

Research Article**Distribution and provenance of heavy metals in sand sediments of the rivers flowing in surrounding of the Dashkasan gold mine, northeast of the Qorveh city**Hamid Reza Pakzad^{1*}, Mehrdad Pasandi¹, Foad Karimian¹, Mohammad Ali Mackizadeh¹

1- Department of Geology, University of Isfahan, Isfahan, Iran

Keywords: Shour river, Heavy metal, Heavy mineral, Dashkasan gold mine**1- Introduction**

Mining as human activity has devastating effects on the environment through soil erosion, vegetation degradation, and tailing accumulation (Donkor et al., 2005; Cooke and Johnson, 2002). Sediments of the mining areas and particularly gold mines, may contain significant contents of heavy metals and can potentially affect the quality of water resources such as rivers and subsequently threaten human and aqua-ecosystems (Cooke and Johnson, 2002; Donkor et al., 2005; Besser et al., 2009; Suthar et al., 2009). Sediment constituents have a significant effect on heavy metals concentration. The high concentration of heavy metals in sediments may be due to the natural concentration of these elements in the structure of minerals of source rocks outcropping in the watershed of rivers that have entered the sediments by erosion (Careda et al., 1999; Vidinha et al., 2006; Serelis et al., 2010; Shehu and Lazo, 2010). Therefore, it is necessary to combine the source lithology, grain size distribution, and sediment mineralogy to analyze the distribution of heavy metals in sediments to distinguish between the anthropogenic and natural sources of heavy metal pollution (Careda et al., 1999; Serelis et al., 2010; Shehu and Lazo, 2010). The objective of this research is to evaluate heavy metals distribution in sand sediments of the Shour river and its tributaries (Dashkasan river and Neyband stream) located in the northeast of the Qorveh city and to investigate the role of lithology and mineralization in the abundance of naturally occurring heavy metals in the sediments.

2- Material and methods

Thirty samples were taken from 20 cm depth of the ground surface of the alluvial sand sediments of the Shour, Dashkasan, and Neyband rivers to measure the heavy metals concentration and determine their origin. The Shour river, its tributaries, and drainage basin were plotted in the ArcGIS®10.3 environment. The medium sand-sized fraction of the sediments was separated through dry and wet sieving. Heavy minerals of 7 selected samples were separated using bromoform, and thin/polished sections were prepared from these grains for microscopic studies. The frequency of sediment constituents was determined by the Gazzi-Dickinson method of the point-counting technique. Fe, Ba, Zn, Cr, Pb, Cu, Co, and Cd in 15 medium sand sediment samples and nine surface and groundwater samples were analyzed using the ICP-OES method and 15 sediment samples for As and Sb elements by HG-AAS method. The cluster analysis and the Pearson correlation coefficient between the heavy metals concentration and frequency of sand sediment constituents were calculated through Minitab®14.12.0.1.

3- Results and discussion

The microscopic studies identified volcanic and carbonate rock fragments, quartz, feldspar, metamorphic rock fragments, and heavy minerals in the sediments in their order of abundance, respectively. The volcanic rock fragments having the highest frequency in the sediments dominantly include andesite, dacite, rhyodacite, and slight basalt. The metamorphic rock fragments are mostly of mica schist and quartz schist. The non-opaque heavy minerals include hornblende, pyroxene, realgar, biotite, and epidote in their abundance order, respectively. Hematite and magnetite are the dominant opaque heavy minerals. The average concentrations of

* Corresponding author: hpakzad@sci.ui.ac.ir

DOI: 10.22055/AAG.2021.32177.2076

Received 2020-01-06

Accepted 2021-05-22

heavy metals in the sand sediments (in ppm) are Fe (33545), Ba (1025), Zn (69.1), Cr (63.6), As (58.6), Pb (53.7), Cu (21.4), Sb (13), Co (10) and Cd (0.4) and in groundwater and surface waters (in ppb) as Fe (611), As (168), Ba (85), Zn (20), Pb (32), Cu (13), Cr (9), Cd (2), Sb (<ppb) and Co (<ppb) in their order of abundance, respectively. The correlation coefficient calculation shows that opaque heavy minerals are positively correlated with Ba, Pb, Zn, As, Sb, Fe, and Cd. Feldspar shows a significant positive correlation between arsenic and barium. The volcanic rock fragments are correlated with Pb, Zn, Sb, Ba, As, and Fe. The metamorphic rock fragments are positively correlated with Cr. Hornblende, and biotite show a relatively low positive correlation with Co, Cd, and Ba. Pb, Ba, As and Sb show significant to extremely high enrichment in the sediments, Cd is slightly enriched, and other elements are depleted. According to the Point Load Index (PLI), most samples are classified as polluted. Based on the Igeo index, As and Sb fall into highly to extremely polluted classes, and Cu, Co, Cr, Zn, Fe, Pb, Cd, and Ba place between the unpolluted to slightly polluted classes.

4- Conclusion

The high enrichment of the elements in the sediments is mainly due to the intrusion of hydrothermal fluids into the rocks existing in watershed of the rivers. Comparing concentrations of heavy metals in sediments, surface and ground waters surrounding the mine indicates that the elements are mainly concentrated in the structure of minerals and less chemically adsorbed on the fine-grained sediments. Therefore, their release by chemical decomposition and their introduction to the soil and water phases require a long process, and concentration of these elements is not accordingly significant in the water.

References

- Besser, J.M., Brumbaugh, W.G., Allert, A.L., Poulton, B.C., Schmitt, C.J., Ingersoll, C.G., 2009. Ecological impacts of lead mining on Ozark streams: toxicity of sediment and pore water. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 72, 516-526.
- Caredda, A.M., Cristini, A., Ferrara, C., Lobina, M.F., Baroli, M., 1999. Distribution of heavy metals in the Piscinas beach sediments (SW Sardinia, Italy). *Environmental Geology* 38, 91-100.
- Cooke, J.A., Johnson, M.S., 2002. Ecological restoration of land with particular reference to the mining of metals and industrial minerals: A review of theory and practice. *Environmental Reviews* 10(1), 41-71.
- Donkor, A.K., Bonzongo, J.C.J., Nartey, K.V., Adotey, D.K., 2005. Heavy metals in sediments of the gold mining impacted Pra River basin, Ghana, West Africa. *Soil and Sediment Contamination* 14(6), 479-503.
- Serelis, K.G., Kafkala, I.G., Parpodis, K., Lazaris, S., 2010. Anthropogenic and geogenic contamination due to heavy metals in the vast area of Vari, Attica. In: *Proceedings of the 12th International Congress, Bulletin of the Geological Society of Greece*.
- Shehu, A., Lazo, P., 2010. Heavy metals speciation in some Albanian coastal sediments. *Journal of International Environmental Application and Science* 5(2), 175-180.
- Suthar, S., Arvind, K.N., Chabukdhara, M., Gupta, S.K., 2009. Assessment of metals in water and sediments of Hindon River, India: impact of industrial and urban discharges. *Journal of Hazardous Materials* 178, 1088-1095.
- Vidinha, J.M., Rocha, F., Patinha, C., Silva, E., Andrade, C., 2006. Heavy metals contents on beach and dune sediments from Espinho to Mondego Cape (Portugal) influence of human activities. *Journal of Geochemical Exploration* 88, 404-407..

