0.03	1.00							
Cr	-0.03	0.33	1.00								
Cd	0.03	1.00									
As	1.00										

محاسبه شد. روند کاهش میانگین ضریب انتقال عناصر از خاک به هر سه جنس گیاهی بررسی شده با اندکی تفاوت بدین صورت است:

$Cd > Mo > Cu > As > Mg > Mn > Zn > Pb > Fe > Ni > Ag > C > Cr$.
 ضرایب انتقال عناصر از خاک به گیاه و از ریشه به برگ به ترتیب در شکل ۲-A و B نشان داده شده است. گیاه آستراگالوس بالاترین ضریب انتقال از ریشه به برگ را برای عنصر Pb با ضریب انتقال ۴/۷۷ را نشان داد، و پس از آن عناصر Cu و Mo به ترتیب با ضرایب انتقال ۲/۳۴ و ۲/۱ قرار گرفته‌اند. گونه گیاهی آرتمی‌یا اوچری (aucheri) بالاترین ضریب انتقال را برای Mn با ۲/۳۴ دارد. با وجود ضریب انتقال بالایی که سرب در آستراگالوس از ریشه به برگ نشان می‌دهد، میزان انتقال سرب از خاک به این جنس گیاهی بسیار کم است. گونه گیاهی آرتمی‌یا اوچری (aucheri) بالاترین ضریب انتقال را برای Mn با ۲/۳۴ دارد. هر سه جنس گیاهی بالاترین T_f را برای عناصر Cd, Mo, P, Al, Cr و Co است. تحرک همه عناصر از خاک به نمونه‌های گیاهی جنس اکانتوفیلوم متوسط است. در نمونه‌های جمع‌آوری شده از جنس آستراگالوس، تنها عنصر با تحرک زیاد، مولیبدن ($T_f = ۳۷/۱$) و در جنس آرتمی‌یا، کادمیم ($T_f = ۱/۱$) می‌باشد.

جذب عناصر توسط گیاه از موضوعهای مهم زیست محیطی سالیان اخیر است که پژوهشهای زیادی را در پی داشته است. در بسیاری از مطالعات، کسر تبادل پذیر (Lu et al., 2003)

این اختلاف در انباشت عناصر در این جنس گیاه با دو جنس دیگر، نقش ژنتیک گیاهان را در جذب عناصر به خوبی نمایان می‌سازد. در گیاهان جنس اکانتوفیلوم، غلظت همه عناصر به جز منیزیم و مس در ریشه بیشتر از برگ است. فیزیولوژی گیاه، اجازه انتقال عناصر از ریشه به برگ را نمی‌دهد و تحرک عناصر را در ریشه کاهش می‌دهد. تنها عناصری که در برگ نمونه‌های گیاهی جنس اکانتوفیلوم غلظت بالاتر از مقدار پیشینه استاندارد نشان می‌دهند، مس و آهن می‌باشند. با وجود درجه متوسط تحرک عناصر از ریشه به برگ اکانتوفیلوم، غلظت زیاد مس و آهن در خاک، باعث تجمع مقادیر زیادی مس در برگهای این گیاه شده است.

مقایسه غلظت عناصر در ریشه و برگ گونه گیاهی آرتمی‌یا نشان می‌دهد به استثنای عنصر سرب سایر عناصر تجمع بالاتری در برگها در مقایسه با ریشه دارند. تمایل گیاه آرتمی‌یا به انباشت این عنصر و به ویژه فلزات سنگین از دلایل تجمع غلظت زیاد آن در برگ این گونه گیاهی است. غلظت عناصر مس و آهن در برگهای هر سه جنس گیاه بالاتر از پیشینه گستره غلظت مجاز این عناصر (به ترتیب $mg\ kg^{-1}$ ۰/۰۸، ۳۰ و ۲۵۰) است. غلظت عناصر کادمیم، منیزیم، مولیبدن، نیکل و سلنیم در برگ هر سه گیاه در گستره مقادیر مجاز علوفه دام قرار دارد.

