



Environmental geochemistry of potentially toxic elements in tailing of the Ahangaran Pb-Zn mine, Hamadan province

Mahrokh Ghanbari Mohazzab ¹, Giti Forghani Tehrani ^{2*} , Afshin Qishlaqi ³

¹ Msc Student, Department of Environmental Geology and Hydrology, Faculty of Earth Sciences, Shahrood University of Technology, Shahrood, Iran

² Associate Professor, Department of Environmental Geology and Hydrology, Faculty of Earth Sciences, Shahrood University of Technology, Shahrood, Iran

³ Assistant Professor, Department of Environmental Geology and Hydrology, Faculty of Earth Sciences, Shahrood University of Technology, Shahrood, Iran

ARTICLE INFO

Article History

Received: 05 November 2023

Revised: 13 February 2024

Accepted: 17 February 2024

Keywords

Pollution

Tailing

Ahangaran Mine

Sanandaj-Sirjan Zone

*Corresponding author

Giti Forghani Tehrani

✉ forghani@shahroodut.ac.ir

ABSTRACT

The present study aims to investigate the environmental geochemistry of potentially toxic elements (PTEs) in tailing samples of the Ahangaran Pb-Zn mine, located 95 km southeast of Hamadan. For this purpose, physico-chemical properties of 14 tailing samples, mineralogy and the concentration of PTEs were studied. The values of pH, carbonate content, and cation exchange capacity (CEC) ranged between 7.7-9.4, 50.5-64.5 %, and 27.3-35.1 meq/100g, respectively. The main clay mineral detected in the studied samples was montmorillonite; quartz and siderite were the most frequent mineral phases in the samples. The tailing samples, based on the total concentration of potentially toxic elements and the calculation of environmental indices, were enriched in Pb, Zn, Cd, As and Ag, and were of high ecological risk. Human Health Risk Assessment (HHRA) revealed that the hazard quotient of PTEs was much higher for children than adults. The highest values of non-carcinogenic risks via ingestion, dermal contact and inhalation were obtained for As, Mn, and Cd, respectively. The ingestion of As, Cd, and Cr for children, and the ingestion of Cd for adults are associated with probable carcinogenic risks. Based on the obtained results, disposed tailings around the Ahangaran mine can be considered a potential source to pollute the groundwater resources and agricultural soils. Therefore, appropriate environmental management of waste disposal as well as taking remediation actions deem necessary.

How to cite this article

Ghanbari Mohazzab, M., Forghani Tehrani, G. and Qishlaqi, A., 2024. Environmental geochemistry of potentially toxic elements in tailing of the Ahangaran Pb-Zn mine, Hamadan province. *Journal of Economic Geology*, 16(1): 25–49. (in Persian with English abstract) <https://doi.org/10.22067/ECONG.2024.85154.1094>



©2024 The author(s). This is an open access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution (CC BY 4.0), which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, as long as the original authors and source are cited. No permission is required from the authors or the publishers.

EXTENDED ABSTRACT

Introduction

During the last decades, extensive anthropogenic activities around the world enhanced the input of PTEs into different compartments of the environment. Mining, processing, and smelting of sulfidic ores are considered the most important source of PTEs in the environment. The waste materials produced during the ore processing (i.e. tailings) have been classified as threatening hazardous wastes that need specific environmental management and treatment (Banerjee et al., 2023).

Ahangaran mine located 95 km SE Hamadan is a large Pb-Zn producer wherein the ore mineral is processed by flotation, and the produced tailings are dumped in tailing ponds around the mine. The present study aims to investigate the concentration and environmental geochemistry of PTEs in mine tailings and to assess the human health risk imposed by PTEs through the standard method of USEPA (1989).

Materials and methods

Sampling, sample preparation and analyses

14 surface composite tailings samples were collected from the tailing ponds (0-30 cm) by a stainless steel trowel. The samples were dried at room temperature. pH, carbonate content, and cation exchange capacity (CEC) of the samples were determined in particles < 0.15 mm. To determine the total concentration of major and trace elements, 1gr of tailings passed through a 230 mesh sieve (63 μm) was digested by a mixture of hot concentrated acids (HF + HClO₄ + HCl + HNO₃) in the open system (Jeffery and Hutchinson, 1981). The concentrations of major and trace elements in the digested solutions were measured by an ICP-OES instrument.

pH was determined using the standard method of the USEPA test method (USEPA, 1998). The carbonate content was measured by titration method, and CEC was determined based on the USEPA standard method (USEPA, 1990). X-Ray Diffraction (XRD) method was used to investigate the mineralogy of the samples.

Results and discussion

The physico-chemical properties of tailing samples

pH of the tailing samples varies between 7.7 and 9.4.

The neutral to alkaline nature of the samples may enhance the bioavailability of metalloids such as As and Sb. The average amount of carbonate content in the samples is 55.9%, which is in accordance with the alkaline pH of the studied samples. Based on the Metson classification (Metson, 1956), the samples are classified as high CEC. XRD analysis of the samples shows that the predominant clay mineral in the studied samples is montmorillonite, which explains the high CEC values of the studied samples.

Concentrations of major and trace elements in tailing samples

The average concentration of elements (mg/kg) in the studied samples decreases in the following order: Fe > Mn > Pb > Al > Zn > Cu > Sb > Ni > Th > As > Co > V > Cr > Cd > Ag > Sc

The average concentrations of PTEs in the tailings samples are much higher than their respective values in the mean crust composition; therefore, the tailings of the Ahangaran mine may enhance the concentration of PTEs in soils, cultivated crops, and groundwater of the adjacent area. In order to assess the level of contamination, the geoaccumulation index (I_{geo}) was calculated as follows:

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

where C_n and B_n are the target element's concentration in the study sample and the reference material (mean crust composition), respectively. According to the classification of the geoaccumulation index, the studied samples are very highly polluted in Pb, Sb and Ag.

The enrichment factor (EF) is calculated using the normalized ratio of target element (x) in the study sample to the respective value in the reference (background) material:

$$EF = \frac{\left(\frac{x}{RE}\right)_{sample}}{\left(\frac{x}{RE}\right)_{background}}$$

RE refers to the concentration of a normalizing element (Sc). The mean crust composition was considered the background sample. On the basis of the obtained results, the studied samples are characterized as extremely high enriched in Pb, Sb, Ag, Mn, Zn, Cd, As, very high enriched in Th and Cu, significantly enriched in Fe, Co, Mo, and moderately enriched in Ni, Cr, and V.

Håkanson (1980) defined the Potential Ecological Risk Index (PERI) as follows:

$$PERI = \sum_{i=1}^n Ei = \sum_{i=1}^n Ti \times Ci$$

where E_i and T_i are the ecological risk index and biological toxicity factor, respectively. The obtained PERI values of all tailing samples are much higher than 600; thus the ecological risk imposed by tailings is very high and suitable measures should be taken to reduce the pollution level in the study area.

To assess the human health risk imposed by high levels of PTEs in the tailing samples, the average daily dose (ADD, mg/kg/day) of each element through ingestion, inhalation, and dermal contact routes as was calculated:

$$ADD_{ing} = \frac{c \times R_{ing} \times CF \times EF \times ED}{BW \times AT}$$

$$ADD_{derm} = \frac{c \times SA \times CF \times SL \times ABS \times EF \times ED}{BW \times AT}$$

$$ADD_{inh} = \frac{C \times R_{inh} \times EF \times ED}{PEF \times BW \times AT}$$

The Hazard Quotient (HQ) of each pathway was obtained to assess the non-carcinogenic risk of each target element (USEPA, 1989):

$$HQ = \frac{ADD}{RfD}$$

Where RfD_i is the reference dose (mg/kg/day). While $HQ \leq 1$ indicates that there is no non-carcinogenic risk, $HQ > 1$ shows that non-carcinogenic risks are probable through a certain exposure route. Hazard index (HI) is also an indicator of probable non-carcinogenic health risks:

$$HI = \sum_{i=1}^n HQ_i$$

n refers to the number of the studied elements. If the value of HI is ≤ 1 , there is no adverse health effects. $HI > 1$ indicates likely adverse health effects. Human health risk assessment shows that the HQ values of target elements is higher in children than in adults. The highest non-carcinogenic risk for digestion, inhalation and dermal contact is related to As, Mn, and Cd, respectively. The ingestion of As, Cd, and Cr for children and ingestion of Cd for adults is associated with probable carcinogenic risks.

Conclusion

Based on the total concentration of PTEs in the samples and the values of geochemical indices, the studied tailings are highly polluted with Pb, Sb, Mn, Zn, Cu, As, Cd, and Ag. Human health risk assessment shows that ingestion is the most important route for element's exposure, and children are at higher risks. The highest values of non-carcinogenic risks through ingestion, inhalation and dermal contact pathways were obtained for As, Mn, and Cd, respectively. The ingestion of As, Cd, and Cr for children, and the ingestion of Cd for adults are associated with probable carcinogenic risks.

Acknowledgment

The authors gratefully acknowledge the financial support of the Research Office of the Shahrood University of Technology.



زمین‌شیمی زیست‌محیطی عناصر بالقوه سمی در باطله‌های فراوری معدن سرب و روی آهنگران، استان همدان

ماهرخ قنبری مهدب^۱، گیتی فرقانی تهرانی^{۲*}، افشین قشلاقی^۳

^۱ دانشجوی کارشناسی ارشد، گروه زمین‌شناسی زیست‌محیطی و آب‌شناسی، دانشکده علوم زمین، دانشگاه صنعتی شاهرود، شاهرود، ایران
^۲ دانشیار، گروه زمین‌شناسی زیست‌محیطی و آب‌شناسی، دانشکده علوم زمین، دانشگاه صنعتی شاهرود، شاهرود، ایران
^۳ استادیار، گروه زمین‌شناسی زیست‌محیطی و آب‌شناسی، دانشکده علوم زمین، دانشگاه صنعتی شاهرود، شاهرود، ایران

چکیده	اطلاعات مقاله
هدف از این پژوهش، بررسی زمین‌شیمی زیست‌محیطی عناصر بالقوه سمی در باطله‌های فراوری معدن سرب و روی آهنگران، واقع در ۹۵ کیلومتری جنوب شرق همدان است. به این منظور، مؤلفه‌های فیزیکی-شیمیایی، فازهای کانیایی و غلظت عناصر بالقوه سمی در ۱۴ نمونه بررسی شد. pH نمونه‌های باطله در محدوده بین ۷/۷ تا ۹/۴، کربنات بین ۵۰/۵ تا ۶۴/۵ درصد و ظرفیت تبادل کاتیونی بین ۲۷/۳ تا ۳۵/۱ میلی‌اکی‌والان بر ۱۰۰ گرم متغیر است. کانی رسی غالب در نمونه‌های باطله مونتموریلونیت، و کانی‌های کوارتز و سیدریت فراوان‌ترین فازهای کانیایی هستند. بر اساس داده‌های غلظت کل عناصر بالقوه سمی و محاسبه ضرایب زیست‌محیطی، نمونه‌های باطله نسبت به عناصر سرب، آنتیموان، روی، کادمیم، آرسنیک، منگنز و نقره غنی‌شدگی نشان می‌دهند و دارای خطر بوم‌شناختی بسیار زیادی هستند. ارزیابی خطر سلامت برای جمعیت‌های انسانی پیرامون معدن نشان می‌دهد که مقدار ضریب خطر عناصر مختلف در کودکان بیشتر از بزرگسالان است. بیشترین خطر غیرسرطان‌زایی برای مسیر بلع، استنشاق، و تماس پوستی به ترتیب مربوط به عناصر آرسنیک، منگنز و کادمیم است. بلع عناصر آرسنیک، کادمیم و کروم برای کودکان و بلع کادمیم برای بزرگسالان با خطر سرطان‌زایی همراه است. بر اساس نتایج به دست آمده، باطله‌های فراوری معدن آهنگران پتانسیل آلوده کردن منابع آب زیرزمینی و خاک کشاورزی پیرامون معدن را داشته و بنابراین اعمال تمهیدات زیست‌محیطی مناسب برای دفع مناسب باطله‌ها یا پاک‌سازی آنها ضروری است.	تاریخ دریافت: ۱۴۰۲/۰۸/۱۴ تاریخ بازنگری: ۱۴۰۲/۱۱/۲۴ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۲/۱۱/۲۸
	واژه‌های کلیدی آلودگی باطله معدن آهنگران زون سندج- سیرجان
	نویسنده مسئول گیتی فرقانی تهرانی forghani@shahroodut.ac.ir ✉

استناد به این مقاله

قنبری مهدب، ماهرخ؛ فرقانی تهرانی، گیتی و قشلاقی، افشین، ۱۴۰۳. زمین‌شیمی زیست‌محیطی عناصر بالقوه سمی در باطله‌های فراوری معدن سرب و روی آهنگران، استان همدان. زمین‌شناسی اقتصادی، ۱۶(۱): ۲۵-۴۹. <https://doi.org/10.22067/ECONG.2024.85154.1094>