HOW TO CITE THIS ARTICLE:

Pakzad, H.R., Pasandi, M., Karimian, F., Mackizadeh, M.A., 2022. Distribution and provenance of heavy metals in sand sediments of the rivers flowing in surrounding of the Dashkasan gold mine, northeast of the Qorveh city. *Adv. Appl. Geol.* 12(1), 112-127.

DOI: 10.22055/AAG.2021.34687.2155

url: https://aag.scu.ac.ir/article_16798.html

توزیع و منشأ فلزات سنگین در رسوبات ماسه‌ای رودخانه‌های واقع در حوالی معدن طلای داشکسن، شمال شرق شهرستان قروه

حمیدرضا پاکزاد*

دانشیار گروه زمین شناسی، دانشکده علوم، دانشگاه اصفهان، اصفهان، ایران

مهرداد پسندی

استادیار گروه زمین شناسی، دانشکده علوم، دانشگاه اصفهان، اصفهان، ایران

فواد کریمیان

دانشجوی کارشناسی ارشد رشته رسوب شناسی و سنگ شناسی رسوبی، گروه زمین شناسی، دانشگاه اصفهان، اصفهان، ایران

محمدعلی مکی زاده

دانشیار گروه زمین شناسی، دانشکده علوم، دانشگاه اصفهان، اصفهان، ایران

تاریخ دریافت: ۱۳۹۹/۷/۲۷ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۹/۱۱/۳

*hpakzad@sci.ui.ac.ir

چکیده

در این تحقیق نقش لیتولوژی و کانه‌زایی در فراوانی فلزات سنگین با منشأ طبیعی در رسوبات ماسه‌ای رودخانه‌های حوالی معدن طلای داشکسن مورد ارزیابی قرار گرفته است. بدین منظور تعداد ۳۰ نمونه رسوب از عمق ۲۰ سانتیمتری سطح زمین نمونه‌برداری گردید. میزان عناصر $Pb, Cr, Zn, Ba, Fe, Cu, As, Sb, Co$ و Cd در نمونه‌های رسوب ماسه‌ای دانه متوسط و آب‌های سطحی و زیرزمینی اندازه‌گیری گردیده و مقاطع نازک صیقلی از کانی‌های سنگین رسوبات تهیه شده است. بر طبق نتایج این پژوهش، فراوانی کانی‌های سنگین تیره با تمرکز عناصر باریوم، سرب، روی، آرسنیک، آنتیموان، آهن و کادمیوم همبستگی داشته و فلدسپات با میزان عناصر آرسنیک و باریوم مرتبط است. خرده‌سنگ‌های ولکانیکی با عناصر سرب، روی، آنتیموان، باریوم، آرسنیک و آهن و خرده‌سنگ‌های دگرگونی با عنصر کروم همبستگی مثبت دارند. کانی هورنبلند با کبالت و کانی بیوتیت با عناصر کبالت، کادمیوم و باریوم همبستگی مثبت نسبتاً پایین نشان می‌دهند. عناصر Pb, Ba, As, Sb دارای غنی‌شدگی قابل توجه تا فوق العاده زیاد، Cd دارای غنی‌شدگی کم و سایر عناصر فقیرشدگی در رسوبات مورد مطالعه نشان می‌دهند. بر اساس شاخص انباشت آلودگی (PLI) اکثر نمونه‌ها در رده آلوده قرار می‌گیرند. بر اساس شاخص زمین انباشت (Igeo)، رسوبات مورد بررسی نسبت به عناصر Sb و As در رده های خیلی آلوده تا شدیداً آلوده و نسبت به بقیه عناصر مورد مطالعه بین رده های غیره آلوده تا کمی آلوده قرار می‌گیرند.

کلمات کلیدی: رودخانه شور، فلزات سنگین، کانی سنگین، معدن طلای داشکسن

مقدمه

انسان‌زاد و طبیعی آلاینده‌های فلزات سنگین لازم است ترکیب سنگ شناسی سنگ منشأ، توزیع اندازه دانه و کانی شناسی رسوبات برای تحلیل توزیع فلزات سنگین در رسوبات انجام شود (Caredda et al., 1999; Vidinha et al., 2006; Serelis et al., 2010; Shehu and Lazo, 2010).

به عنوان مثال بررسی فلزات سنگین در خاک‌ها و محصولات کشاورزی اطراف معدن طلا در شانگسی چین نشان داده است که غلظت عناصر Hg و Cd در خاک‌های منطقه بیشتر از مقادیر استاندارد است. Hg و Pb در محصولات کشاورزی تمرکز بالایی دارند و ساکنین محلی به دلیل مصرف این محصولات در معرض مسمومیت به Hg و Pb قرار گرفته‌اند (Xiao et al., 2017). در مطالعه موردی دیگر، محاسبه

استخراج معادن به عنوان یک فعالیت انسانی که از طریق فرسایش خاک، تخریب پوشش گیاهی و انباشته نمودن پسماند در محیط زیست اثرات مخرب ایجاد می‌کند، همواره حائز اهمیت زیادی بوده است (Donkor et al., 2005; Cooke and Johnson, 2002). اجزاء تشکیل دهنده رسوب تأثیر زیادی بر روی غلظت فلزات سنگین دارند. رسوبات دارای فلزات سنگین کیفیت آب را تحت تأثیر قرار داده و خطراتی برای انسان و اکوسیستم ایجاد می‌کنند (Besser et al., 2009; Suthar et al., 2009). علاوه بر تأثیر عوامل انسان‌زاد بر روی آلاینده‌های فلزات سنگین، تمرکز این عناصر در کانی‌های سنگ منشأ نیز می‌تواند موجب آلودگی شود. بنابراین برای تمایز بین منشأ

میانگین میزان بارش سالیانه در این منطقه حدود ۴۰۰ میلیمتر گزارش شده است (Bakhtiari Nejad, 2009).