ضریب انتقال عناصر جزئی از خاک به گیاه (T_f) روشی مناسب برای تعیین میزان جذب عناصر توسط گیاه است (Kabata-Pendias and Pendias, 2001). ضرایب انتقال عناصر از خاک به گیاه (غلظت عنصر در گیاه تقسیم بر غلظت عنصر در خاک) (شکل ۲-A) و از ریشه به برگ (شکل ۲-B)

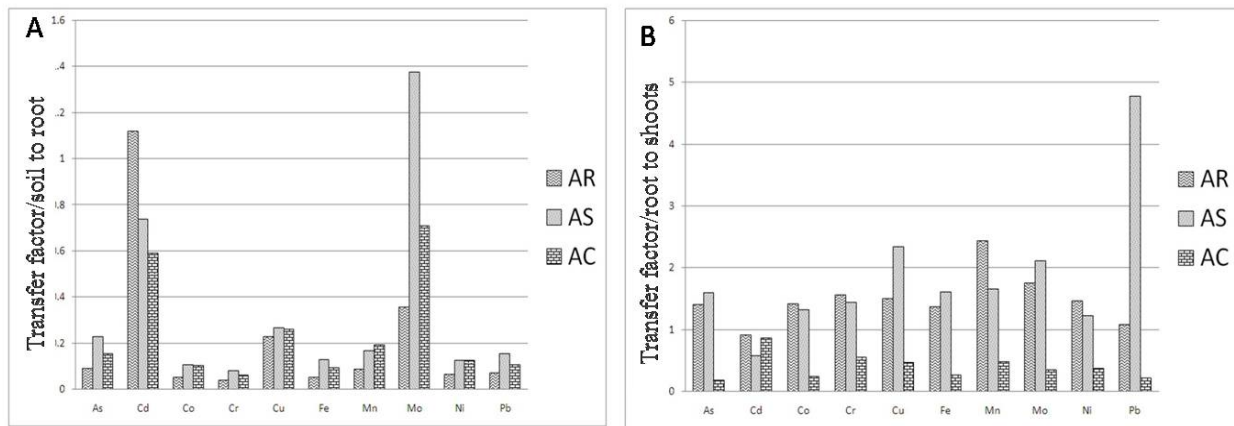
یا مجموع کسرهای تبادل‌پذیر و انحلال‌پذیر در اسیدهای ضعیف (Delmas et al., 2002) به عنوان کسری از عنصر که در دسترس گیاه قرار می‌گیرد، در نظر گرفته می‌شود.

جدول ۴. آمار توصیفی غلظت عناصر در گیاهان مورد بررسی (mg.kg^{-1}) در منطقه میدوک

Table 4. Descriptive statistics of element concentrations (mgkg^{-1}) in selected plants of Miduk area