مقدمه

عناصر بالقوه سمی گروهی از فلزها (به استثنای فلزهای قلیایی و فلزهای قلیایی خاکی) و شبه فلزها با چگالی بین ۳/۵ تا ۷ گرم بر سانتی متر مکعب، وزن اتمی ۲۳ تا ۴۰ و عدد اتمی ۲۰ تا ۹۲ هستند. این عناصر بخش طبیعی از پوسته زمین هستند و از دیدگاه بیولوژیکی می توان آنها را به دو گروه تقسیم کرد: گروه اول شامل ریز مغذی های مورد نیاز و ضروری برای عملکرد فیزیولوژیکی سلول ها در جانداران (مانند آهن، کروم ۳ ظرفیتی، کبالت، مس، منگنز، مولیبدن و روی) است و گروه دیگر شامل عناصری است که باعث ایجاد اثرهای منفی بر روی سلامتی موجودات زنده و محیط زیست می شوند (مانند جیوه، کادمیم، سرب، کروم ۶ ظرفیتی و آرسنیک) (Zhang et al., 2022). عناصر بالقوه سمی از جمله آلاینده های مهم زیست محیطی هستند؛ زیرا حتی دریافت غلظت های کم آنها توسط موجودات زنده به بروز اثرهای فیزیولوژیکی منفی منجر می شود. همچنین این عناصر توسط فرایندهای فیزیکی یا شیمیایی قابلیت تخریب، حذف یا تبدیل به اجزای با سمیت کمتر را ندارند و به تدریج در زنجیره غذایی تجمع یافته و باعث تهدید جدی سلامت انسان می شوند. تمرکز عناصر بالقوه سمی در بخش های مختلف محیط زیست تحت تأثیر عوامل طبیعی (همچون ترکیب سنگ مادر و فعالیت آتشفشانی) و عوامل انسان زاد (شامل فعالیت های کشاورزی، شهرنشینی، صنعتی و فعالیت معدن کاری) قرار می گیرد (Woitke et al., 2003). فعالیت های معدن کاری، به ویژه معدن کاری و فرآوری کانسنگ های فلزهای پایه، از مهم ترین منابع ورود عناصر بالقوه سمی به محیط زیست بوده و باعث آلودگی بخش های مختلف محیط زیست (شامل منابع آب، خاک، هوا و پوشش گیاهی) می شوند. در این میان، باطله های حاصل از فرآوری کانسنگ های سرب و روی از خطرناک ترین پسماندهای معدنی هستند (Lottermoser, 2010). در سراسر جهان، هزاران سد باطله فرآوری وجود دارد که در مجموع میلیاردها تن باطله را در خود جای داده اند (Ruppen et al., 2023). طی دهه های اخیر،

پیشرفت فناوری های فرآوری باعث توسعه فعالیت های معدنی و افزایش حجم باطله های فرآوری شده است. بررسی های مختلفی که در سراسر جهان انجام شده است و نتایج نشان می دهد که باطله های حاصل از فرآوری باعث آلودگی آب، خاک، هوا و محصولات زراعی در محیط های پیرامون معدنی شده اند (Rafiei et al., 2010; Forghani et al., 2015; Mehrabi et al., 2015; Shamsipoor, 2018; Davoodifard et al., 2019; Galjak et al., 2020; Ghosh et al., 2023). اثرهای منفی باطله های حاصل از فرآوری بر بخش های مختلف محیط زیست، حتی پس از توقف فعالیت معدن کاری ادامه داشته و در بعضی موارد غیرقابل جبران است (Munanku et al., 2023). ویژگی های فیزیکی و شیمیایی باطله های حاصل از فرآوری کانسنگ به کانی شناسی و زمین شیمی کانسنگ، ترکیب سنگ میزبان و نوع عملیات فرآوری بستگی دارد (Azizi et al., 2023). در معادن سرب و روی با سنگ میزبان کربناته که ماده معدنی به روش روباز یا زیرزمینی استخراج و با روش شناورسازی فرآوری می شود، حجم زیادی باطله تولید می شود که دورریزی و دفع آنها با مشکل های زیست محیطی متعددی همراه است (Ye et al., 2002). برای مثال، شکست سدهای باطله، نفوذ مواد سمی به آب های سطحی و زیرزمینی و فرسایش بادی توده های باطله از اصلی ترین مشکلات زیست محیطی سدهای باطله به شمار می رود که بر روی بهداشت و سلامت جامعه، کیفیت خاک و محصولات زراعی اثرهای نامطلوبی برجای خواهد گذاشت (Buch et al., 2021). دیپوی باطله های فرآوری در نزدیکی زمین های کشاورزی باعث افزایش غلظت زیست فراهم عناصر بالقوه سمی در خاک می شود که در نهایت به تجمع این آلاینده ها در زنجیره غذایی و تهدید سلامت جوامع انسانی منجر خواهد شد (Banerjee et al., 2023).

معدن آهنگران یکی از بزرگ ترین معادن سرب و روی ایران است که در ۹۵ کیلومتری جنوب شرق شهرستان همدان واقع شده است. فعالیت این معدن از سال ۱۳۳۸ آغاز شده است. در سال ۱۳۵۱، کارخانه فلو تاسیون در محدوده معدن احداث شد که در آن، ابتدا

انسانی این عناصر برای ساکنان پیرامون معدن با استفاده از راهکار استاندارد آژانس حفاظت محیط زیست ایالات متحده آمریکا (USEPA, 1989) است.

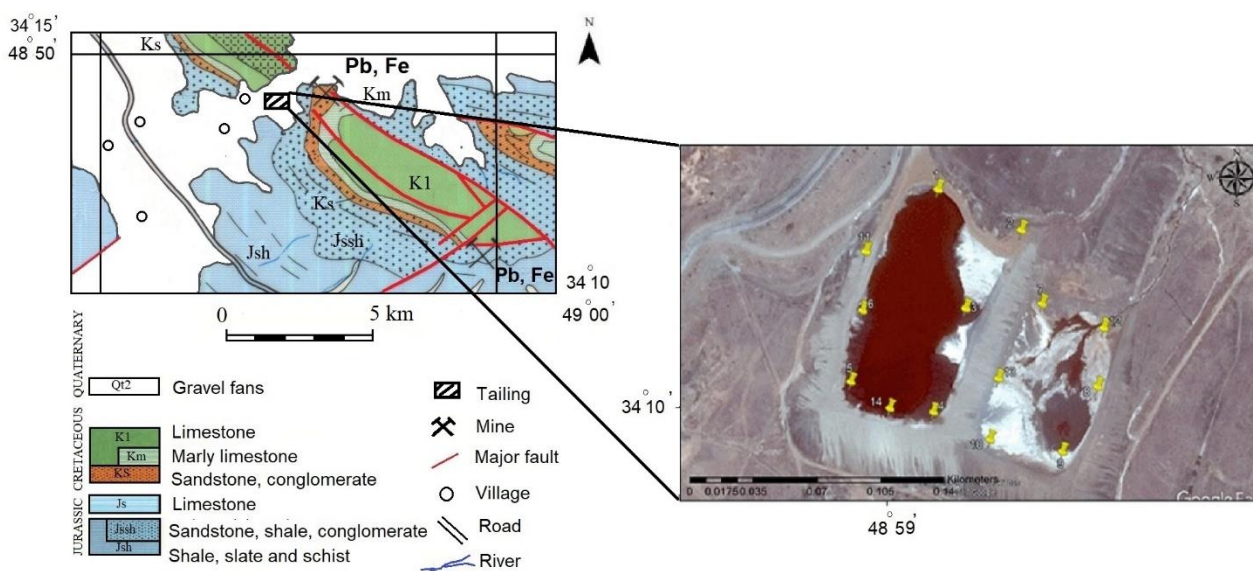
آب و هوا و زمین‌شناسی منطقه

منطقه آهنگران ناحیه‌ای کوهستانی بوده که دارای زمستان‌های سرد، همراه با بارش سنگین برف و تابستان معتدل است. بر اساس آمار اداره کل هواشناسی همدان، متوسط درجه حرارت کمینه و بیشینه بلندمدت به ترتیب ۶/۳ و ۲۰/۷ درجه سانتی‌گراد، متوسط درجه حرارت سالانه بلندمدت ۱۳/۵ درجه سانتی‌گراد، متوسط بارش سالانه بلندمدت ۳۳۲/۳ میلی‌متر و متوسط رطوبت و تبخیر سالانه بلندمدت به ترتیب ۴۵ درصد و ۲۰۱۰ میلی‌متر است (Koliwand et al., 2021). بادهای غالب در محدوده مورد بررسی، شامل بادهای جنوب‌شرقی، شرقی و جنوبی هستند. بیشینه و میانگین سرعت باد در منطقه به ترتیب ۱۶ و ۴ متر بر ثانیه است. منطقه آهنگران از لحاظ تقسیم‌بندی زون‌های زمین‌شناسی ایران، در زون سهندج- سیرجان قرار می‌گیرد. زون سهندج- سیرجان فعال‌ترین زون ساختمانی از نظر فعالیت ماگمایی و دگرگونی در ایران است و از پهنه‌های ساختاری بسیار مهم ایران زمین بوده که ویژگی‌های خاصی (از لحاظ زمین‌شناسی، چینه‌شناسی، زمین‌ساخت، دگرگونی، زمین‌ریخت‌شناسی) بر آن حکم فرمات. همچنین این زون از دید زمین‌شناسی اقتصادی به ویژه از نظر وجود کانسارهای فلزی مانند سرب، روی، طلا، نقره و مس از غنی‌ترین پهنه‌های ساختاری ایران به شمار می‌آید. شکل ۱ نقشه زمین‌شناسی محدوده معدن آهنگران را نشان می‌دهد. واحدهای رخنمون‌یافته در پیرامون معدن آهنگران شامل سنگ‌های تریاس بالایی- ژوراسیک است که تحت تأثیر دگرگونی ناحیه‌ای درجه پایین قرار گرفته‌اند. واحد تریاس بالایی- ژوراسیک توسط رسوبات کرتاسه زیرین با دگرشیمی فرسایشی پوشیده شده است. رسوبات کرتاسه زیرین شامل پنج واحد است که عبارتند از:

خردایش کانسنگ با استفاده از سنگ‌شکن فکی انجام می‌شود و سپس ماده معدنی توسط سنگ‌شکن مخروطی خرد شده و وارد آسیای گلوله‌ای می‌شود. ماده پودر شده وارد هیدروسیکلون می‌شود و پس از طبقه‌بندی، سرریز هیدروسیکلون وارد مرحله شناورسازی می‌شود. مرحله فلوتاسیون شامل سلول‌های رافر ۱ و ۲ و سلول‌های کلینز ۱ و ۲ است. مواد شیمیایی مورد مصرف در مدار فلوتاسیون کارخانه آهنگران شامل آهک به عنوان تنظیم‌کننده pH، سولفور سدیم به عنوان فعال‌کننده سروزیت، اتیل‌اکزانوات پتاسیم به عنوان کلکتور کانی سرب و روغن کاج به عنوان کف‌ساز است. در نهایت کنسانتره کربنات سرب با ۵۵ درصد سرب و کنسانتره کربنات روی با حدود ۴۰ درصد روی تولید می‌شود (Dehghani et al., 2014). از زمان فعالیت کارخانه فرآوری معدن آهنگران تا کنون، حدود ۱ میلیون تن باطله فرآوری تولید شده است که در چند سد باطله اطراف معدن انباشته شده است. سدهای باطله معدن آهنگران به شکل دره‌های چندگانه و با خاک‌ریزهای شنی و خاکی هستند. منطقه پیرامون کارخانه آهنگران، موسوم به لشکردر، از مناطق حفاظت شده محیط زیست است. نزدیک‌ترین مرکز جمعیتی به معدن، روستای زنگنه (در ۲ کیلومتری معدن) است. تا کنون بررسی‌هایی در رابطه با ارزیابی آلودگی آب‌های زیرزمینی و خاک پیرامون معدن آهنگران به عناصر بالقوه سمی انجام شده است (Rafiei et al., 2010; Mehrabi et al., 2015)، با این وجود، تا کنون بررسی زمین‌شیمیایی جامعی بر روی منبع اصلی آلودگی در منطقه (باطله‌های فرآوری) انجام نشده است. با توجه به اثرهای منفی باطله‌های حاصل از فرآوری بر کیفیت محیط زیست و احتمال بروز اثرهای منفی بر سلامت ساکنان پیرامون معدن و همچنین نزدیکی نسبی سدهای باطله به مراکز جمعیتی و زمین‌های کشاورزی، بررسی پتانسیل آلاینده‌های باطله‌های معدنی دورریزی شده در منطقه اهمیت زیادی دارد. هدف از انجام این پژوهش، بررسی غلظت و زمین‌شیمی زیست‌محیطی عناصر بالقوه سمی در باطله‌های فرآوری معدن، بررسی کانی‌شناسی باطله‌ها و ارزیابی خطر سلامتی

نیست. سنگ معدن کانسار آهنگران حاوی کانی‌های هماتیت، لیمونیت، گالن و سیدریت است و سنگ میزبان این ذخیره، آهکی، کوارتزی و ماسه‌سنگی است. ذخیره معدن آهنگران شامل ۱ میلیون تن کانسنگ آهن و ۲۴۵۸۰۰ تن کانسنگ سرب و روی است. عیار آهن ۳۵ درصد، سرب ۶ تا ۱۳ درصد، روی ۲۵ تا ۳۵ درصد و نقره ۲۰۰ گرم در تن است. سالانه حدود ۴۰۰۰۰ تن سنگ آهن به روش روباز و پلکانی و ۲۰۰۰ تن سنگ سرب و روی توسط تونل‌های زیرزمینی استخراج می‌شود (Statistical Centre of Iran, 2016).