از نظر تکنیکی رودخانه شور و حوضه آبریز آن در زون سنندج - سیرجان قرار گرفته‌اند. سن واحدهای سنگی رخنمون یافته در حوضه آبریز رودخانه از تریاس تا کوارتئری متغیر بوده و شامل سنگ‌های آهکی، مارن، توف‌های آندزیت، سنگ‌های آذرین درونی (شامل گرانیت، آمفیبول گرانیت، گرانودیوریت و کوارتز مونزونیت)، سنگ‌های دگرگونی (کوارتز شیبست و مسکویت شیبست) و سنگ‌های ساب ولکانیکی آندزیتی، داسیتی و ریوداسیت می‌باشند. سنگ‌های ساب ولکانیکی سطح زمین به صورت سه گنبد آق داغ، ساری داغ و ساری گونی رخنمون داشته و میزبان کانسار گرمایی داشکسن هستند (Rastad et al., 2000).

روش کار

برای تعیین غلظت عناصر سنگین موجود در رسوبات رودخانه‌های شور و سر شاخه‌های آن (رودخانه‌های داشکسن و نی‌بند) ۳۰ نمونه رسوب از عمق ۲۰ سانتیمتری سطح زمین نمونه‌برداری گردید. نقشه آبراهه‌های حوضه آبریز و موقعیت نقاط نمونه‌برداری با استفاده از نرم افزار ArcGIS تهیه شد (شکل ۱). واحدهای سنگی رخنمون یافته در حوضه آبریز رودخانه با استفاده از نقشه ۱:۱۰۰۰۰۰ ورقه کوهین (Khan Nazar et al., 2014) و قروه (Hosseini et al., 1999) تفکیک شدند. تعداد ۱۵ نمونه از بین ۳۰ نمونه برداشت شده به جهت فراوانی بیشتر ذرات ماسه ای انتخاب گردیده و رده ماسه دانه متوسط نمونه‌ها به روش الک تر و خشک جداسازی شد و برای مطالعه میکروسکوپی، مقاطع نازک از نمونه‌ها تهیه گردید. فراوانی اجزاء رسوب به روش دانه شماری (حدود ۳۰۰ دانه) تعیین شد.

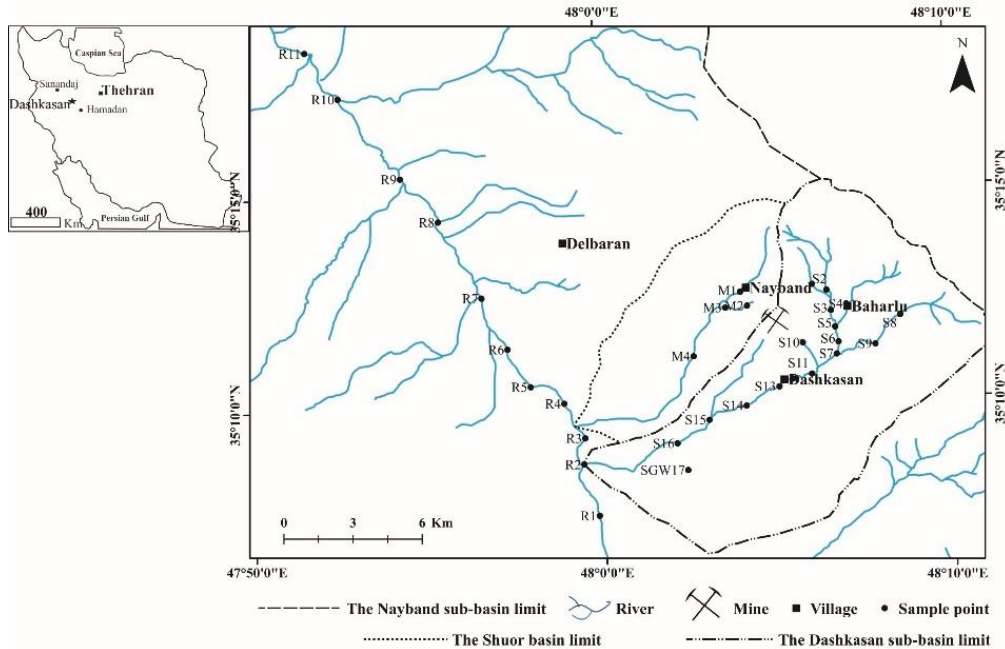
کانی‌های سنگین ۷ نمونه انتخابی (ماسه دانه متوسط) با استفاده از مایع بروموفورم جداسازی و مقاطع نازک صیقلی از این ذرات برای مطالعه با میکروسکوپ دو منظوره (دارای نور عبوری و انعکاسی) تهیه گردید. تعداد دو نمونه آب سطحی از آب رودخانه و ۷ نمونه آب زیرزمینی از چاه‌های در حال پمپاژ منطقه نمونه‌برداری گردیده و در ظروف پلی اتیلن به آزمایشگاه منتقل گردید. آنالیز عناصر Ba, Fe, Zn, Cu, Pb, Cr, Cd و Co در ۱۵ نمونه رسوبات ماسه‌ای دانه متوسط، ۹ نمونه آب‌های سطحی و زیرزمینی به روش ICP-OES و آنالیز عناصر As و Sb ۱۵ نمونه ماسه متوسط دانه به روش جذب اتمی تولید هیدرید HG-AAS انجام شد.

ضریب غنی‌شدگی (EF) فلزات سنگین در رسوبات رودخانه‌های رودخانه کانگومی، رودخانه نانگاریتزا (Nangaritzza)، رودخانه‌های نامبیجا (Nambija) و زامورا (Zamora) در حوضه آمازون به ترتیب غنی‌شدگی Cu به صورت متوسط، عناصر Zn, Mn, Pb و Hg دارای غنی‌شدگی شدید و عناصر Zn, Pb و Hg غنی‌شدگی زیاد در رسوبات نشان می‌دهند که متأثر از فعالیت‌های معدن کاری می‌باشد (Mora et al., 2019). ارزیابی آلودگی بر اساس شاخص زمین انباشت (Igeo) فلزات کمیاب در رسوبات رودخانه‌های نزدیک بزرگترین معدن طلای چین نشان داده که این رسوبات توسط عناصر Pb, Cu, Hg, As, Cd و Zn آلوده شده‌اند (Song et al., 2019).