Artemisia	Normal concentration in livestock feed	leaf				root			
		Min	Max	Mean	Std. Dev	Min	Max	Mean	Std. Dev
As	0.01-0.06 ^b	1.10	7.20	2.69	1.48	0.30	4.00	2.16	0.81
Cd	0.05-32 ^b	0.11	3.54	0.50	0.64	0.11	0.93	0.47	0.30
Cr	0.006-18 ^c	2.00	13.00	5.25	2.38	2.00	7.00	3.78	1.48
Cu	11-30 ^a	24.40	608.30	89.34	113.85	17.20	107.50	42.80	28.05
Fe	31-250 ^a	1383.00	6043.00	2668.79	1136.21	1338.00	3778.00	2306.33	0.35
Mg	3100-10000 ^a	2108.00	3733.00	2661.11	464.55	925.00	2028.00	1488.33	0.09
Mn	71-127 ^b	65.00	914.00	182.96	155.81	34.00	178.00	87.11	45.79
Mo	1-5 ^a	0.40	3.50	1.19	0.75	0.40	0.90	0.67	0.16
Ni	0.01-24.1 ^b	3.00	8.00	4.64	1.37	2.00	5.00	3.44	1.13
Pb	0.4-4.6 ^b	1.60	42.10	6.05	8.69	2.30	81.10	12.79	25.66
Se	0.005-0.88 ^b	0.03	1.04	0.38	0.26	0.03	0.24	0.14	0.08
Astragalus		leaf				root			
		Min	Max	Mean	Std. Dev	Min	Max	Mean	Std. Dev
As	0.01-0.06 ^b	0.70	7.20	2.42	1.38	0.25	26.00	7.21	9.02
Cd	0.05-32 ^b	0.03	25.00	1.00	4.71	0.07	1.51	0.32	0.46
Cr	0.006-18 ^c	2.00	12.00	5.36	2.59	2.00	36.00	8.67	10.51
Cu	11-30 ^a	7.40	296.90	64.74	68.02	5.80	581.40	95.76	0.91
Fe	31-250 ^a	955.00	6179.00	3370.86	1574.45	893.00	20489.00	5835.78	0.38
Mg	3100-10000 ^a	1531.00	4302.00	2539.82	721.76	924.00	6848.00	2612.44	0.71
Mn	71-127 ^b	25.00	307.00	143.14	86.78	47.00	904.00	193.56	0.269
Mo	1-5 ^a	0.50	5.60	1.87	1.43	0.10	6.50	2.86	2.23
Ni	0.01-24.1 ^b	2.00	9.00	4.68	2.25	2.00	26.00	7.22	7.33
Pb	0.4-4.6 ^b	1.00	160.70	12.15	31.83	0.70	511.00	71.93	0.44
Se	0.005-0.88 ^b	0.03	1.94	0.31	0.35	0.03	1.33	0.41	0.47
Acanthophyllum		leaf				root			
		Min	Max	Mean	Std. Dev	Min	Max	Mean	Std. Dev
As	0.01-0.06 ^b	0.25	2.10	0.63	0.48	0.70	6.80	3.82	2.26
Cd	0.05-32 ^b	0.06	1.75	0.28	0.35	0.10	1.63	0.40	0.49
Cr	0.006-18 ^c	1.00	7.00	2.61	1.73	2.00	11.00	5.44	3.13
Cu	11-30 ^a	4.40	401.90	34.86	74.28	5.10	154.90	48.72	45.67
Fe	31-250 ^a	327.00	2331.00	877.76	478.80	1366.00	8741.00	4034.44	0.43
Mg	3100-10000 ^a	1777.00	7557.00	2991.89	1183.87	1379.00	3783.00	2207.67	0.77
Mn	71-127 ^b	20.00	306.00	74.57	62.87	29.00	451.00	189.67	0.63
Mo	1-5 ^a	0.10	3.00	0.47	0.55	0.30	2.40	1.21	0.72
Ni	0.01-24.1 ^b	1.00	3.00	1.82	0.61	2.00	13.00	6.11	3.62
Pb	0.4-4.6 ^b	0.40	15.10	1.53	2.73	1.60	146.10	22.34	46.89
Se	0.005-0.88 ^b	0.03	0.79	0.22	0.15	0.08	0.65	0.26	0.18

^a (Vitosh et al., 1994), ^b (Kabata-Pendias and Mukherjee, 2007), ^c (Shanker et al., 2005)



شکل ۲. مقایسه ضرایب انتقال عناصر از A: خاک به گیاه و B: ریشه به برگ در گونه‌های گیاهی مورد بررسی در منطقه میدوک (AR: آرتمیسیا، AS: آستراگالوس، AC: اکانتوفیلوم)

Fig. 2. Comparison of element transfer factors A. from soil to plant, B. from root to leaves in the three investigated plant species (AR: Artemisia, AS: Astragalus, AC: Acanthophyllum)