(۱) کنگلومرا، ماسه‌سنگ و دولومیت ماسه‌ای با میان لایه‌های شیل، (۲) واحد آهک پلیتی، (۳) واحد آهک توده‌ای، (۴) پادگانه‌های آبرفتی و واریزه‌های سخت نشده، و (۵) واحد دایک آندزیتی. از نظر کانه‌زایی، واحد کنگلومرا، ماسه‌سنگ و دولومیت ماسه‌ای مهم‌ترین واحد سنگ چینه‌شناسی در معدن آهنگران است. این واحد حاوی یک لایه سولفید توده‌ای است که شامل کانی‌های پیریت، کالکوپیریت و گالن است که به شدت تحت تأثیر فرایند اکسایش قرار گرفته است. واحد دایک آندزیتی واحدهای کرتاسه را قطع کرده است و مرتبط با کانی‌سازی



شکل ۱. نقشه زمین‌شناسی معدن آهنگران و موقعیت ایستگاه‌های نمونه‌برداری

Fig. 1. The geological map of the Ahangaran Mine and the location of sampling sites

سمی در باطله‌های فراوری، با بررسی ویژگی‌های کانی‌شناسی و زمین‌شیمیایی نمونه‌های سطحی امکان‌پذیر است (Azizi et al., 2023). پس از برداشت هر نمونه و ثبت موقعیت آن توسط دستگاه GPS، نمونه‌ها در کیسه‌های نایلونی ریخته‌شده و بلافاصله به آزمایشگاه منتقل و در دمای اتاق خشک شدند. سپس بخشی از هر نمونه از الک ۲ میلی‌متری عبور داده شد و برای تعیین بافت استفاده شد. برای تعیین pH، درصد کربنات، و ظرفیت تبادل

روش مطالعه

نمونه‌برداری، آماده‌سازی، و تجزیه شیمیایی نمونه‌ها

پس از انجام بررسی‌های میدانی و با توجه به امکان نمونه‌برداری از بخش‌های خشک سدهای باطله، ۱۴ نمونه باطله فراوری از سطح سدهای باطله (۰ تا ۳۰ سانتی‌متری)، توسط بیلچه فولادی ضدزنگ برداشت شد (شکل ۱). علت برداشت نمونه از سطح سدهای باطله این است که ارزیابی خطر سلامتی ناشی از حضور عناصر بالقوه

نتایج و بحث

بررسی مؤلفه‌های فیزیکی-شیمیایی نمونه‌ها

غلظت و تحرک آلاینده‌ها با ویژگی‌های فیزیکی-شیمیایی نمونه به ویژه pH، درصد کربنات کلسیم، بافت و ظرفیت تبادل کاتیونی ارتباطی تنگاتنگ دارد (Fytianos et al., 2001). تغییر این ویژگی‌ها باعث تغییر در غلظت کل فلزها نخواهد شد؛ اما تأثیر زیادی در میزان زیست‌فراهمی آنها دارد (Ge et al., 2000; Zhang et al., 2008; Akkajit and Tongcumpou, 2010). به طور کلی، در pH‌های اسیدی، انتقال و تحرک گونه‌های کاتیونی بیشتر است؛ در حالی که بیشتر کاتیون‌ها در pH‌های قلیایی تحرک پذیری کمتری دارند. از سوی دیگر، تحرک بیشتر شبه‌فلزها به دلیل حضور به شکل گونه‌های آنیونی در pH‌های قلیایی افزایش می‌یابد (Han et al., 2020). بر اساس نتایج به دست آمده (جدول ۱)، pH نمونه‌های باطله فراوری در محدوده بین ۷/۷ تا ۹/۴ تغییر می‌کند. طبق استاندارد انجمن علوم خاک آمریکا نمونه‌های باطله مورد بررسی از نظر pH در رده کمی قلیایی تا به شدت قلیایی قرار می‌گیرند که این مشاهده با توجه به نوع کانسنگ (کربناتی بودن توالی‌های سنگی منطقه) و به کار بردن مواد قلیایی مانند کربنات سدیم و هیدروکسید سدیم طی فرایند فراوری کانسنگ به روش شناورسازی قابل توجه است. قلیایی بودن نمونه‌ها باعث افزایش تحرک شبه‌فلزهایی مانند آرسنیک و آنتیموان می‌شود (Han et al., 2020) و احتمال آلودگی منابع آب زیرزمینی به این عناصر را افزایش می‌دهد. بر اساس نتایج به دست آمده، میانگین مقدار کربنات کلسیم در نمونه‌ها ۵۵/۹ درصد است که با pH قلیایی نمونه‌های مورد بررسی سازگار است. درصد بالای کربنات نمونه‌ها، ممکن است باعث افزایش تحرک عناصر بالقوه سمی شود؛ چرا که همراهی فلزها با کربنات‌ها، به دلیل انحلال فازهای کربناتی در محیط‌های اندکی اسیدی، میزان تحرک آنها را به شدت افزایش می‌دهد (Tessier et al., 1979; Li et al., 2022). ظرفیت تبادل کاتیونی یکی از مهم‌ترین ویژگی‌های شیمیایی است که می‌تواند توانایی نمونه

کاتیونی، بخش عبور کرده از الک ۰/۱۵ میلی‌متری استفاده شد. برای تعیین غلظت کل عناصر اصلی و جزئی، مقدار یک گرم باطله عبور کرده از الک ۲۳۰ مش (۶۳ میکرون) توسط اسیدهای قوی و خالص (HF+HClO₄+HCl+HNO₃)، در سامانه باز هضم شد (Jeffery and Hutchinson, 1981). غلظت عناصر اصلی و جزئی در محلول‌های حاصل از هضم نمونه‌ها توسط دستگاه ICP-OES آزمایشگاه زرآما اندازه‌گیری شد. حد آشکارسازی دستگاه برای عناصر آهن و آلومینیم ۱۰۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم، برای عنصر گوگرد ۵۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم، برای عنصر منگنز ۵ میلی‌گرم بر کیلوگرم، برای عناصر کبالت، کروم، مس و نئادیم و روی ۱ میلی‌گرم بر کیلوگرم، برای عناصر آرسنیک، مولیبدن، آنتیموان، اسکاندیم و توریم ۰/۵ میلی‌گرم بر کیلوگرم و برای عناصر نقره و کادمیم ۰/۱ میلی‌گرم بر کیلوگرم است. برای ارزیابی درستی نتایج تجزیه‌ای، همراه با هر دسته ۵ تایی نمونه، یک نمونه تهی و یک نمونه با غلظت افزوده شده، آنالیز شد و همچنین غلظت عناصر در نمونه‌های مرجع استاندارد (SPEX series, SPEX CertiPrep, Metuchen, NJ, CLAS2-2Y, CLCA2-2Y, CLPB2-2Y, CLZN2-2Y) اندازه‌گیری شد. دقت آنالیزها با سه بار اندازه‌گیری هر عنصر در هر نمونه، نمونه تهی و نمونه استاندارد (SPEX series) بررسی شد. از یک نمونه تکراری نیز برای بررسی کردن کنترل کیفیت آنالیز استفاده شد. با توجه به مقادیر نزدیک یا کمتر از ۱۰ درصد شاخص‌های انحراف معیار نسبی و تفاوت درصد نسبی، داده‌ها از دقت کافی برخوردار هستند. pH نمونه‌ها با استفاده از روش استاندارد سازمان حفاظت محیط زیست آمریکا (Method 9045D) (USEPA 1998)، مقدار کربنات کلسیم باطله‌ها با استفاده از تیتراژ توسط HCl (Jaiswal, 2004)، ظرفیت تبادل کاتیونی نمونه‌ها از روش 9081A سازمان حفاظت محیط زیست ایالات متحده (USEPA, 1990) و بافت نمونه‌ها با استفاده از هیدرومتر تعیین شد. از دستگاه پراش پرتو ایکس مدل D8-Advance برای بررسی فازهای کانیایی نمونه‌ها استفاده شد.

خاک یا باطله را برای جذب و رهاسازی عناصر نشان دهد. ظرفیت تبادل کاتیونی عبارت است از بیشینه مقدار کاتیونی که وزن معینی از نمونه به دلیل دارا بودن بارهای منفی، قادر است در خود جذب یا نگهداری کند (Brady and Weil, 2008).

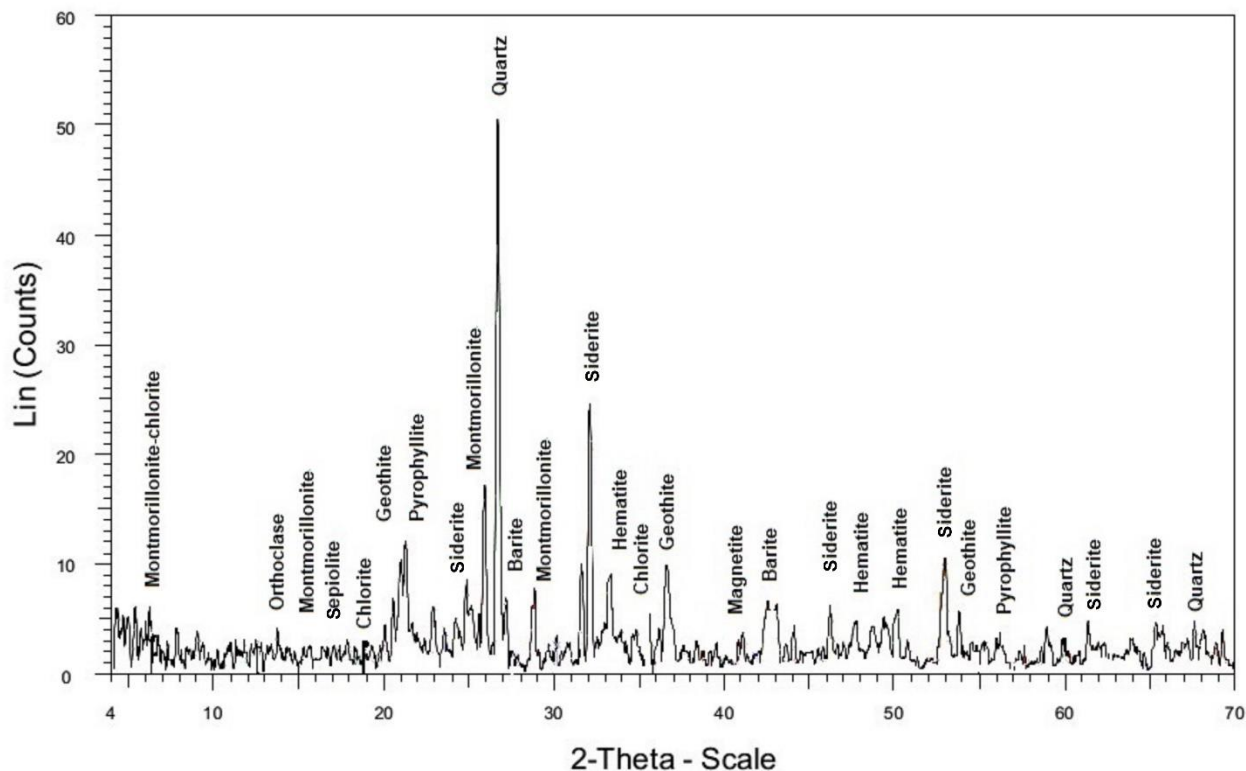
جدول ۱. مؤلفه‌های فیزیکوشیمیایی نمونه‌های باطله فرآوری معدن آهنگران