مطالعه بر روی خاک‌های محدوده کانسار داشکسن نشان می‌دهد که غلظت فراتر از استاندارد عناصر Ag, Au, As, Sb و Pb ناشی از کانه زایی طبیعی و فعالیت‌های معدنی در محدوده این معدن است (Amjadi, 2012). شاخص زمین انباشت برای فلزات سنگین خاک-های اطراف معدن داشکسن نشان می‌دهد که این خاکها نسبت به عناصر آرسنیک (۰/۲) و آنتیموان (۰/۱۱) غیره آلوده تا کمی آلوده و نسبت به عنصر کادمیوم (۰/۱۶-) غیره آلوده می‌باشند (Bakhtiari Nejad, 2009). بر اساس محاسبه شاخص زمین انباشت برای فلزات سنگین موجود در رسوبات گلی رودخانه شور، آلودگی این رسوبات نسبت به آنتیموان در رده شدیداً آلوده، آرسنیک در رده خیلی آلوده، سرب در رده کمی آلوده، کادمیوم در رده غیر آلوده تا کمی آلوده و نسبت به عناصر روی، کروم، مس، آهن و کبالت در رده غیر آلوده قرار می‌گیرند (Azima, 2019). هدف اصلی این تحقیق ارزیابی توزیع فلزات سنگین در رسوبات ماسه‌ای رودخانه‌های شور و سر شاخه‌های آن (رودخانه‌های داشکسن و نی‌بند) و بررسی نقش لیتولوژی و کانه زایی در فراوانی عناصر سنگین در این رسوبات می باشد.

جغرافیا و زمین شناسی

رودخانه شور در شمال غرب کشور و استان کردستان واقع شده است و حوضه آبریز این رودخانه یکی از زیر حوضه‌های دریای خزر می‌باشد (Yamani et al., 2017). مساحت حوضه آبریز رودخانه شور ۲۰۰۹ کیلومتر مربع بوده و در بین طول‌های جغرافیایی $47^{\circ} 38' 18''$ E و $48^{\circ} 30' 10''$ E و عرض‌های جغرافیایی $34^{\circ} 54' 50''$ N و $35^{\circ} 29' 53''$ N قرار گرفته است. آب و هوای منطقه سرد بوده و در زمستان‌ها با بارش سنگین برف همراه است. بر اساس داده‌های ایستگاه هواشناسی قروه، کمترین دما $-22/6$ درجه سانتیگراد و بیشترین دما $37/5$ درجه سانتیگراد ثبت شده است (سازمان هوا شناسی کشور).



شکل ۱- موقعیت نقاط نمونه برداری بر روی نقشه رودخانه شور و سر شاخه‌های آن (رودخانه‌های داشکسن و نی‌بند).

Fig. 1. Location of sampling points on the map of the Shour river and its tributaries (the Dashkasan and Neyband rivers).

مشابهت بر روی محور عمودی و متغیرها بر روی محور افقی در نظر گرفته می‌شوند و این نمودار گروه‌بندی‌های شکل گرفته بین متغیرها و میزان مشابهت آنها را نشان می‌دهد. متغیرهای متعلق به یک خوشه نسبت به متغیرهای قرار گرفته در خوشه‌های دیگر مشابهت بیشتری دارند و از تحلیل خوشه بندی جهت یافتن ساختار مشابهت‌ها استفاده می‌گردد (Anderson, 1958). معیارهای مختلفی برای بیان مشابهت مورد استفاده واقع می‌شوند که در این تحقیق معیار فاصله همبستگی میان زوج نقاط مشاهده‌ای مینا قرار داده شده است.

نتایج و بحث

اجزاء رسوب

بر اساس مطالعات میکروسکوپی، اجزاء رسوبات شامل خرده‌سنگ ولکانیکی، خرده‌سنگ دگرگونی، خرده‌سنگ کربناته، کوارتز، فلدسپات، کانی‌های سنگین روشن و کانی‌های سنگین تیره می‌باشد. میانگین فراوانی خرده‌سنگ‌های ولکانیکی در رسوبات مورد مطالعه ۳۵/۱۸ درصد بوده و بیشترین فراوانی را در رسوبات رودخانه داشکسن دارند. ترکیب خرده‌سنگ‌های ولکانیکی اغلب آندزیتی، داسیتی، ریوداسیتی و به مقدار کم خرده‌سنگ‌های بازالتی است. میانگین فراوانی خرده‌سنگ‌های کربناته در رسوبات مورد مطالعه ۲۲/۵۴ درصد می‌باشد. میانگین کوارتز و فلدسپات در رسوبات مورد مطالعه به ترتیب ۱۳/۵۳ و ۱۳/۳۹ درصد است. ذرات فلدسپات اغلب از نوع پلاژیوکلاز با ماکل کالسپاد هستند و گاه از نوع آلکالی فلدسپات‌ها با ماکل شطرنجی می‌باشند. میانگین فراوانی

تئوری تحلیل آماری

ضریب همبستگی پیرسون (Pearson) بین فلزات سنگین و اجزاء تشکیل دهنده رسوبات ماسه‌ای محاسبه گردیده است. جهت ارزیابی ارتباط خطی دو متغیر پیوسته از ضریب همبستگی پیرسون استفاده می‌گردد. مقدار این ضریب بین +۱ و -۱ تغییر می‌کند و مقادیر نزدیک به +۱ و -۱ به ترتیب نشان دهنده ارتباط خطی مثبت و منفی دو متغیر مورد بررسی است. در حالی که مقادیر نزدیک صفر عدم ارتباط خطی را نشان می‌دهد. رابطه مثبت بدین معنا است که در صورت افزایش / کاهش یک متغیر، دیگر متغیر نیز افزایش / کاهش می‌یابد. این روش برای داده‌های دارای توزیع نرمال و یا تعداد زیاد داده کاربرد دارد و بدین جهت ابتدا برازش توزیع نرمال به داده‌های مورد استفاده به روش آزمون آماری اندرسون-دارلینگ (Anderson-Darling) مورد بررسی قرار گرفته است. محاسبه ضریب همبستگی پیرسون بین متغیرهای مورد استفاده و انجام آزمون فرض در سطح معناداری ۵ درصد (Wilcox, 2012) در محیط نرم افزار Minitab® 17.1.0 انجام گردیده است. کم بودن و معنادار نبودن مقدار ضریب همبستگی الزاماً عدم وجود رابطه خطی بین دو متغیر را نشان نمی‌دهد و متغیرها می‌توانند مستقل نبوده و دارای ارتباط غیر خطی باشند. بدین دلیل در این مقاله با رسم نمودار نیز همخوانی روند تغییرات پارامترها مورد بررسی قرار گرفته است.

خوشه‌بندی فلزات سنگین و اجزای رسوب نیز در محیط نرم افزار Minitab® 17.1.0 محاسبه و به صورت نمودار درختی (Dendrogram) ترسیم شده است. در نمودار درختی میزان

بیوتیت و سرسیت (Bradl, 2005) نشأت گرفته باشد. در منطقه مورد مطالعه، کانی بیوتیت در سنگ‌های داسیت و آندزیت و کانی سرسیت در رگه‌های دگرسانی سرسیتی از گسترش زیادی در منطقه برخوردار هستند (Richards et al., 2006).