Mg > Se > Cd > Mo > Ni > As > Cr > Cu > Zn > Pb

نتیجه‌گیری

ضرایب آلودگی مس، آرسنیک و سرب نشان می‌دهد که غلظت این سه عنصر در خاک منطقه مورد مطالعه در گستره آلودگی قرار دارد. با توجه به حضور کانسار مس پورفیری میدوک در این منطقه، بالا بودن غلظت مس در سنگ و خاک طبیعی است. معدن کاری و دیگر عوامل انسان‌زاد نیز در بالا بودن غلظت مس مشاهده شده در میدوک نقش دارند. افزایش مس در خاک سطحی ایستگاههایی که در نزدیکی جاده آسفالته شهربابک-میدوک واقع شده‌اند، ناشی از بارش خشک غبار حاصل از حمل و نقل کانسنگ است، علاوه بر این، ضمن حرکت ریزشهای جوی به سمت پایین دست کومه‌های باطله، ذرات غنی از مس ممکن است بر روی خاک سطحی نهشته شوند. حضور بیشترین غلظت مس در مرحله سوم استخراج گزینشی دلیل کم بودن ضریب انتقال این عنصر از خاک به گیاه است. از آنجا که بخش عمده این عنصر در مراحل پایانی استخراج گزینشی در پیوند با مواد آلی قرار داشته یا از ساختمان سیلیکات‌ها شسته شده است، مس دسترس‌پذیری زیستی کمی نشان می‌دهد. غلظت آرسنیک در سنگهای منطقه به ویژه در شمال شرق حفره اصلی معدن بالاست. این عنصر در کسر باقی‌مانده و سیلیکات‌ها بالاترین غلظت را دارد و این امر باعث شده است که آرسنیک کمترین

توزیع عناصر در ۵ کسر از فن استخراج گزینشی به‌کارگرفته شده در جدول ۵ ارائه شده است. مهمترین عامل کنترل‌کننده تثبیت Cu در خاک اکسی-هیدروکسیدهای آهن و منگنز هستند (Davies, 1997) مس همچنین، شهرت زیادی در وابستگی بالا به مواد آلی دارد (Chlopecka, 1996) حضور پررنگ Cu در پیوند با مواد آلی با ثابت پایداری بالای کمپلکس‌های آلی Cu توجیه می‌شود (Ramos et al., 1999)

نتایج استخراج گزینشی نشان می‌دهد بیش از ۵۴/۰۱٪ Cu در سومین کسر (فلزات مرتبط با اکسیدها و هیدروکسیدهای آهن و منگنز) و ۲۲/۸۱٪ از مس در کسر پیوندی با مواد آلی حضور دارد. غلظت آرسنیک در کسرهای باقی‌مانده، کسر پیوندی با مواد آلی و اکسی-هیدروکسیدهای آهن و منگنز به ترتیب ۵۸/۳۲٪، ۱۷/۵۳٪ و ۵۵/۱۶٪ از کل آرسنیک استخراج شده را تشکیل می‌دهند. بیش از ۶۰٪ عنصر سرب طی مراحل سوم (مرتبط با اکسی-هیدروکسیدهای آهن و منگنز) و آخر (کسر باقی‌مانده) استخراج می‌شود. به طور کلی می‌توان گفت عنصر سرب الگوی پیچیده‌ای را در تفکیک نشان می‌دهد.

نتایج استخراج گزینشی همه عناصر به صورت میانگین در شکل ۳ نشان داده شده است. بر این اساس، سلنیم، منیزیم و کادمیم، دسترس‌پذیرترین عناصر در خاک منطقه میدوک به شمار می‌روند. با توجه به نتایج به دست آمده انتظار می‌رود روند کاهش تحرک و دسترس‌پذیری عناصر برای گیاهان به صورت زیر باشد

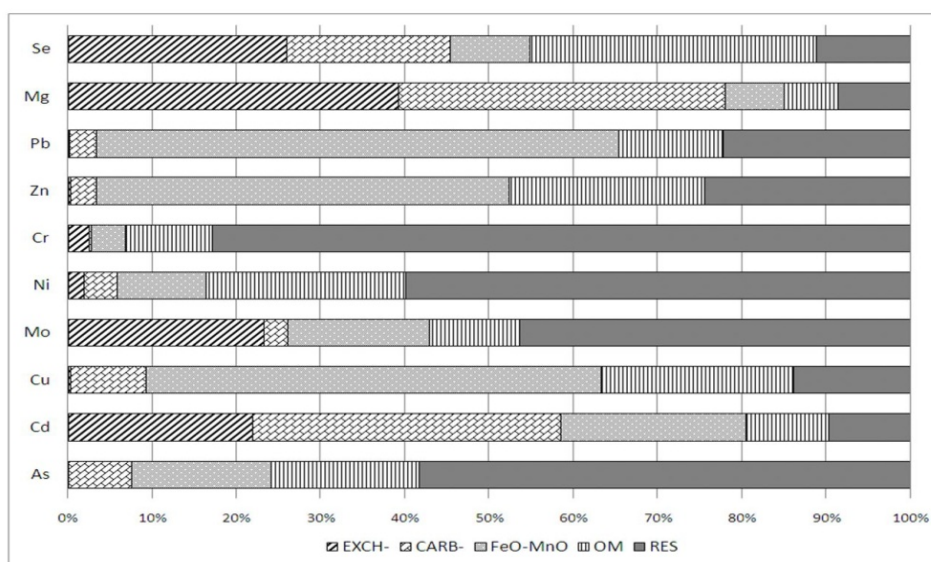
گیاهان انتقال یابد.