Table 1. Physico-chemical properties of tailing samples of the Ahangaran Mine

Sample no.	pH	Carbonate (%)	CEC (meq/100g)	Sand (%)	Silt (%)	Clay (%)	Texture
1	7.7	22.5	27.3	51.2	36.8	12.0	Sandy-loam
2	8.1	50.5	31.2	59.0	30.8	10.2	Sandy-loam
3	8.6	57.5	-	68	18.2	13.8	Sandy-loam
4	9.1	58.0	35.1	58	27.6	14.4	Sandy-loam
5	9.4	55.5	33.3	59.6	27.8	12.6	Sandy-loam
6	9.2	52.5	-	65.3	25.0	9.7	Sandy-loam
7	8.9	51.0	-	70.0	21.0	9.0	Sandy-loam
8	8.8	53.5	31.2	77.0	7.0	16.0	Sandy-loam
9	8.4	56.0	31.9	50.4	35.6	14.0	Sandy-loam
10	8.7	56.0	-	55.0	30.4	14.4	Sandy-loam
11	8.8	53.0	-	67.0	25.4	7.6	Sandy-loam
12	8.8	53.5	-	70.4	21.6	8.0	Sandy-loam
13	8.6	55.5	-	73.0	21.6	8.0	Sandy-loam
14	8.6	58.5	-	70.2	19.8	10.0	Sandy-loam

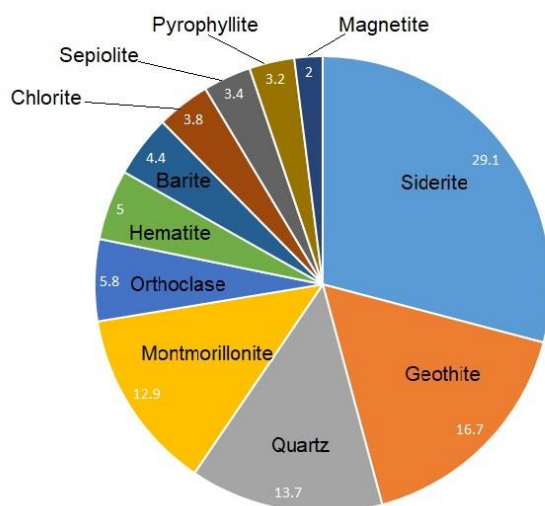
کاتیونی نمونه‌های انتخابی (جدول ۱)، باطله‌ها در رده ظرفیت تبادل کاتیونی زیاد قرار دارند. در بین کانی‌های رسی، کائولینیت کمترین میزان ظرفیت تبادل کاتیونی ($< 15 \text{ meq}/100\text{g}$) و مونتموریلونیت بیشترین میزان ظرفیت تبادل کاتیونی ($> 80 \text{ meq}/100\text{g}$) را دارا هستند (Deer et al., 2013). نتایج آنالیز XRD نمونه‌ها (شکل‌های ۲ و ۳) نشان می‌دهد که کانی رسی غالب در نمونه‌های مورد بررسی مونتموریلونیت است. این امر در کنار pH قلیایی نمونه‌ها، دلیل احتمالی افزایش ظرفیت تبادل کاتیونی نمونه‌هاست.

به طور کلی، با افزایش درصد رس، ماده آلی و pH، میزان بارهای منفی کلونیدهای خاک افزایش یافته و در نتیجه میزان ظرفیت تبادل کاتیونی خاک و قابلیت آن برای جذب عناصر بالقوه سمی افزایش می‌یابد (Mirkhani et al., 2005). متسون (Metson, 1956) مقدار ظرفیت تبادل کاتیونی را به شکل زیر رده‌بندی کرده است: کمتر از ۶: ظرفیت تبادل کاتیونی بسیار کم، ۶ تا ۱۲: ظرفیت تبادل کاتیونی کم، ۱۲ تا ۲۵: ظرفیت تبادل کاتیونی متوسط، ۲۵ تا ۴۰: ظرفیت تبادل کاتیونی زیاد و بیشتر از ۴۰: ظرفیت تبادل کاتیونی بسیار زیاد. بر اساس رده‌بندی متسون و با توجه به ظرفیت تبادل



شکل ۲. طیف XRD نمونه باطله فراوری معدن آهنگران

Fig. 2. XRD spectrum of a tailing sample of Ahangaran Mine

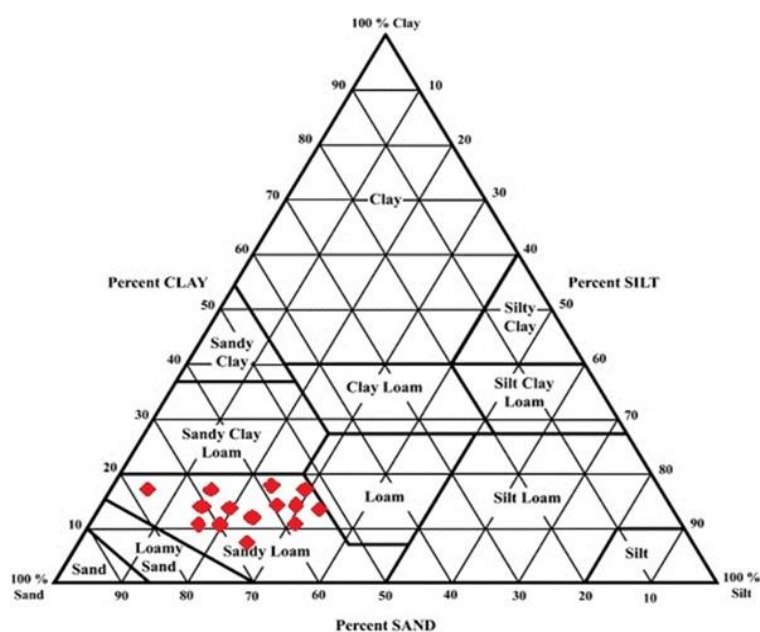


شکل ۳. ترکیب کمی کانی‌شناسی نمونه معرف باطله فراوری معدن آهنگران

Fig. 3. The quantitative mineralogical composition of a representative tailing sample of the Ahangaran Mine

توجه به زیاد بودن درصد ذرات دانه‌درشت در بیشتر نمونه‌ها، نمونه‌ها در رده میان بافت قرار دارند. در این نوع بافت، به دلیل کمتر بودن درصد رس، فلزها به راحتی وارد آب‌های بین بافتی و در نهایت وارد آب‌های زیرزمینی می‌شوند (He et al., 2000).

میزان رس موجود در نمونه‌ها، نشانه خوبی برای تشخیص آلودگی عناصر بالقوه سمی است. رس‌ها به دلیل دانه‌ریز بودن و داشتن سطح جذب بالا اغلب موجب انباشت و غنی‌شدگی عناصر بالقوه سمی در خاک یا باطله می‌شوند. با توجه به تعیین بافت نمونه‌ها به روش هیدرومتری و همچنین بر اساس طبقه‌بندی وزارت کشاورزی ایالات متحده، بافت نمونه‌ها، لومی-ماسه‌ای است (شکل ۴).



شکل ۴. بافت نمونه‌های باطله فراوری بر روی مثلث رده‌بندی بافت USDA
Fig. 4. The tailing samples texture on the USDA classification triangle

آنتیموان و روی نشان‌دهنده تأثیر احتمالی مؤلفه‌های فیزیکی-شیمیایی نمونه‌های باطله بر روی تمرکز عناصر یادشده است. مقایسه میانگین غلظت عناصر بالقوه سمی در نمونه‌های باطله معدن آهنگران با ترکیب میانگین پوسته‌ای (جدول ۲) نشان می‌دهد که متوسط غلظت عناصر نقره، آرسنیک، کادمیم، مس، آهن، منگنز، سرب، گوگرد، آنتیموان، توریم و روی در نمونه‌ها بیش از مقدار آنها در ترکیب میانگین پوسته است (شکل ۵).

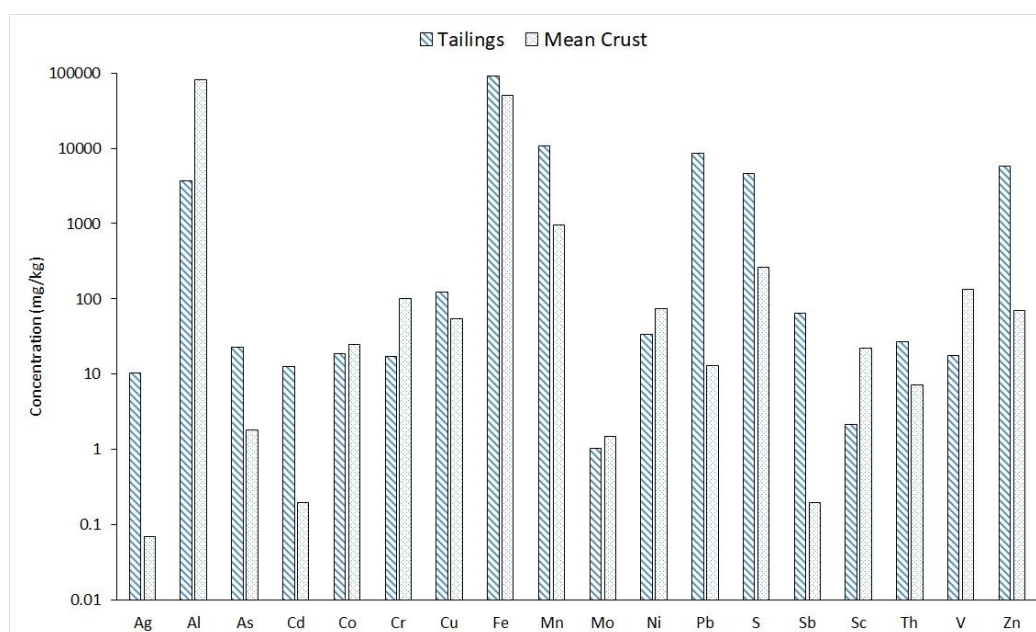
غلظت عناصر اصلی و جزئی در نمونه‌های باطله فراوری
در جدول ۲ آمار توصیفی غلظت عناصر اصلی و جزئی در نمونه‌های باطله فراوری مورد بررسی آورده شده است. بر اساس جدول ۲، ضریب تغییرات (نسبت انحراف معیار به میانگین) عناصر مورد بررسی به جز آهن، آلومینیم، منگنز، توریم، آنتیموان و روی، کمتر از ۱ است که نشان‌دهنده توزیع یکنواخت و عادی این عناصر در نمونه‌های بررسی شده است. ضریب تغییرات بیشتر از ۱ برای عناصر آهن، آلومینیم، منگنز، توریم،

جدول ۲. آمار توصیفی غلظت عناصر بالقوه سمی در نمونه‌های باطله فراوری معدن آهنگران در مقایسه با ترکیب میانگین پوسته* (مقادیر غلظت بر حسب mg/kg)

Table 2. Descriptive statistics of potentially toxic elements concentration in tailing samples of the Ahangaran Mine compared with the composition of the Mean Crust* (concentration values in mg/kg)

Element	Min.	Max.	Mean	Standard deviation	Variation coefficient	Kurtosis	Skewness	Mean Crust*
Ag	8.2	12.4	10.42	1.3	0.12	-0.99	-0.08	0.07
Al	2215	5642	3806.8	1060.2	2.18	-0.95	0.1	81300
As	14.5	40.5	22.9	8.5	0.37	-0.37	1	1.8
Cd	1.1	77.5	12.7	23.4	0.12	4.47	2.27	0.2
Co	6	28	18.7	6.2	0.32	0.33	-0.85	25
Cr	9	28	17.1	5.3	0.30	0.09	0.12	100
Cu	56	229	122.6	53.5	0.43	-0.06	0.81	55
Fe	100000	99003	26414.4	40703.9	1.54	-0.48	1.15	50000
Mn	1490	14072	10690.2	4041.2	2.61	-1.29	-1.4	950
Mo	0.6	2.2	1	0.5	0.47	0.58	1.19	1.5
Ni	14	47	33.6	8.7	0.25	1.81	-1.23	75
Pb	5530	12202	8687.6	1962.2	0.22	-0.43	0.34	13
S	1498	10272	4581.4	2708.5	0.59	-0.27	0.68	260
Sb	3.1	238.2	64.1	86.4	1.80	0.35	1.41	0.2
Sc	1.8	2.5	2.2	0.2	0.66	0.33	0.2	22
Th	7.6	52.7	26.6	18.0	3.28	-1.90	0.38	7.2
V	10	30	17.7	6.6	0.36	-1.10	0.23	135
Zn	0.3	28612	3666.2	7699	1.76	9.77	3.06	70

* Mason and Moore, 1982



شکل ۵. غلظت میانگین عناصر مورد بررسی در باطله‌های فراوری معدن آهنگران در مقایسه با ترکیب پوسته میانگین

Fig. 5. The concentration of studied elements in tailing samples of the Ahangaran Mine compared with the composition of the Mean Crust

معادله ۱:

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

که در آن C_n و B_n به ترتیب غلظت عنصر در نمونه مورد بررسی و نمونه مرجع است. ضریب ۱/۵، ضریب تغییرات ناشی از تغییرات سنگ‌شناختی است. در این پژوهش از ترکیب پوسته میانگین به عنوان نمونه مرجع استفاده شد. مولر ضریب زمین‌انباشت را به هفت رده تقسیم کرده است (جدول ۳). با توجه به رده‌بندی ضریب زمین‌انباشت، نمونه‌های مورد بررسی نسبت به آنتیموان، نقره و سرب دارای آلودگی بسیار شدید، نسبت به کادمیم و روی دارای آلودگی شدید، نسبت به آرسنیک و منگنز دارای آلودگی متوسط، نسبت به مس، آهن و توریم دارای آلودگی کم و نسبت به سایر عناصر غیرآلوده هستند.