روی

بیشترین فراوانی عنصر روی در نمونه S₁₅ (۱۰۹/۲ ppm) و کمترین فراوانی این عنصر در نمونه R₁ (۳۷ ppm) می‌باشد (جدول ۱). بیشترین فراوانی روی در نمونه‌های نزدیک به کانسار داشکسن و به سمت پایین دست رودخانه شور روند کاهشی دارد. غلظت عنصر روی با فراوانی کانی‌های اپاک روند مشابهی را نشان می‌دهد (شکل ۲). به دلیل شعاع یونی مشابه روی و آهن (Fe²⁺، 78 Å و Zn²⁺، 74 Å)، این عنصر می‌تواند در برخی کانی‌ها جانشین آهن شود (Blaxland, 1971). همچنین روی در ساختار مگنتیت و هماتیت جانشین آهن می‌شود (Bradl, 2005). در کانسار داشکسن، کانی اسفالریت منشأ روی در رسوبات است (Rastad, 2000). کانی اسفالریت در مطالعات میکروسکوپی نمونه‌ها مشاهده نشده و احتمالاً این عنصر پس از تجزیه کانی اسفالریت جذب هماتیت و سایر اکسی هیدرو اکسیدهای آهن شده است.

کروم

عنصر کروم بیشترین فراوانی را در نمونه R₅ (۹۵/۴ ppm) و کمترین فراوانی را در نمونه R₁ (۳۴/۵ ppm) دارد (جدول ۱). غلظت کروم روند خاصی به سمت پایین دست رودخانه نشان نمی‌دهد (شکل ۲). عنصر کروم در کانی‌های سیلیکاته به علت تشابه شعاع یونی با آهن به سهولت جانشین این عنصر می‌شود و در سنگ‌های مافیک و الترامافیک تمرکز بالایی دارد (Alloway, 2013). همچنین کروم در ساختار کانی مگنتیت جانشین آهن می‌شود (Bradl, 2005). غلظت پایین کروم در نمونه‌های مورد بررسی به علت گسترش کم رخنمون سنگ‌های بازالتی در حوضه آبریز منطقه مورد مطالعه است.

آرسنیک و آنتیموان

بیشترین فراوانی عنصر آرسنیک در نمونه S₄ (۹۴/۳ ppm) و کمترین فراوانی آن در نمونه R₁ (۸/۶ ppm) می‌باشد. بیشترین فراوانی عنصر آنتیموان در نمونه S₁₅ (۴۹/۴ ppm) و کمترین فراوانی در نمونه R₁ (۰/۴ ppm) است (جدول ۱). فراوانی این دو عنصر در نمونه‌های رودخانه داشکسن افزایش بیشتری نشان می‌دهد. غلظت عناصر آرسنیک و آنتیموان با فراوانی کانی‌های اپاک نمونه‌ها روند یکسانی را نشان می‌دهد (شکل ۲). مطالعه میکروسکوپی نشان می‌دهد که کانی‌های اپاک رسوبات عمدتاً شامل

خرده‌سنگ‌های دگرگونی در رسوبات مورد مطالعه ۶/۶۸ است. این ذرات شامل خرده‌سنگ‌های میکا شیست و کوارتز شیست می‌باشند. میانگین فراوانی کانی‌های سنگین روشن و تیره در نمونه‌های مورد مطالعه به ترتیب ۵ و ۳/۶ درصد است. کانی‌های سنگین روشن به ترتیب فراوانی شامل هورنبلند، پیروکسن، رآلگار، بیوتیت و اپیدوت می‌باشند. کانی‌های سنگین تیره غالباً هماتیت و مگنتیت هستند.

غلظت و منشأ فلزات سنگین

میانگین غلظت فلزات سنگین در ذرات ماسه به ترتیب فراوانی (بر حسب ppm) به صورت Fe (۳۳۵۴۵)، Ba (۱۰۲۵)، Zn (۶۹/۱)، Cr (۶۳/۶)، As (۵۸/۶)، Pb (۵۳/۷)، Cu (۲۱/۴)، Sb (۱۳)، Co (۱۰) و Cd (۰/۴) (جدول ۱) و میانگین غلظت این عناصر در آب‌های رودخانه و زیرزمینی (بر حسب ppb) به ترتیب فراوانی شامل Pb (۳۲۱)، As (۱۶۸)، Ba (۸۵)، Zn (۲۰)، Cu (۱۳)، Cr (۹)، Cd (۲)، Sb (< ppb)، Co (< ppb) می‌باشند (جدول ۲). در ادامه نتایج حاصل از آنالیز این عناصر بحث خواهد شد.

آهن

عنصر آهن با میانگین ۳۳۵۴۵ ppm بیشترین فراوانی را در نمونه S₁₅ (۵۴۳۸۴ ppm) و کمترین فراوانی را در نمونه R₁ (۱۷۷۲۱ ppm) دارد (جدول ۱). عنصر آهن بجز در نمونه‌های S₁₅ (۵۴۳۸۴ ppm) و نمونه M₃ (۴۲۵۹۵ ppm) که فراوانی بیشتری از میانگین این عنصر در پوسته بالایی (Taylor and McLennan, 1995) نشان می‌دهند، در اغلب نمونه‌ها فراوانی برابر یا کمتری از مقدار طبیعی دارند. در مقاطع میکروسکوپی نمونه‌های S₁₅ و M₃، درصد کانی‌های مگنتیت، هماتیت و گوتیت نیز افزایش نشان می‌دهد. غلظت آهن با فراوانی کانی‌های اپاک که عمدتاً به دلیل فراوانی کانی‌های هماتیت و مگنتیت در رسوبات مورد بررسی است، روند مشابه دارد (شکل ۲).

باریم

بیشترین فراوانی عنصر باریم در نمونه S₁₅ (۲۵۱۴ ppm) و کمترین مقدار این عنصر نمونه R₁ (۱۶۴ ppm) است. این عنصر بیشترین فراوانی را در نمونه‌های نزدیک کانسار داشکسن مانند نمونه‌های S₁₁ (۱۲۳۱ ppm)، S₁₅ (۲۵۱۴ ppm) و M₃ (۱۴۸۱) دارد و به طور کلی روند کاهشی به سمت پایین دست نشان می‌دهد (جدول ۱). غلظت باریم روند مشابهی با فراوانی کانی‌های اپاک دارد (شکل ۲). باریم نیز توسط اکسید و هیدروکسید آهن جذب می‌شود و به همین دلیل با آهن و عناصر جذب شده توسط آهن (آرسنیک، آنتیموان، سرب، روی و کادمیوم) همبستگی مثبت نشان می‌دهد. باریم موجود در رسوبات می‌تواند از کانی‌های

در کانی‌های سولفیدی تمرکز بالایی دارد (De Vos et al., 2006) احتمالاً این کانی‌ها در اثر هوازدگی تجزیه شده چون در مطالعات میکروسکوپی مقاطع نازک مشاهده نشده‌اند. مس در نمونه‌های مورد مطالعه با فلدسپات همبستگی منفی (۰/۳۵-) و روند تطبیقی معکوس نشان می‌دهد، زیرا مس غالباً از سیالات هیدروترمالی در سنگ‌های بازالتی ته‌نشین می‌شود (Smedley and Kinniburgh, 2017) ولی فلدسپات‌های شناسایی شده در مقاطع نازک از سنگ‌های آندزیتی منطقه منشأ می‌گیرند. عنصر مس با سایر اجزاء رسوب نیز ارتباطی نشان نمی‌دهد.