استخراج پذیری را پس از آهن به خود اختصاص دهد. تحرک کم آرسنیک در خاک باعث شده تنها مقدار ناچیزی از آن به

جدول ۵. غلظت عناصر استخراج شده (mg.kg^{-1}) از آزمایش استخراج گزینشی تسیر نمونه‌های خاک منطقه میدوک

Table 5. Element concentrations (mg kg^{-1}) extracted into five fractions of Tessier's scheme (1979) of Miduk soil

Fraction	As	Cd	Cu	Mn	Mo	Ni	Cr	Zn	Pb
EXCH	0.02	0.09	0.42	0.15	0.33	0.69	1.17	0.42	0.15
CARB	1.68	0.15	15.37	7.19	0.04	1.51	0.14	4.98	1.12
FeO-MnO	3.71	0.09	91.83	69.59	0.24	3.92	1.89	78.11	41.59
OM	3.93	0.04	38.78	9.01	0.15	8.86	4.78	36.93	8.30
RES	13.07	0.04	23.61	8.58	0.66	22.42	38.75	38.89	14.93



شکل ۳. خلاصه نتایج استخراج گزینشی نمونه‌های خاک منطقه میدوک به صورت نمودارهای میله‌ای
Fig. 3. Bar diagram of abstract result of sequential extraction analysis in Miduk area.

منطقه، عوامل زمین‌شناختی و ترکیب سنگ نمی‌توانند به تنهایی توجیه کننده غلظت بالای مشاهده شده عناصر در خاک این ایستگاه باشند. از آنجا که غلظت آرسنیک، مس، آهن و سرب در خاک و گیاهان در نزدیکی آثار معدن کاری قدیمی لاطلا و چاه مسی بیش از استاندارد است، پیشنهاد می‌شود با حصارکشی و هشدار به دامداران روستاهای اطراف از چرای دام در این مناطق جلوگیری شود. با توجه به این مطلب که بیشترین غلظت مس در برگ آرتمی‌زیا و آسترگالوس انباشته شده است، اگرچه هیچ کدام از این دو جنس گیاهی بر اساس تعاریف ارائه شده، انباشتگر مس به شمار نمی‌آیند اما در میان سه جنس گیاه بررسی شده در این

بیشترین درصد سرب از دو کسر باقی مانده و اکسی-هیدروکسیدهای آهن و منگنز استخراج گردید. به همین علت سرب تحرک بسیار کمی در خاک دارد و ضریب انتقال آن به گیاهان بسیار اندک است. در نزدیکی آثار شادادی معدن کاری روستای لاطلا (کانه‌زایی چند فلزی شامل مس، مولیبدن، طلا، نقره، نیکل و سرب) در شمال شرقی حفره اصلی معدن، خاک دارای آلودگی به نقره، مس، سرب، آرسنیک، کادمیم، سلنیم و روی است. در اطراف سد رسوب گیر در شمال منطقه نیز آلودگی عناصر آرسنیک و مس دیده می‌شود. این آلودگی در اثر عوامل انسان‌زاد و به احتمال زیاد از سد رسوب گیر حاصل شده است چرا که با توجه به ترکیب سنگ‌شناختی این

قدردانی

نویسندگان این مقاله لازم می‌دانند که از مسؤولین محترم مجتمع‌های مس سرچشمه و میدوک به دلیل صدور مجوز انجام عملیات صحرایی تشکر نمایند. علاوه بر این از مرکز تحقیقات زمین‌پزشکی دانشگاه شیراز و معاونت پژوهشی این دانشگاه به دلیل حمایت‌های مالی و آزمایشگاهی تشکر و قدردانی می‌شود.