با توجه به این نتایج می‌توان چنین استنباط کرد که باطله‌های فراوری معدن سرب و روی آهانگران به عناصر یادشده آلوده هستند و در نتیجه پتانسیل آلودگی منابع آب سطحی و زیرزمینی، خاک‌ها و محصولات زراعی اطراف معدن و همچنین بر جای گذاشتن اثر منفی بر سلامت ساکنان پیرامون معدن را دارند.

ارزیابی کمی آلودگی نمونه‌ها به عناصر بالقوه سمی با استفاده از شاخص‌های زیست‌محیطی

به منظور ارزیابی کمی شدت آلودگی نمونه‌های باطله معدن آهانگران، شاخص‌های زیست‌محیطی (ضریب زمین‌انباشت، ضریب غنی‌شدگی، و خطر بالقوه زیست‌محیطی) محاسبه شد. ضریب زمین‌انباشت نخستین بار توسط مولر (Müller, 1969) پیشنهاد شده است و با استفاده از معادله ۱ محاسبه می‌شود:

جدول ۳. شدت آلودگی نمونه‌های باطله فراوری معدن آهانگران بر اساس رده‌بندی ضریب زمین‌انباشت (Müller, 1969)

Table 3. The pollution intensity of the Ahangaran Mine tailings on the basis of the classification of geoaccumulation index (Müller, 1969)

I_{geo} Class	I_{geo} value	Pollution degree	Studied samples
0	≤ 1	Unpolluted	Al, Sc, V, Cr, Ni, Mo, Co
1	0-1	Unpolluted to moderately polluted	Fe, Cu, Th
2	1-2	Moderately polluted	-
3	2-3	Moderately to highly polluted	As, Mn
4	3-4	Highly polluted	Zn, Cd
5	4-5	Highly polluted to very highly polluted	-
6	> 5	Very highly polluted	Sb, Ag, Pb

این ضریب از نسبت غلظت عنصر بهنجارشده مورد نظر در نمونه مورد بررسی به غلظت بهنجارشده همان عنصر در ماده مرجع به

ضریب غنی‌شدگی نشان‌دهنده مقدار یک عنصر خاص افزون بر غلظت مورد انتظار آن از یک منشأ طبیعی (سنگ یا خاک) است.

معادله ۲:

$$\frac{\left(\frac{X}{RE}\right)_{\text{نمونه}}}{\left(\frac{X}{RE}\right)_{\text{پوسته}}}$$

RE غلظت عنصر بهنجارکننده و X غلظت عنصر مورد نظر است. ضرایب غنی‌شدگی نزدیک به ۱ نشان می‌دهد که منشأ عنصر، مربوط به پوسته است (Eby, 2004). غلظت‌های کمتر از ۱۰ نشان‌دهنده خاستگاه اغلب زمین‌زاد و غلظت‌های بیشتر از ۱۰ نشان‌دهنده منشأ انسان‌زاد و آلودگی است (Abraham and Parker, 2008). در جدول ۴، شدت آلودگی نمونه‌های مورد بررسی بر مبنای رده‌بندی عددی ضریب غنی‌شدگی آورده شده است.

دست می‌آید. منظور از غلظت بهنجار شده، غلظت عنصر مورد نظر تقسیم بر غلظت یک عنصر مرجع است که کمتر تحت تأثیر فعالیت‌های انسان قرار گرفته است. عناصر اسکاندیم، تیتانیم، آهن، آلومینیم و زیرکین معمولاً به عنوان عنصر مرجع در بهنجار کردن غلظت آلاینده‌های عنصری در نظر گرفته می‌شوند (Eby, 2004). در این پژوهش، برای محاسبه ضریب غنی‌شدگی از ترکیب میانگین پوسته به عنوان محیط مرجع و از عنصر اسکاندیم به دلیل ضریب تغییرات کمتر (CV=۰/۶۶) و غلظت یکنواخت آن نسبت به سایر عناصر در محیط (جدول ۲)، به عنوان عنصر بهنجارکننده استفاده شد (Ugwanga and Kgabi, 2020):

جدول ۴. مقادیر غنی‌شدگی نمونه‌های باطله فرآوری معدن آهنگران بر اساس رده بندی مقادیر ضریب غنی‌شدگی (Ugwanga and Kgabi, 2020)

Table 4. The enrichment values of Ahangaran mine tailings based on the classification of Enrichment Factor (Ugwanga and Kgabi, 2020)

EF Class	Enrichment degree	Studied samples
<1	Deficiency to minimal enrichment	Sc, Al
2-5	Moderate enrichment	Ni, Cr, V
5-20	Significant enrichment	Fe, Co, Mo
20-40	Very high enrichment	Th, Cu
>40	Extremely high enrichment	Pb, Sb, Ag, Mn, Zn, Cd, As

مناسب باطله‌های فرآوری را مورد تأکید قرار می‌دهد.

خطر بالقوه بوم‌شناختی با معادله ۳ محاسبه می‌شود (Håkanson, 1980):

معادله ۳:

$$RI = \sum_{i=1}^n Ei = \sum_{i=1}^n Ti \times Ci$$

در این رابطه، E_i شاخص خطر بوم‌شناختی برای یک آلاینده خاص، T_i عامل سمیت زیست‌شناختی برای یک آلاینده خاص ($Zn=1, Pb=5, Cu=5, Cd=30, As=10$) و C_i نسبت غلظت

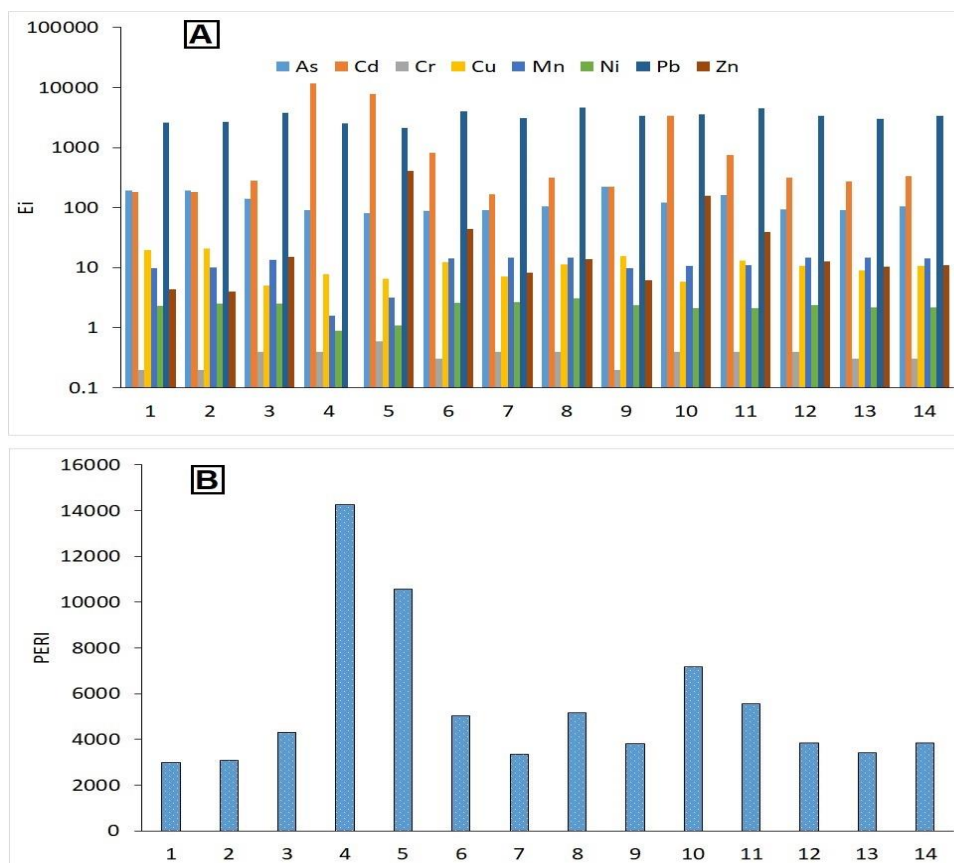
با توجه به داده‌های به دست آمده، نمونه‌های مورد بررسی نسبت به عناصر بالقوه سمی سرب، آنتیموان، نقره، منگنز، روی، کادمیم و آرسنیک دارای غنی‌شدگی بسیار شدید، نسبت به توریم و مس دارای غنی‌شدگی بسیار زیاد، نسبت به آهن، کبالت و مولیبدن دارای غنی‌شدگی قابل توجه و نسبت به نیکل، ولنادیم و کروم دارای غنی‌شدگی متوسط هستند. این نتایج، لزوم پاک‌سازی باطله‌های فرآوری و انجام تمهیدات زیست‌محیطی برای دپوی

عنصر در نمونه به مقدار زمینه است. در جدول ۵، رده بندی پیشنهاد شده توسط هاکنسون (Håkanson, 1980) برای شاخص خطر بالقوه بوم‌شناختی و در شکل ۶- A و B نتایج محاسبه شاخص خطر بوم‌شناختی عناصر و خطر بالقوه بوم‌شناختی نمونه‌های مورد بررسی ارائه شده است.

جدول ۵. رده بندی شاخص خطر بالقوه بوم‌شناختی (PERI)

Table 5. Classification of the Potential Ecological Risk Index (PERI)

RI	Risk classification
$150 < RI$	Low risk
$300 < RI \leq 150$	Moderate risk
$600 < RI \leq 300$	Considerable risk
$600 > RI$	Very high risk



شکل ۶. A: مقادیر شاخص خطر بوم‌شناختی (E_i) عناصر سرب، روی، مس، آرسنیک و کادمیم، و B: خطر بالقوه بوم‌شناختی (PERI) نمونه‌های باطله معدن آهنگران

Fig. 6. A The values of Ecological Risk Index (E_i) of Pb, Zn, Cu, As, Cd, and B the Potential Ecological Risk Index (PERI) values of the Ahangaran Mine tailings

کودکان و بزرگسالان به ترتیب ۶ و ۲۴)، BW متوسط وزن بدن (کیلوگرم، برای کودکان و بزرگسالان به ترتیب ۱۵ و ۵۵/۹)، AT زمان متوسط (روز، برای کودکان و بزرگسالان $ED \times 365$)، CF ضریب تبدیل (کیلوگرم بر میلی‌گرم، برای کودکان و بزرگسالان $10^{-6} \times 1$)، SA مساحت سطحی پوست در معرض غبار (سانتی‌متر مکعب، برای کودکان و بزرگسالان به ترتیب ۱۸۰۰ و ۵۰۰۰)، SL ضریب چسبندگی غبار به پوست (میلی‌گرم بر سانتی‌متر مکعب، برای کودکان و بزرگسالان ۱)، ABS ضریب جذب پوستی (برای کودکان و بزرگسالان ۰/۰۰۱)، R_{inh} نرخ استنشاق (متر مکعب بر روز، ۷/۶ و ۲۰ برای کودکان و بزرگسالان) و PEF عامل گسیل ذره (متر مکعب بر روز، برای کودکان و بزرگسالان $10^9 \times 1/36$) است. ضریب خطر هر عنصر از معادله ۶ که توسط سازمان حفاظت از محیط زیست امریکا (USEPA, 2000) ارائه شده است، به دست می‌آید و نشان‌دهنده خطر غیرسرطان‌زایی برای عنصر مورد نظر است:

معادله ۷:

$$HQ = \frac{ADD}{RfD}$$

RfD حداکثر دوز مجاز عنصر مدنظر برای جمعیت انسانی در معرض قرار گرفته است. مقادیر RfD برای عناصر مورد بررسی در جدول ۶ ارائه شده است. $HQ > 1$ نشان‌دهنده احتمال اثرهای منفی بر سلامت و $HQ < 1$ نشان‌دهنده عدم احتمال اثر منفی بر سلامت است. شاخص خطر از معادله ۸ به دست می‌آید و نشان‌دهنده خطر غیرسرطان‌زایی ناشی از مسیرهای بلع، تماس پوستی و استنشاق است (Zhang et al., 2021; Yan et al., 2021):

معادله ۸:

$$HI = \sum_{i=1}^n HQ$$

محاسبه ضریب خطر و همچنین شاخص خطر از طریق مسیرهای در معرض قرارگیری در گروه سنی کودکان و بزرگسالان (شکل ۷) نشان می‌دهد که مقادیر ضریب خطر در هر دو گروه سنی برای مسیرهای مختلف و برای عناصر مختلف (به جز نیکل که اهمیت

مقادیر شاخص خطر بالقوه بوم‌شناختی به دست آمده برای همه نمونه‌ها بسیار بیشتر از عدد ۶۰۰ است. بنابراین با توجه به رده‌بندی هاکنسون (Håkanson, 1980) باطله‌های فراوری معدن سرب و روی آهنگران دارای خطر بوم‌شناختی بسیار زیاد بوده و باید اقداماتی برای کاهش اثر منفی این مواد بر محیط زیست منطقه انجام شود.