کبالت

بیشترین فراوانی عنصر کبالت در نمونه S_2 (۱۴/۵ ppm) و کمترین فراوانی این عنصر در نمونه R_1 (۵/۷ ppm) می‌باشد. تغییرات غلظت این عنصر در رسوبات روند خاصی را به سمت پایین دست رودخانه نشان نمی‌دهد (جدول ۱). نزدیکی شعاع‌های یونی کبالت (0.74 \AA) و آهن (0.77 \AA) موجب جایگزینی کبالت بجای آهن در ساختار کانی‌های آهن‌دار می‌شود (Nkoumbou et al., 2009). کبالت همچنین با کانی‌های هورنبلند و بیوتیت همبستگی مثبت دارد (جدول ۳) و روند تغییرات مشابه نشان می‌دهد (شکل ۲)، زیرا کبالت در ساختار کانی‌های هورنبلند و بیوتیت به صورت جانشینی قرار می‌گیرد و به راحتی طی هوازدگی جدا می‌شود (Bradl, 2005). غلظت کبالت با سایر اجزاء رسوب مانند فلدسپات و کانی‌های اوپاک ارتباط خاصی نشان نمی‌دهد.

کادمیوم

غلظت کادمیوم در رسوبات ماسه‌ای بسیار کم می‌باشد. بیشترین فراوانی عنصر کادمیوم در نمونه S_{11} (۰/۶۷ ppm) و کمترین فراوانی این عنصر در نمونه R_1 (۰/۰۹ ppm) است. کادمیوم در نمونه‌های S_{11} (۰/۶۷ ppm)، S_{15} (۰/۴۳ ppm) و M_3 (۰/۴۹ ppm)، R_4 (۰/۴۳ ppm) و R_5 (۰/۵۸ ppm) (جدول ۱) که از رسوبات نزدیک کانسار داشکسن نمونه‌برداری شده، بیشترین فراوانی را دارد. غلظت کادمیوم با غلظت عنصر روی و فراوانی کانی‌های اوپاک روند مشابه دارد (شکل ۲). کانه اصلی کادمیوم اسفالریت ($Zn[Cd]S$) است و این عنصر در ساختار اسفالریت و گالن جانشین روی می‌شود (Bradl, 2005). این دو کانی در توده نیمه عمیق ساری گونی و آق داغ در اثر سیالات هیدروترمال تشکیل شده‌اند (Richards et al., 2006). عنصر کادمیوم توسط گوتیت و اکسید-هیدروکسید آهن نیز جذب می‌شود (von der Heyden and Roychoudhury, 2015). بنابراین کادمیوم با وجود مقدار کم می‌تواند مرتبط با ترکیبات آهن دار باشد.

هماتیت و به مقدار خیلی کمتر مگنتیت می‌باشد. همبستگی مثبت آنتیموان و آهن به دلیل جذب آنتیموان توسط اکسید آهن است (Ritchie et al., 2013). منشأ آرسنیک غالباً از کانی‌های آرسنوپیریت ($FeAsS$)، رالگار (As_4S_4) و اورپیمان (As_2S_2) می‌باشد (Alloway, 2013). این کانی‌ها فراوانترین کانه‌های سولفیدی تشکیل دهنده رگه‌های کانه‌دار در منطقه معدنی آق داغ، ساری داغ و ساری گونی هستند (Richards et al., 2006). کانی‌های رالگار و اورپیمان در مقاطع میکروسکوپی، نمونه‌های نزدیک به کانسار داشکسن مشاهده می‌شود. کانی استیبینیت (Sb_2S_3) که یکی از کانه‌های سولفیدی در رگه‌های کانه‌زایی در کانسار داشکسن است (Richards et al., 2006) منشأ عنصر آنتیموان در رسوبات می‌باشد. احتمالاً آرسنیک و آنتیموان پس از تجزیه کانی‌های اولیه در منشأ جذب هماتیت شده و همراه با آن و به صورت آواری توسط آب‌های جاری منتقل شده‌اند.

سرب

عنصر سرب بیشترین فراوانی را در نمونه S_{15} (۱۲۶/۶ ppm) و کمترین فراوانی را در نمونه R_1 (۱۱ ppm) دارد (جدول ۱). این عنصر در نمونه‌های برداشت شده از نزدیکی کانسار داشکسن بیشترین فراوانی را داشته و میزان آن به سمت پایین دست رودخانه شور روند کاهشی نشان می‌دهد. غلظت سرب با فراوانی کانی‌های اوپاک که غالباً هماتیت است و خرده‌سنگ‌های ولکانیکی روند مشابه نشان می‌دهد (شکل ۲). یکی از کانی‌های کانسار داشکسن گالن (PbS) است (Richards et al., 2006) که این کانی می‌تواند منشأ اصلی سرب در رسوبات مورد مطالعه باشد. کانی گالن در مطالعات میکروسکوپی مشاهده نشده است، زیرا این کانی در اثر هوازدگی سنگ منشأ می‌تواند به هماتیت تبدیل شده و عنصر سرب جذب آن گردد (Toorvi et al., 2001). روند مشابه تغییرات غلظت سرب با فراوانی خرده‌سنگ‌های ولکانیکی نیز می‌تواند به دلیل خاستگاه یکسان آنها می‌باشد.

مس

میانگین عنصر مس در نمونه‌ها ۲۱/۴ ppm می‌باشد. بیشترین فراوانی عنصر مس در نمونه S_1 (۵۹ ppm) و کمترین فراوانی این عنصر در نمونه S_4 (۴/۵ ppm) است (جدول ۱). تغییرات غلظت عنصر مس رسوبات در امتداد رودخانه‌ها روند خاصی نشان نمی‌دهد (شکل ۲). منشأ مس در رسوبات منطقه می‌تواند از کانی‌های کالکوپیریت، دیژنیت و کولیت باشد که در رگه کوارتز-سولفید-مگنتیت کانسار گرمایی داشکسن حضور دارند (Richards et al., 2006). مس در کانه‌زایی گرمایی به همراه سایر عناصر کالکوفیل‌ها

جدول ۱- غلظت و میانگین فلزات سنگین (برحسب ppm) در نمونه‌های رسوبات رودخانه‌های شور (R)، داشکسن (S) و نی‌بند (M).