پژوهش، مناسبترین گزینه‌ها برای پاک‌سازی گیاهی مس از خاک آلوده به شمار می‌آیند. با توجه به این که ساکنان منطقه میدوک از جوشانده برگ آرتمیزییا برای رفع ناخوشیهای گوارشی استفاده می‌کنند، توصیه می‌شود جمع‌آوری گیاهان در فاصله دست‌کم یک کیلومتری از مناطق آلوده به عناصر، به ویژه سلنیم و مس انجام شود، چرا که این گیاه، سلنیم و مس را در غلظت زیاد در برگ‌های خود انباشته می‌کند.

References

- Alloway, B.J. and Ayres, D.C., 1997. Chemical Principles of Environmental Pollution. CRC Press, London 395 pp.
- Chen, S., Zhou, Q.X., Sun, L.N., Sun, T.H. and Chao, L., 2007. Speciation of cadmium and lead in soils as affected by metal loading quantity and aging time. *Environmental Contamination and Toxicology*, 79(2): 184-187.
- Chlopecka A., 1996. Forms of Cd, Cu, Pb, and Zn in Soil and Their Uptake by Cereal Crops when Applied Jointly as Carbonates. *Water, Air and Soil Pollution*, 87(1-4): 297-309.
- Davies B. E., 1997. Heavy Metal Contaminated Soils in an Old Industrial Area of Wales, Great Britain: Source identification through statistical data interpretation. *Water, Air, and Soil Pollution*, 94 (1-2): 85-98.
- Delmas, C., Larpin, L., Legret, M. and Astruc, M., 2002. Mobility and Adsorption Capacity of Pb and Zn in a Polluted Soil from a Road Environment: Laboratory Batch Experiments. *Environmental Technology*, 23(4): 381-390.
- Geological Unit of Miduk Mining Company., 1991. Internal report: Short review on Miduk Mine. National Iranian Copper industries Company, Kerman, Report, 180 pp. (in Persian)
- Guo, G.L., Zhou, Q.X., Koval, P.V. and Belogolova, G.A., 2006. Speciation Distribution of Cd, Pb, Cu and Zn in Contaminated Phaeozem: north-east China using Single and Sequential Extraction Procedure. *Australian Journal of Soil Research*, 44(2): 135-142.
- Hezarkhani, A., 2008. Hydrothermal Evolution in Miduk Porphyry Copper System (Kerman, Iran): Based on the Fluid Inclusion Investigation. *International Geology Review*, 50(7): 665-684.
- Kabata-Pendias, A. and Mukherjee, A.B., 2007. Trace Elements from Soil to Human. Springer, Berlin, 550 pp.
- Kabata-Pendias, A. and Pendias H., 2001. Trace Elements in Soils and Plants. CRC Press, Florida, 413 pp.
- Liu, J., Zhong, X.M., Liang, Y.P., Luo, Y.P., Zhu, Y.N. and Zhang, X.H., 2006. Fractionation of Heavy Metals in Paddy Soils Contaminated by Electroplating Wastewater. *Journal of Agro-Environment Science*, 25(2): 398-401.
- Lu, A., Zhang, S., Shan, X.Q., Wang, S. and Wang, Z., 2003. Application of Microwave Extraction for the Evaluation of Bioavailability of Rare Earth Elements in Soils. *Chemosphere*, 53(9): 1067-1075.
- Maiz, I., Arambarri, R. and Garcia, E.M., 2000. Evaluation of Heavy Metal Availability in Polluted Soils by two Sequential Extraction Procedures using Factor Analysis. *Environmental Pollution*, 110(1): 3-9.
- Ramos, L., González, J. and Hernández, L.M., 1999. Sequential Extraction of Copper, Lead, Cadmium, and Zinc in Sediments from Ebro River (Spain): Relationship with Levels Detected in Earthworms. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 62(3): 301-308.
- Reinmann, C. and Caritat, P.D., 1998. Chemical Elements in the Environment. Factsheets for the Geochemist and Environmental Scientist. Springer, Verlag, 596 pp.
- Shanker, A.K., Cervantes, C., Loza-Tavera, H. and Avudainayagam, S., 2005. Chromium toxicity in plants. *Environment International*, 31(5): 739-753.
- Stocklin, J., 1974. Possible Ancient Continental Margins in Iran. In: C.A. Burk and C.L. Drake (Editors), *The Geology of Continental Margins*. Springer, Berlin Heidelberg, pp. 873-887.