ارزیابی خطر سلامتی

فرسایش بادی و آبی باطله‌های فراوری می‌تواند باعث آلودگی خاک، محصولات زراعی، هوا، آبهای سطحی و زیرزمینی شود. با توجه به واقع شدن روستاهای متعدد در پیرامون معدن به ویژه در پایین دست باد غالب (غرب و شمال منطقه)، ارزیابی خطر سلامتی قرارگیری در معرض ذرات باطله موجود در هوا یا خاک از طریق مسیرهای بلع، استنشاق و تماس پوستی ضروری است. برای بررسی میزان در معرض قرارگیری انسان به عناصر بالقوه سمی از مسیرهای بلع، استنشاق و تماس پوستی، متوسط دوز دریافتی روزانه هر عنصر بر حسب میلی‌گرم بر کیلوگرم بر روز از طریق معادله‌های ۴، ۵ و ۶ محاسبه شد (USEPA, 1989; Yan et al., 2022):

معادله ۴:

$$ADD_{ing} = \frac{C \times R_{ing} \times CF \times EF \times ED}{BW \times AT}$$

معادله ۵:

$$ADD_{inh} = \frac{C \times R_{inh} \times EF \times ED}{PEF \times BW \times AT}$$

معادله ۶:

$$ADD_{derm} = \frac{C \times SA \times CF \times SL \times ABS \times EF \times ED}{BW \times AT}$$

در این روابط، ADD_{ing} ، ADD_{derm} و ADD_{inh} به ترتیب مقدار در معرض قرارگیری روزانه از طریق بلع، تماس پوستی و استنشاق (میلی‌گرم بر کیلوگرم بر روز) است. C غلظت عنصر در نمونه (میلی‌گرم بر کیلوگرم)، R_{ing} نرخ بلع (میلی‌گرم بر کیلوگرم، برای کودکان و بزرگسالان به ترتیب ۲۰۰ و ۱۰۰)، EF فراوانی در معرض قرارگیری (روز بر سال، برای کودکان و بزرگسالان به ترتیب ۶ و ۲۴)، ED طول دوره در معرض قرارگیری (سال، برای

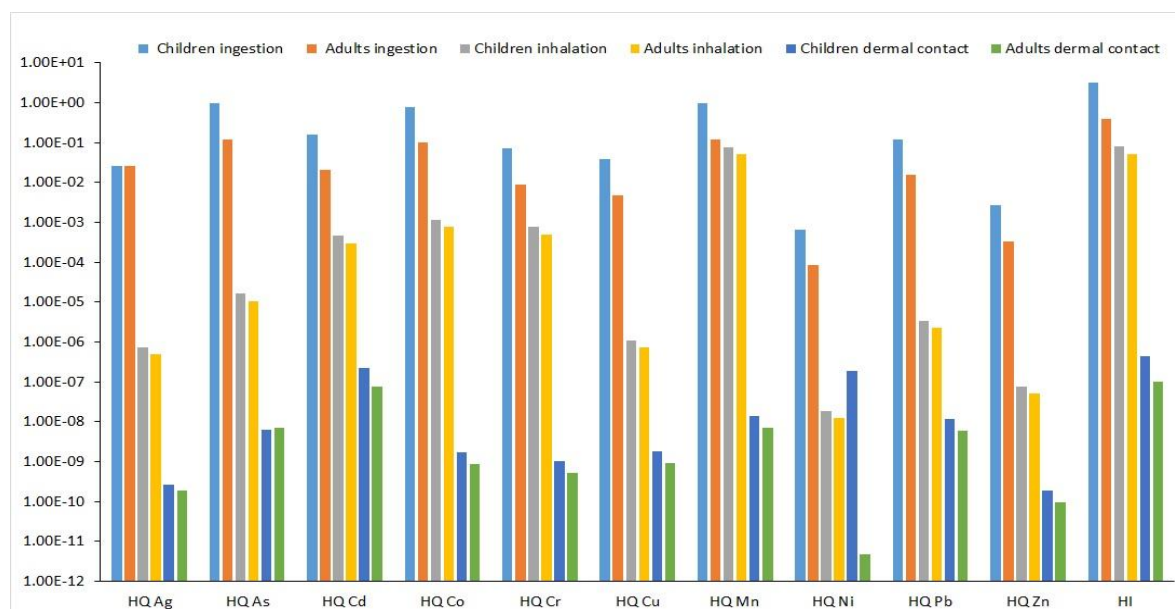
بزرگسالان و همچنین وزن کمتر آنهاست (Zhang et al., 2021). مقدار شاخص خطر برای کودکان از طریق مسیر بلع بیشتر از ۱ (۳/۱۵) است که این امر بیانگر لزوم اجرای تمهیدات زیست‌محیطی برای جلوگیری از بروز خطرات سلامتی غیرسرطان‌زایی برای کودکان در محدوده مورد بررسی است.

آن از طریق مسیر تماس پوستی برای کودکان بیشتر از مسیر تنفس برای کودکان و بزرگسالان است) به صورت زیر کاهش می‌یابد: بلع < تنفس < تماس پوستی از سوی دیگر، مقدار این دو مؤلفه در کودکان بیشتر از بزرگسالان است که این امر ناشی از آسیب‌پذیری بیشتر کودکان در مقایسه با

جدول ۶. مقادیر دوز مرجع (RfD) و عامل شیب (SF) عناصر بالقوه سمی مختلف

Table 6. The reference doses (RfD) and slope factor (SF) values for different PTEs

RfD (mg/kg/day)										
	Ag	As	Cd	Co	Cr	Cu	Mn	Ni	Pb	Zn
Ingestion	0.005	0.0003	0.001	0.0003	0.003	0.04	0.14	0.02	0.0005	0.3
Inhalation	0.005	0.0005	0.00001	0.00000571	0.000008	0.04	0.00005	0.02	0.00352	0.3
Dermal contact	0.005	0.0003	0.00001	0.0002	0.003	0.012	0.14	0.02	0.000525	0.06
SF										
	Ag	As	Cd	Co	Cr	Cu	Mn	Ni	Pb	Zn
Ingestion	-	1.5	15	-	0.5	-	-	0.0085	0.0085	-
Inhalation	-	15.1	6.1	-	47.6	-	-	0.81	0.0085	-
Dermal contact	-	3.66	3.8	-	2	-	-	42.5	0.0085	-



شکل ۷. مقادیر شاخص خطر و ضریب خطر برای عناصر مختلف در نمونه‌های باطله فرآوری معدن آهنگران

Fig. 7. The values of Hazard Quotient (HQ) and Hazard Index (HI) for different elements in the tailing samples of the Ahangaran Mine

1×10^{-6} بیانگر محدوده قابل قبول خطر سرطان‌زایی و CR $> 1 \times 10^{-4}$ نشان‌دهنده احتمال خطر سرطان‌زایی برای عنصر مورد بررسی است (USEPA, 1989). نتایج حاصل از محاسبه خطر سرطان‌زایی عناصر مورد بررسی (شکل ۸) نشان می‌دهد که بلع آرسنیک، کادمیم و کروم توسط کودکان و بلع کادمیم توسط بزرگسالان، با خطر سرطان‌زایی همراه است. این موضوع نشان‌دهنده این است که عناصر بالقوه سمی موجود در باطله‌های حاصل از فرآوری می‌توانند سلامتی ساکنان محلی و کارکنان معدن را تهدید کنند و بنابراین، توجه به خطر تجمع این عناصر در طولانی مدت، ضروری است.

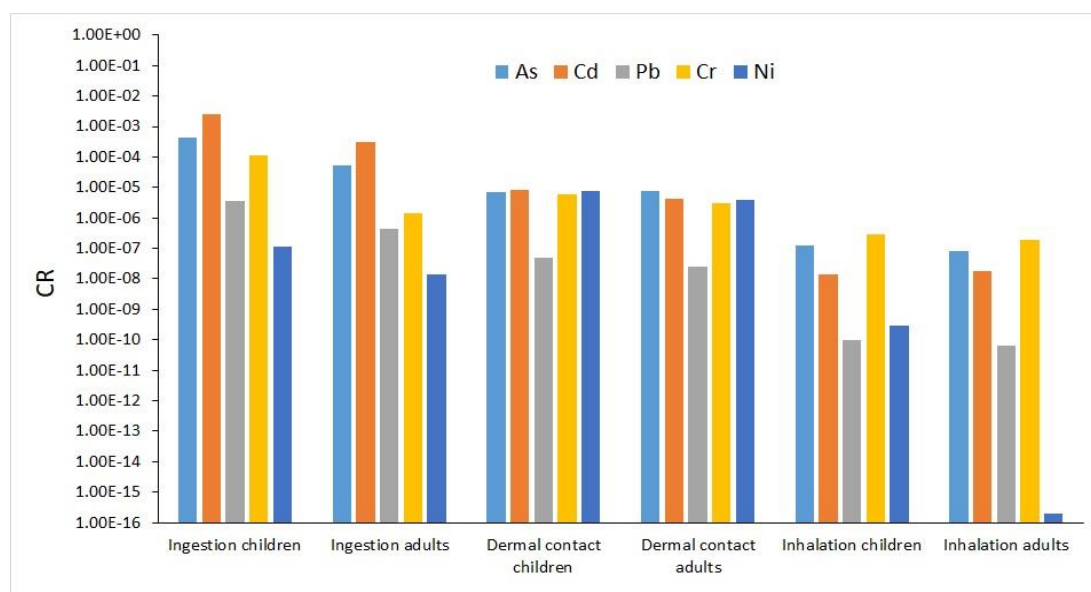
آژانس بین‌المللی تحقیقات سرطان (IARC, 2016) عناصر آرسنیک، کادمیم، نیکل و ترکیب‌های این عناصر و همچنین کروم ۶ ظرفیتی را در گروه ۱ ترکیب‌های سرطان‌زا و ترکیب‌های غیرآلی سرب را در گروه 2A ترکیب‌های سرطان‌زا قرار داده است. بنابراین در این پژوهش، خطر سرطان‌زایی عناصر آرسنیک، کادمیم، نیکل، کروم و سرب با استفاده از معادله ۹ محاسبه شد (USEPA, 1989):

معادله ۹:

$$CR = ADD \times SF$$

در این رابطه، SF شیب عامل سرطان‌زایی (جدول ۶) است. CR

$1 \times 10^{-6} < CR < 1 \times 10^{-4}$ نشان‌دهنده نبود خطر سرطان‌زایی،



شکل ۸. مقادیر خطر سرطان‌زایی برای عناصر مختلف در نمونه‌های باطله فرآوری معدن آهانگران

Fig. 8. The values of Cancer Risk (CR) for different elements in the tailing samples of the Ahangaran Mine

آنها، با توجه به تعداد کم نمونه‌ها از این ضریب همبستگی استفاده شد (جدول ۷). به طور کلی، همبستگی زیاد بین عناصر بالقوه سمی می‌تواند نشان‌دهنده منبع آلودگی یکسان و یا رفتار زمین‌شیمیایی مشابه آنها باشد. با توجه به ضرایب همبستگی اسپیرمن، همبستگی مثبت قابل توجه در $P < 0.01$ بین عناصر روی،

ماتریس همبستگی

در صورتی که تعداد داده‌ها کم و داده‌ها غیر نرمال (غیر پارامتریک) باشد از ضریب همبستگی اسپیرمن استفاده می‌شود. این ضریب بر اساس رتبه داده‌ها محاسبه می‌شود. در این پژوهش، برای تفسیر آماری روابط عناصر با یکدیگر و تعیین منشأ احتمالی

آنتیموان، سرب، منگنز، کبالت، کادمیم، وانادیم، توریم، گوگرد، اسکاندیم، کروم و نقره مشاهده می‌شود. چنان‌که اشاره شد، این امر ناشی از رفتار زمین‌شیمیایی مشابه و یا منشأ مشترک عناصر است. با توجه به مشخص بودن منبع آلودگی در مورد نمونه‌های مورد بررسی (فعالیت معدن کاری)، همبستگی مثبت عناصر نشان‌دهنده نحوه حضور احتمالی آنها در کانی‌های مختلف است. برای مثال همبستگی Fe-Sb احتمالاً نشان‌دهنده احتمال حضور عنصر آنتیموان در ساختار کانی پیریت یا کالکوپیریت و همبستگی سرب-نقره و وانادیم-سرب نشان‌دهنده حضور احتمالی عناصر نقره و وانادیم در ساختار گالن است. همبستگی مثبت آلومینیم-مولیبدن و یا آلومینیم-نیکل می‌تواند نشان‌دهنده حضور احتمالی عنصر مولیبدن و نیکل در ساختار کانی‌های آلومینوسیلیکاتی (کانی‌های رسی) باشد.