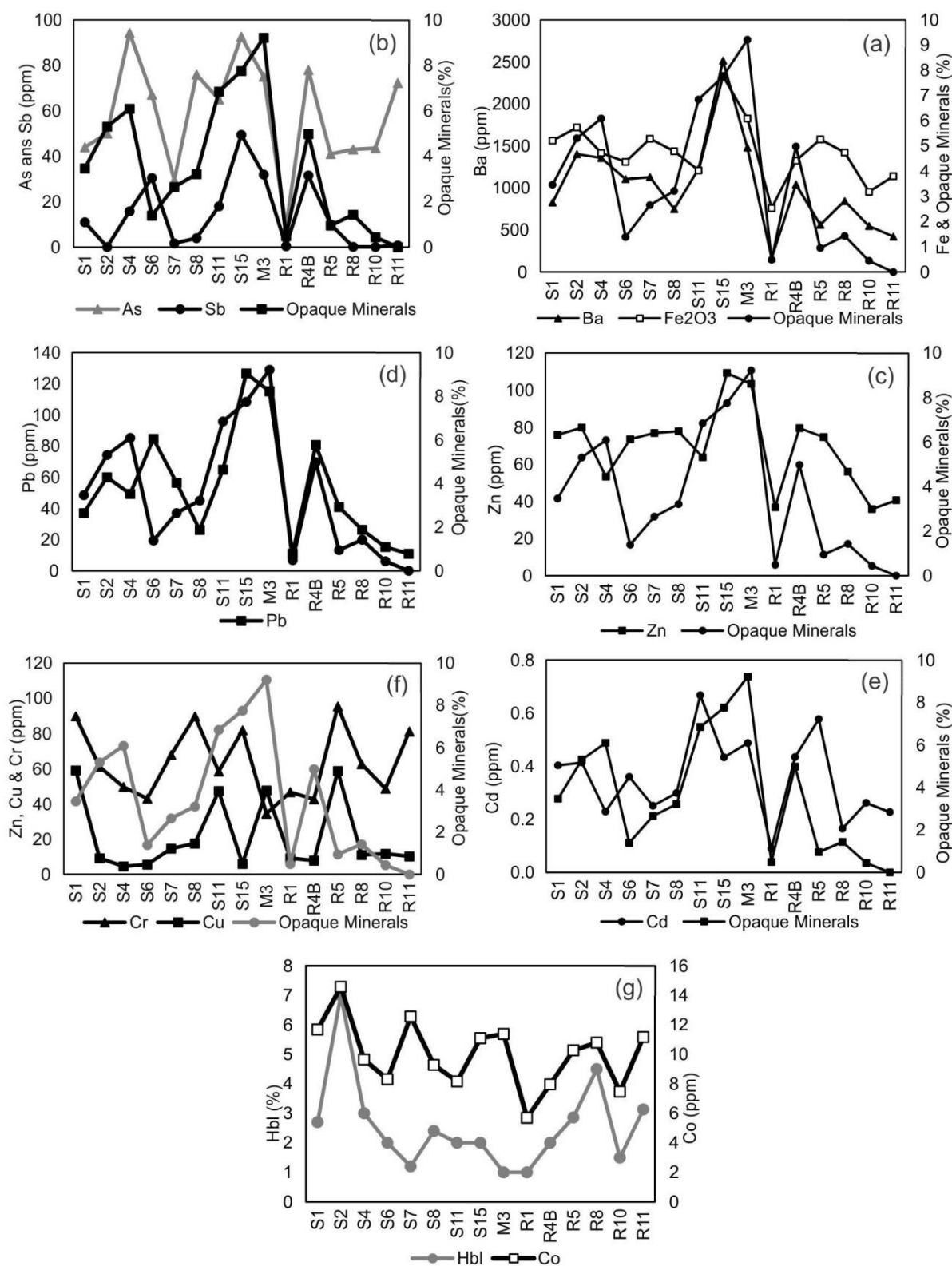
Table 1. The concentration and average content of heavy metals (in ppm) in sediment samples of the Shour (R), Dashkasan (S) and Neyband (M) rivers.

Sample ID	Fe	Ba	Zn	Cr	As	Pb	Cu	Sb	Co	Cd
S ₁	36441	827	76	89.9	44	37	59	11	11	0.4
S ₂	40406	1403	79.9	61.1	50	60	9.2	0.1	14.6	0.4
S ₄	33025	1387	53.4	49.7	94.3	49.4	4.6	15.8	9.6	0.2
S ₆	30560	1105	73.5	43	67	84.7	5.7	30.5	8.3	0.4
S ₇	36978	1129	76.9	67.9	29.5	56.5	14.7	1.7	12.6	0.3
S ₈	33510	748	77.9	89.8	75.9	26.2	17.5	4	9.3	0.3
S ₁₁	28188	1231	63.8	58.4	65	64.8	47.4	18	8.2	0.7
S ₁₅	54385	2514	109.3	81.8	92.7	126.6	6	49.4	11	0.4
M ₃	42596	1481	103.4	34.6	75	115.2	47.7	32	11	0.5
R ₁	17721	164	37	46.8	8.6	11	9.2	0.4	5.7	0.1
R ₄	30883	1042	79.6	42.7	77.9	80.8	7.9	31.6	8	0.4
R ₅	36791	561	74.7	95.4	41	40.9	58.8	10	10	0.6
R ₈	33168	844	56	62.7	43	26.3	11	0.2	10	0.2
R ₁₀	22253	546	35.9	48.7	43.6	15.3	11.7	0.1	7.5	0.3
R ₁₁	26577	421	40.7	81.2	72.2	10.9	10.3	0.8	11	0.2
Mean	33545	1025	69.1	63.6	58.6	53.7	21.4	13	10	0.4

جدول ۲- فراوانی غلظت فلزات قابل اندازه‌گیری در آب‌های سطحی (C) و زیرزمینی منطقه مورد مطالعه (بر حسب ppb).

Table 2. Concentration of the measurable heavy metals in the surface water and groundwater of the study area (in ppb).