- Tessier, A., Campbell, P.G.C. and Bisson, M., 1979. Sequential Extraction Procedure for the Speciation of Particulate Metals. *Analytical chemistry*, 51(7): 844-851.
- Vitosh, M.L., Warncke, D.D. and Lucas, R. E., 1994. Secondary and Micronutrients for vegetables and field crops. Michigan State University Extension, Michigan, 18 pp.
- Wang, W.S., Shan, X.Q., Wen, B. and Zhang, S.Z., 2003. Relationship Between the Extractable Metals from Soils and Metals taken up by Maize Roots and Shoots. *Chemosphere*, 53(5): 523-530.



Trace element concentration in soils and plants in the vicinity of Miduk copper mine

Farid Moore, Sharareh Dehghani* and Behnam Keshavarzi

Department of Earth Sciences, College of Sciences, Shiraz University, Shiraz, Iran

Submitted: Nov. 21, 2012

Accepted: Mar. 2, 2013

Keywords: *Miduk copper mine, sequential extraction, soil.*

Introduction

High concentrations of metals are usually encountered in surface soil and vegetation in areas affected by mining activity (Liu et al., 2006). Different distribution of elements in chemical fractions result in different bioavailability; therefore knowledge of the total content of an element in soil is not a sufficient criterion to estimate the environmental implications of trace metal presence (Maiz et al., 2000).

Sequential extraction analysis gives information on the element distribution among different phases of soil. Several schemes of sequential extraction are used for the determination of commonly distinguished metal species, which are in general: (1) easily exchangeable or water soluble; (2) specifically sorbed; e.g., by carbonates or phosphates; (3) organically bound; (4) occluded by Fe-Mn oxides and hydroxides; and (5) structurally bound in minerals or residual (Kabata-Pendias and Mukherjee, 2007). The main objectives of this study are: (1) to describe the distribution pattern of elements in rocks and soils of the Miduk area; (2) to assess the fractionation of elements in soil and the mining impact on the mobility of trace elements; (3) to investigate the uptake of analyzed elements by selected indigenous plant species.

Materials and Methods

In this study, 32 soil samples at two depths (0-5 cm and 15-20 cm), were analyzed for total concentration of 45 elements. In order to assess the possible bioaccumulation of the elements, the roots and the overground parts of 3 plant species (*Astragalus-Fabaceae*, *Acanthophyllum - Caryophyllaceae*, *Artemisia -Asteraceae*) were also collected and analyzed.

Enrichment factors (EFs) were calculated to assess whether the concentrations observed represent background or contaminated levels. The Tessier *et al.* method (Tessier et al., 1979) was chosen for sequential extraction of 6 subsoil samples. Correlation analysis was used to examine the relationship between the analyzed elements in soil. The plant's ability to take up chemical elements from growth media was evaluated by calculating transfer factor (TF) (Kabata-Pendias and Pendias, 2001).

Results

Topsoil samples displayed higher mean levels of Mo, Cd, Se, Fe, As, Pb, Cu and Zn compared to subsoil samples. Generally, Cu is accumulated in the upper few centimeters of the soil, but in deeper soil layers it has a tendency to be absorbed by organic compounds and oxy-hydroxides of Mn and Fe (Kabata-Pendias and Mukherjee, 2007). The total mean concentrations of Cu (201.19 mg kg⁻¹), As (26.90 mg kg⁻¹) and Pb (83.87 mg kg⁻¹) are higher than those recorded for natural uncontaminated soils worldwide (Kabata-Pendias and Pendias, 2001).