جدول ۷. ضرایب همبستگی اسپیرمن عناصر مورد بررسی در باطله‌های فراوری معدن آهنگران

Table 7. Spearman correlation coefficients of studied elements in the tailing samples of the Ahangaran Mine

	Ag	As	Cr	Cu	Fe	Mo	Ni	Pb	S	Sb	Sc	Th	V	Cd	Zn	Mn	Co	Al	
Ag	1																		
As	.29	1																	
Cr	-.06	-.50	1																
Cu	.30	.52	-.78	1															
			**																
Fe	-.19	.40	-.35	.47	1														
Mo	.23	.25	.11	.22	.68	1													
			**		**														
Ni	-.01	.13	-.29	.22	-.23	-.64	1												
			*		*														
Pb	.63	.16	.08	.03	-.69	-.40	.46	1											
	**		**		**														
S	-.04	-.37	.41	-.71	-.79	-.60	.09	.42	1										
		**	**	*	*	*													
Sb	.13	.66	-.30	.46	.78	.79	-.48	-.42	-.63	1									
	*	*	**	**	**	*	*	*	*										
Sc	-.14	-.05	-.70	.28	-.27	-.55	.28	.06	.21	-.28	1								
	**	**	*	*	*	*													
Th	-.11	.32	-.46	.68	.78	.55	-.18	-.55	-.95	.67	-.07	1							
		**	**	*	*	*	*	*	*	*	*	*							
V	.00	-.17	.32	-.48	-.80	-.76	.54	.69	.79	-.72	.14	-.84	1						
		**	**	*	**	*	*	*	*	*	*	*	*						
Cd	.33	-.46	.68	-.39	-.22	.45	-.61	.10	.25	-.04	-.45	-.32	-.04	1					
	**	**	**																
Zn	.20	-.56	.86	-.60	-.33	.30	-.46	.16	.35	-.22	-.55	-.42	.16	.93	1				
	*	**	**	*	*	*	*	*	*	*	*	*	**	**	*				
Mn	-.09	-.32	-.13	-.12	-.77	-.95	.56	.47	.55	-.80	.61	-.49	.68	.34	.23	1			
		**	**	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*			
Co	.01	-.23	-.07	-.23	-.77	-.95	.56	.53	.65	-.76	.50	-.62	.76	.33	.22	.95	1		
		**	**	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*		
Al	.37	-.09	-.13	.1	-.76	-.65	.41	.76	.46	-.56	.43	-.50	.62	-.1	.06	.77	.77	1	
	**	*	*	**	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	**	**	**	**	

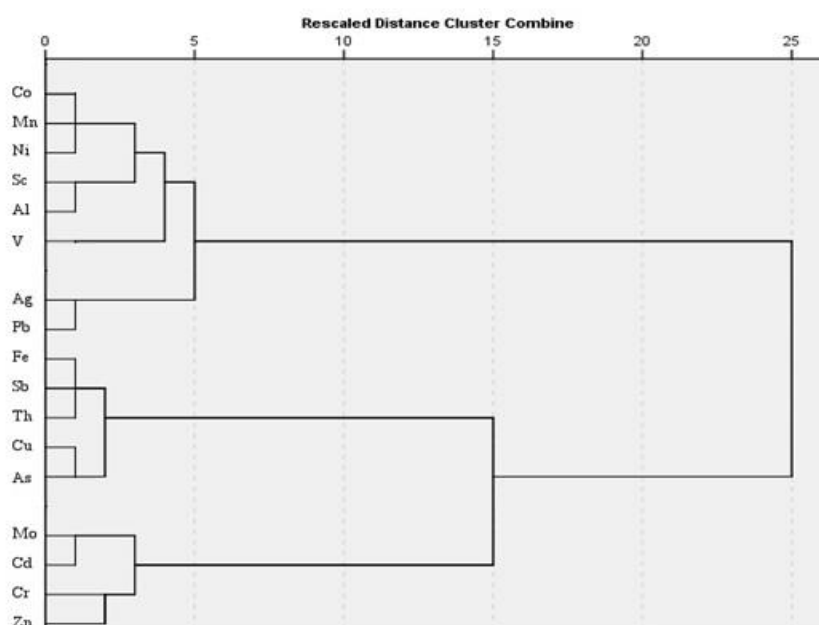
* P < 0.05

** P < 0.01

آنالیز خوشه‌ای

شده است. بر این اساس، در نمودار، سه خوشه اصلی مشاهده می‌شود. خوشه یک شامل عناصر V، Sc، Al، Ni، Mn، Co، Ag، Pb، خوشه دو شامل عناصر Fe، Sb، Th، Cu، As و خوشه سه شامل عناصر Zn، Cr، Mo، Cd است. این خوشه‌ها بر اساس میزان درجه تشابه بین آنها در فاصله‌های مختلفی از هم قرار گرفته‌اند و نشان‌دهنده منشأ مشترک یا رفتار زمین‌شیمیایی مشابه آنها در نمونه‌های باطله است.

آنالیز خوشه‌ای یکی از روش‌های آماری چند متغیره است که در آن متغیرها بر اساس درجه تشابه در یک خوشه قرار می‌گیرند (Anazawa et al., 2004; Nguyen et al., 2005). در این پژوهش، از روش خوشه‌بندی سلسله‌مراتبی وارد استفاده شد. روش وارد، بهترین روش خوشه‌بندی داده‌ها به حساب می‌آید؛ چرا که در آن تابع مربع خطاها نیز در نظر گرفته می‌شود. در شکل ۹، نتایج حاصل از تحلیل خوشه‌ای عناصر بالقوه سمی نشان داده



شکل ۹. آنالیز خوشه‌ای عناصر مورد بررسی در نمونه‌های باطله فراوری معدن آهنگران

Fig. 9. The cluster analysis of the studied elements in tailing samples of the Ahangaran Mine

در یک خوشه، می‌تواند بیانگر جایگزینی یونی عنصر نقره در کانی گالن باشد (Renock and Becker, 2011).

نتیجه‌گیری

بررسی غلظت کل عناصر بالقوه سمی و محاسبه شاخص‌های زیست‌محیطی در نمونه‌های باطله فراوری معدن آهنگران نشان

قرارگیری کادمیم و روی در یک خوشه، ناشی از شباهت ویژگی‌های زمین‌شیمیایی این دو عنصر بوده و در صورت حضور اسفالریت، می‌تواند نشان‌دهنده جایگزینی یونی عنصر کادمیم در ساختار کانی اسفالریت باشد (Sanz et al., 2022). قرارگیری مس و آرسنیک در یک خوشه، نشان‌دهنده حضور احتمالی عنصر آرسنیک در کانی کالکوپریت یا گالن است. حضور نقره و سرب

مسیر بلع و کادمیم برای هر دو گروه سنی از مسیر بلع با خطر سرطان‌زایی همراه است. با توجه به وجود مراکز سکونتی متعدد به ویژه در پایین دست باد غالب و همچنین فعالیت گسترده کشاورزی در پیرامون معدن، اعمال اقدامات مدیریتی و زیست‌محیطی برای دفع مناسب باطله‌ها در محدوده مورد بررسی ضروری است.

قدردانی

نویسندگان مقاله مراتب سپاس خود را از معاونت محترم پژوهشی دانشگاه صنعتی شاهرود به سبب فراهم آوردن امکانات انجام این پژوهش ابراز می‌نمایند. همچنین از هیئت تحریریه محترم نشریه زمین‌شناسی اقتصادی و داوران گرامی برای بررسی مقاله قدردانی می‌شود.

تعارض منافع

هیچ‌گونه تعارض منافی توسط نویسندگان بیان نشده است.

می‌دهد که باطله‌های مورد بررسی نسبت به عناصر سرب، روی، آرسنیک، کادمیم، منگنز، آنتیموان و نقره به شدت آلوده هستند. نتایج ارزیابی خطر بالقوه زیست‌محیطی نشان می‌دهد که باطله‌ها دارای خطر بوم‌شناختی بسیار زیاد هستند و دپوی آنها در محیط اطراف معدن می‌تواند با آلودگی محیط زیست همراه باشد. با توجه به اینکه نمونه‌ها از نوع میان‌بافت هستند و pH آنها در حد اندکی قلیایی تا به شدت قلیایی است، احتمال انتقال آلاینده‌های عنصری به ویژه عناصری مانند آرسنیک و آنتیموان به سفره‌های آب زیرزمینی وجود دارد. محاسبه ضریب خطر و شاخص خطر از طریق مسیرهای بلع، استنشاق و تماس پوستی در گروه سنی کودکان و بزرگسالان نشان داد که کودکان در مقایسه با بزرگسالان، در معرض خطر سرطان‌زایی و غیرسرطان‌زایی بیشتری قرار دارند. عناصر آرسنیک، منگنز و کادمیم، بیشترین خطر غیرسرطان‌زایی را به ترتیب از طریق مسیرهای بلع، استنشاق و تماس پوستی ایجاد می‌کنند. آرسنیک و کروم برای کودکان از

1. Relative Standard Deviation, RSD
2. Relative Percent Difference, RPD
3. Cation Exchange Capacity, CEC
4. X-Ray Diffraction, XRD
5. Soil Science Society of America, SSSA
6. United States Department of Agriculture, USDA
7. Geoaccumulation index, Igeo
8. Enrichment Factor, EF
9. Potential Ecological Risk Index, PERI
10. Ecological Risk Index
11. Biological Toxicity Factor
12. Average Daily Dose, ADD
13. Hazard Quotient, HQ
14. Hazard Index, HI
15. International Agency for Research on Cancer, IARC
16. spearman correlation coefficients
17. Cluster Analysis, CA
18. Ward method linkage amalgamation

References

- Abraham, G.M.S. and Parker R.J., 2008. Assessment of heavy metal enrichment factors and the degree of contamination in marine sediments from Tamaki Estuary, Auckland, New Zealand. *Environmental monitoring and assessment*, 136(1–3): 227–238.
<https://soi.org/10.1007/s10661-007-9678-2>
- Akkajit, P. and Tongcumpou, Ch., 2010. Fraction of metals in cadmium contaminated soil: Relation and effect on bioavailable cadmium. *Geoderma*, 156(3–4): 126–132.
<https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2010.02.007>
- Anazawa, K., Kaida, Y., Shinomura, Y., Tomiyasu, T. and Sakamoto, H., 2004. Heavy Metal Distribution in River Waters and sediments around a Fire Fly Village. Shikoku, Japan: Application of Multivariate Analysis. *Analytical Science*, 20(1): 79–84.
<https://doi.org/10.2116/analsci.20.79>
- Azizi, M., Faz, A., Zornoza, R., Martínez-Martínez, S. Shahrokh, V. and Acosta, J.A., 2023. Environmental pollution and depth distribution of metal(loid)s and rare earth elements in mine tailing. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 10(3): 107526. Retrieved February 13, 2024 from <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S2213343722003992>
- Banerjee, S., Ghosh, S., Jha, S., Kumar, S., Mondal, G., Sarkar, D., Datta, R., Mukherjee, A. and Bhattacharyya, P., 2023. Assessing pollution and health risks from chromite mine tailings contaminated soils in India by employing synergistic statistical approaches. *Science of the Total Environment*, 880: 163228.
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.163228>
- Brady, N.C. and Weil, R.R., 2008. *The Nature and Properties of Soils*. Pearson Prentice Hall, 965 pp. Retrieved February 13, 2024 from https://books.google.com/books/about/The_Nature_and_Properties_of_Soils.html?id=76B4PwAACAAJ
- Buch, A.C., Niemeyer, J.C., Marques, E.D. and Silva-Filho, E.V., 2021. Ecological risk assessment of trace metals in soils affected by mine tailings. *Journal of Hazardous Materials*, 403: 123852.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.123852>
- Davoodifard, M., Forghani Tehran, G., Ghorbani, H. and Ghasemi, H., 2019. Distribution of Potentially Toxic Elements in the Tailings, Mine and Agricultural Soils around the Irankuh Pb-Zn Mine, SW Esfahan. *Journal of Economic Geology*, 10(2): 537–559. (in Persian with English abstract)
<https://doi.org/10.22067/ECONG.V10I2.62158>
- Deer, W.A., Howie, R.A. and Zussman, J., 2013. *An introduction to the rock-forming minerals* (third edition). London (Longman Scientific & Technical). 506 pp. Retrieved February 13, 2024 from <https://www.geokniga.org/bookfiles/geokniga-anintroductiontotherock-formingminerals.pdf>.
- Dehghani, A., Ostad Rahimi, M. and Hemmati, K., 2014. Investigating the effect of parameters on the flotation rate of Ahangaran Pb ore. The fifth Mining Engineering conference, Tehran, Retrieved February 13, 2024 from <https://civilica.com/doc/316605>
- Eby, G.N., 2004. *Principles of Environmental Geochemistry*. THOMSON, University of Massachusetts, Lowell, 511 pp. Retrieved February 13, 2024 from https://faculty.uml.edu/nelson_eby/Textbook/Textbook.htm
- Forghani, G., Mokhtari, A.R., Kazemi, Gh.A. and Davoodi Fard, M., 2015. Total concentration, speciation and mobility of potentially toxic elements in soils around a mining area in central Iran. *Geochemistry*, 75: 323–334. Retrieved February 13, 2024 from <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S000928191500029X>
- Fytianos, K., Katsianis, G., Triantafyllou, P. and Zachariadis, G., 2001. Accumulation of heavy metals in vegetables grown in an industrial area in relation to soil. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 67: 423–430.
<https://doi.org/10.1007/s00128-001-0141-8>
- Galjak, J., Dokić, J., Milentijević, G., Dervišević, I. and Jović, S., 2020. Characterization of the tailing waste deposit “Gornje Polje”. *Optik*, 215: 164684. Retrieved February 13, 2024 from <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0030402620305180>
- Ge, Y., Murray, P. and Hendershot, W.H., 2000. Trace metal speciation and bioavailability in

- urban soils. *Environmental Pollution*, 107(1): 137–144.
[https://doi.org/10.1016/S0269-7491\(99\)00119-0](https://doi.org/10.1016/S0269-7491(99)00119-0)
- Ghosh, S., Banerjee, S., Prajapati, J., Mandal, J., Mukherjee, A. and Bhattacharyya, P., 2023. Pollution and health risk assessment of mine tailings contaminated soils in India from toxic elements with statistical approaches. *Chemosphere*, 324: 138267. Retrieved February 13, 2024 from <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0045653523005349>
- Håkanson, L., 1980. An ecological risk index for aquatic pollution control. A sedimentological approach. *Water Research*, 14: 995–1001. Retrieved February 13, 2024 from <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/0043135480901438>
- Han, J., Kim, M. and Ro, H.M., 2020. Factors modifying the structural configuration of oxyanions and organic acids adsorbed on iron (hydr)oxides in soils. A review. *Environmental Chemistry Letters*, 18: 631–662. Retrieved February 13, 2024 from <https://link.springer.com/article/10.1007/s10311-020-00964-4>
- He, Z.L., Alva, A.K., Calvert, D.V. and Banks, D.J., 2000. Effects of leaching solution properties and volume on transport of metals and cations from a riviera fine sand. *Journal of Environmental Science and Health (A)*, 35: 981–998. <https://doi.org/10.1080/10934520009377016>
- IARC (International Agency for Research on Cancer), World Health Organization, 2016. Biennial Report. Retrieved February 13, 2024 from <https://monographs.iarc.who.int/agents-classified-by-the-iarc/>
- Jaiswal, P.C., 2004. Soil, plant and water analysis. KALYANI Publishers, Delhi, India, 441 pp. Retrieved February 13, 2024 from <https://www.amazon.com/Soil-Plant-and-Water-Analysis/dp/9327210174>
- Jeffery, P.G. and Hutchinson, D., 1981. *Chemical Methods of Rock Analysis*, (3rd edition). Butterworth-Heinemann, Pergamon, Oxford, 379 pp. Retrieved February 13, 2024 from <https://shop.elsevier.com/books/chemical-methods-of-rock-analysis/hutchison/978-0-08-023806-7>
- Kolivand, R., Zohreh-vandi, H., Torkaman, M. and Nasiri, B., 2021. The Report of 1399-1400 Crop Year. Meteorological Organization of Hamedan Province, Hamedan, 22 pp. Retrieved February 13, 2024 from <http://sinamet.ir/data/prsinamet/pr/1400/pdf/gozaresh%20sale%20zeraei-malayer%201399-1400.pdf>
- Li, X., Zhou, T., Li, Zh., Wang, W., Zhou, J., Hu, P., Luo, Y., Christie, P. and W. L., 2022. Legacy of contamination with metal(loid)s and their potential mobilization in soils at a carbonate-hosted lead-zinc mine area. *Chemosphere*, 308: 136589. Retrieved February 13, 2024 from <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S004565352203082X>
- Lottermoser, B.G., 2010. *Mine Wastes: Characterization, treatment and environmental impacts*, (3rd Edition). Springer Heidelberg Dordrecht London New York. 410 pp. Retrieved February 13, 2024 from https://www.usb.ac.ir/FileStaff/1623_2019-6-10-1-6-29.pdf
- Mason, B. and Moore, C.B., 1982. *Principles of Geochemistry*, (2nd Edition). John Wiley and Sons Ltd. 344 pp. Retrieved February 13, 2024 from <https://www.geokniga.org/bookfiles/geokniga-principles-geochemistry.pdf>
- Mehrabi, B., Mehrabani, Sh., Rafiei, B. and Yaghoubi, B., 2015. Assessment of metal contamination in groundwater and soils in the Ahangaran mining district, west of Iran. *Environmental Monitoring and Assessment*, 187: 727. <https://doi.org/10.1007/s10661-015-4864-0>
- Metson, A.J., 1956. *Methods of chemical analysis for soil survey samples*. New Zealand Soil Bureau. New Zealand Department of Scientific and Industrial Research Soil Bureau, Bulletin 12, 208 pp. Retrieved February 13, 2024 from <https://access.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.2134/agronj1957.00021962004900040024x>
- Mirkhani, R., Shabanpour, M. and Saadat, S., 2005. Using particle-size distribution and organic carbon percentage to predict the cation exchange capacity of soils of Lorestan province. *Iranian Journal of Soil Research*, 19(2): 231–237. Retrieved February 13, 2024 from https://srjournal.areeo.ac.ir/article_127454.html?lang=en

- Müller, G., 1969. Index of geoaccumulation in the sediments of the Rhine River. *Geojournal*, 2: 108-118. Retrieved February 13, 2024 from https://www.researchgate.net/publication/303060644_Index_of_geoaccumulation_in_sediments_of_the_Rhine_River
- Munanku, T., Banda, K., Nyimbili, P.H., Mhlongo, S.E. and Masinja, J., 2023. Development of a multi-criteria decision analysis tool for the assessment of the potential pollution risk of tailings dumps to the environment – An approach validated using selected Zambian Mine tailings. *Journal of African Earth Sciences*, 200: 104880. Retrieved February 13, 2024 from <https://doi.org/10.1016/j.jafrearsci.2023.104880>
- Nguyen, H.L., Leermakers, M., Elskens, M., De Ridder, F., Doan, T.H. and Baeyens, W., 2005. Correlations, Partitioning and Bioaccumulation of heavy metals Between Different Components of Lake Balaton. *Science of the total Environment* 341 (1–3): 211–226. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2004.09.019>
- Rafiei, B., Khodaei, A.S., Khodabakhsh, S., Hashemi, M. and Bakhtiari Nejad, M., 2010. Contamination Assessment of Lead, Zinc, Copper, Cadmium, Arsenic and Antimony in Ahangaran Mine Soils, Malayer, West of Iran. *Soil and Sediment Contamination: An International Journal*, 19, 574–586. <https://doi.org/10.1080/15320383.2010.499921>
- Renock, D. and Becker, U., 2011. A first principles study of coupled substitution in galena. *Ore Geology Reviews*, 42(1): 71–83. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2011.04.001>
- Ruppen, D., Runnalls, J., Tshimanga, R.M., Wehrlia, B. and Odermatt, D., 2023. Optical remote sensing of large-scale water pollution in Angola and DR Congo caused by the Catoca mine tailings spill. *International Journal of Applied Earth Observation and Geoinformation*, 118: 103237. Retrieved February 13, 2024 from <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1569843223000596>
- Sanz, J., Tomasa, O., Jimenez-Franco, A. and Sidki-Rius, N., 2022. Cadmium (Cd) [Z = 48]. In: *Elements and Mineral Resources*. Springer Textbooks in Earth Sciences, Geography and Environment. Springer, Cham. 43-45. https://doi.org/10.1007/978-3-030-85889-6_10
- Shamsipoor, S.H., 2018. *Mineralogy and Geochemistry of Mine Tailings: A Case Study of Bafgh Kushk Pb-Zn Mine, Yazd Province*. M.Sc. Thesis, Shahrood University of Technology, Shahrood, Iran, 141 pp. Retrieved February 13, 2024 from https://shahroodut.ac.ir/fa/thesis/files/somefiles/sf_QE418.pdf
- Statistical Centre of Iran, 2016. Report of Statistical results of Mines in use in the country. 307 pp. Retrieved February 13, 2024 from <https://www.amar.org.ir/Portals/0/News/1396/madan95.pdf>
- Tessier, A., Campbell, P.G.C. and Bisson, M., 1979. Sequential Extraction Procedure for the Speciation of Particulate Trace Metals. *Analytical Chemistry*, 51(7): 844–851. Retrieved February 13, 2024 from https://www.academia.edu/3438391/Sequential_extraction_procedure_for_the_speciation_of_particulate_trace_metals
- USEPA, 1989. Risk assessment guidance for superfund. Volume I. Human health evaluation manual (Part A). Office of Emergency and Remedial Response. U.S., Environmental Protection Agency. Washington, D.C. 20450. EPA/540/1-89/002. 291 pp. Retrieved February 13, 2024 from https://www.epa.gov/sites/default/files/2015-09/documents/rags_a.pdf
- USEPA, 1990. Test Methods for Evaluating Solid Waste, Method 9081A. EPA, Washington, D.C. Retrieved February 13, 2024 from <https://nepis.epa.gov/Exe/ZyPURL.cgi?Dockey=20014266.TXT>
- USEPA, 1998. Test Methods for Evaluating Solid Waste, Method 9045D. EPA, Washington, D.C. Retrieved February 13, 2024 from <https://www.epa.gov/sites/default/files/2015-12/documents/9045d.pdf>
- USEPA, 2000. Risk-based concentration table. Office of Health and Environmental Assessment, Washington Retrieved February 13, 2024 from DC, USA. <https://archive.epa.gov/region9/superfund/web/html/index-23.html>
- Uugwanga, M.N. and Kgabi, N.A., 2020. Assessment of metals pollution in sediments and tailings of Klein Auband Oamites mine sites,

- Namibia. *Environmental Advances*, 2:100006. <https://doi.org/10.1016/j.envadv.2020.100006>
- Woitke, P., Wellnitz, J., Helm, D., Kube, P., Lepom, P. and Litheraty, p., 2003. Analysis and assessment of heavy metal pollution in suspended solids and sediments of the river Danube. *Chemosphere*, 51(8): 633–642. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(03\)00217-0](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(03)00217-0)
- Yan, L., Franco, A.M. and Elio, P., 2021. Health risk assessment via ingestion and inhalation of soil PTE of an urban area. *Chemosphere*, 281: 130964. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.130964>
- Yan, T., Zhao, W., Yu, X., Li, H., Gao, Zh., Ding, M. and Yue, J., 2022. Evaluating heavy metal pollution and potential risk of soil around a coal mining region of Tai'an City, China. *Alexandria Engineering Journal* 61(3): 2156–2165. <https://doi.org/10.1016/j.aej.2021.08.013>
- Ye, Z.H., Shu, W.S., Zhang, Z.Q., Lan, C.Y and Wong, M.H., 2002. Evaluation of major constraints to revegetation of lead/zinc mine tailings using bioassay techniques. *Chemosphere*, 47(10): 1103–1111. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(02\)00054-1](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(02)00054-1)
- Zhang, Ch., Wu, L., Luo, Y., Zhang, H. and Christie, P., 2008. Identifying sources of soil inorganic pollutants on a regional scale using a multivariate statistical approach: Role of pollutant migration and soil physiochemical properties. *Environmental Pollution*, 151(3): 470–476. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2007.04.017>
- Zhang, H., Zhang, F., Song, J., Leong Tan, M., Kung, H. and Johnson, V.C., 2021. Pollutant source, ecological and human health risks assessment of heavy metals in soils from coal mining areas in Xinjiang, China. *Environmental Research*, 202: 111702. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2021.111702>
- Zhang, L., Yang, Q., Wang, H., Gu, Q., Zhang, Y., 2022. Genetic interpretation and health risk assessment of arsenic in Hetao Plain of inner Mongolia, China. *Environmental Research*, 208: 112680. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2022.112680>