The strongest correlation (higher than 0.80) is observed in samples taken from two depths for Zn and Pb, Zn and Cd, Cr and Ni, and Ni and Mg. The geochemical behavior of Pb and Zn is known to be similar in most natural processes (Reinmann and Caritat, 1998).

Element concentrations in the roots and leaves of plants differ considerably between the three analyzed plant genres. Element concentrations in *Astragalus* genus are higher than *Artemisia* and *Acanthophyllum*, except for Pb and Cd, which displayed the highest concentration in *Artemisia*. *Astragalus* is the most contaminated species

*Corresponding author's email: Sh.Dehghani@Shirazu.ac.ir

among the collected plants. The lowest concentration for all elements is found in the leaves of *Acanthophyllum* species. The results probably demonstrate the influence of the plant's genetics on element uptake.

The following decreasing order shows median transfer factor in plants with little differences between the three plant species: Cd>Mo>Cu>As>Mg>Mn>Pb>Fe>Ni>Ag>Co>Cr.

The results of sequential extraction analysis showed that more than 54.01% of extracted Cu is bound to Fe-Mn oxides fraction, followed by the organic matter and residual fractions. The hydrous oxides of Fe and Mn control Cu fixation in soil (Davies, 1997).

Arsenic and chromium mostly remained in the residue of the sequential extraction process. The high Pb concentration in the residual and Fe-Mn oxides fractions indicated that the soil may be considered unpolluted by lead.

Discussion

Among the measured elements, soil contamination is mostly observed for Cu, Pb, and As. The soil of the study area is also significantly polluted by lead, especially in the old mining areas. The high concentrations of Mg, Se, and Cd extracted into the first three fractions of sequential extraction showed that the metals could be easily mobilized upon changes in ionic strength or decrease in pH and redox potential.

Artemisia leaves are significantly contaminated by Cu. Arsenic and copper also accumulate in *Astragalus* leaves. The consumption of *Artemisia* and *Astragalus* leaves can constitute an exposure risk, especially for small domestic animals. Miduk inhabitants consume *Artemisia* leaves for treatment of digestive upsets. It is suggested to keep this area inaccessible to domestic animals and preferably to collect plants from distant areas.

Obviously, systematic monitoring during mining should be instituted, and continuous environmental surveys should be performed to prevent future pollution problems.

Acknowledgement

The authors would like to thank the Research and Development Department of Sarcheshmeh Copper Complex and the Shiraz University research committee for making this study possible.

References

- Davies B. E., 1997. Heavy Metal Contaminated Soils in an Old Industrial Area of Wales, Great Britain: Source identification through statistical data interpretation. *Water, Air, and Soil Pollution*, 94 (1-2): 85–98.
- Kabata-Pendias, A. and Mukherjee, A.B., 2007. *Trace Elements from Soil to Human*. Springer, Berlin, 550 pp.
- Kabata-Pendias, A. and Pendias H., 2001. *Trace Elements in Soils and Plants*. CRC Press, Florida, 413 pp.
- Liu, J., Zhong, X.M., Liang, Y.P., Luo, Y.P., Zhu, Y.N. and Zhang, X.H., 2006. Fractionation of Heavy Metals in Paddy Soils Contaminated by Electroplating Wastewater. *Journal of Agro-Environment Science*, 25(2): 398-401.
- Maiz, I., Arambarri, R. and Garcia, E.M., 2000. Evaluation of Heavy Metal Availability in Polluted Soils by two Sequential Extraction Procedures using Factor Analysis. *Environmental Pollution*, 110(1): 3- 9.
- Reinmann, C. and Caritat, P.D., 1998. *Chemical Elements in the Environment. Factsheets for the Geochemist and Environmental Scientist*. Springer, Verlag, 596 pp.
- Tessier, A., Campbell, P.G.C. and Bison, M., 1979. Sequential Extraction Procedure for the Speciation of Particulate Metals. *Analytical chemistry*, 51(7): 844-851.