Sample ID	Pb	As	Ba	Zn	Cu	Cr	Cd
S1	351	49	74	24	15	10	1
S2	308	66	122	18	14	9	1
S8	341	59	96	16	10	9	1
S13	319	77	122	19	15	10	3
S13C	313	106	70	17	15	12	2
S15	324	19	96	23	12	12	1
S15C	329	181	42	27	12	7	3
R4	279	213	67	17	12	5	2
R5	326	737	73	17	10	7	4
Mean	321	168	85	20	13	9	2



شکل ۲- نمودارهای تطبیقی فراوانی غلظت عناصر و درصد کانی های اپاک آهن: (a) باریوم و اکسید آهن (b) آرسنیک و آنتیموان (c) روی (d) سرب (e) کادمیوم (f) کروم و مس (g) کبالت و درصد فراوانی کانی هورنبلند.

Fig. 2. Adaptive graphs of the elements concentration and opaque minerals content: (a) Ba and Fe (b) As and Sb (c) Zn (d) Pb (e) Cd (f) Cr and Cu (g) Co and hornblende.

آنالیز تطبیقی
ضریب همبستگی

ضریب همبستگی پیرسون بین فلزات سنگین و اجزاء تشکیل دهنده رسوبات ماسه‌ای محاسبه شده و عناصر و کانی‌هایی که دارای ضریب همبستگی معنی‌دار هستند به صورت پررنگ مشخص گردیده‌اند (جدول ۳).

میزان کانی‌های سنگین تیره (opm) با عناصر باریوم، سرب، روی، آرسنیک، آنتیموان، آهن و کادمیوم همبستگی مثبت نشان می‌دهد. بیشترین همبستگی مثبت بین آرسنیک و آنتیموان با کانی‌های اپاک می‌باشد. خرده‌سنگ‌های ولکانیکی (Rv) با عناصر سرب، روی، آنتیموان، باریوم، آرسنیک و آهن همبستگی مثبت دارد. در صورتی که خرده‌سنگ‌های دگرگونی (Rm) با عنصر کروم همبستگی مثبت نشان می‌دهند. کانی فلدسپات (Fsp) با عناصر آرسنیک و باریوم همبستگی مثبت دارد. کانی هورنبلند (Hbl) با کبالت و کانی بیوتیت (Bt) با عناصر کبالت، کادمیوم و باریوم

همبستگی نسبتاً پایین نشان می‌دهند. خرده‌سنگ‌های کربناته (Rc) با اکثر عناصر (باریوم، آرسنیک، سرب، روی، آنتیموان و کروم) همبستگی منفی نشان می‌دهد.

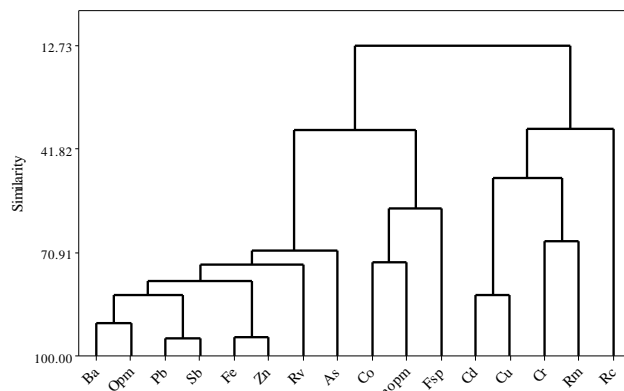
نمودار درختی عناصر و کانی‌ها

نمودار درختی برای عناصر و اجزای رسوب (شکل ۳) نتایج حاصل از محاسبه ضریب همبستگی را تأیید می‌کند. بر اساس نمودار خوشه بندی، بطور کلی عناصر و کانی‌ها به دو دسته اصلی تقسیم می‌شوند. دسته اول شامل عناصر Ba, Zn, Pb, Sb, As, Fe, Co، کانی‌های فلدسپات (Fsp)، کانی‌های سنگین تیره (opm)، کانی‌های سنگین روشن (nopm) (هورنبلند و بیوتیت) و خرده‌سنگ‌های ولکانیکی (Rv) می‌باشد. و دسته دوم شامل خرده‌سنگ‌های کربناته (Rc)، خرده‌سنگ‌های دگرگونی (Rm) و عناصر Cu, Cd, Co است.

جدول ۳- همبستگی بین عناصر و اجزاء رسوب.

Table 3. Correlation between the elements and sediment constituents.

Ba	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Pb	Zn	As	Sb	Hbl	Bt	Fsp	Rc	Rv	Opm	
1	0.41	0.42	-	-	0.84	0.87	0.77	0.62	0.75	0.10	0.38	0.32	-0.70	0.63	0.81	Ba
	1	0.17	0.14	0.65	0.42	0.56	0.58	0.32	0.49	0.00	0.40	-	-	0.35	0.54	Cd
		1	0.38	0.14	0.69	0.24	0.48	0.10	-	0.58	0.37	0.17	-0.35	0.24	0.29	Co
			1	0.34	0.31	-	0.14	0.00	-	0.21	0.00	0.05	0.27	-0.50	-0.20	Cr
				1	0.15	0.05	0.26	-	0.00	-	-	-	0.28	-	0.19	Cu
					1	0.74	0.89	0.46	0.58	0.20	0.26	0.16	-0.50	0.49	0.65	Fe
						1	0.85	0.55	0.90	-	0.24	0.00	-0.60	0.82	0.79	Pb
							1	0.43	0.70	0.00	0.29	0.00	-0.50	0.64	0.71	Zn
								1	0.65	0.05	0.23	0.33	-0.67	0.40	0.60	As
									1	-	0.06	0.00	-0.44	0.62	0.66	Sb
										1	0.66	0.16	-	-	0.00	Hbl(nopm)
											1	0.16	-0.36	0.11	0.49	Bt(nopm)
												1	-0.61	0.18	0.13	Fsp
													1	-0.70	-0.60	Rc
														1	0.56	Rv
															1	Opm



شکل ۳- نمودار درختی عناصر و اجزا رسوبات مورد مطالعه.

Fig. 3. The dendrogram of the studied elements and sediment constituents.

در این فرمول EF ضریب غنی‌شدگی، C_H غلظت فلز سنگین در رسوب مورد بررسی و C_{HS} غلظت متوسط عنصر در پوسته زمین (Taylor and McLennan, 1995) است. غلظت عناصر مورد بررسی و زمینه‌ای نسبت غلظت عنصر آهن C_{Fe} استاندارد می‌گردد. میانگین غنی‌شدگی عناصر در رسوبات به ترتیب فراوانی به صورت Sb (۹۳/۴)، As (۴۹)، Pb (۵/۸)، Ba (۵/۸) و Cd (۲/۶)، Zn (۱/۵)، Cr (۱)، Cu (۰/۶) و Co (۰/۶) می‌باشد (جدول ۴). درجه غنی‌شدگی بر اساس ضریب غنی‌شدگی (جدول ۵) بیانگر غنی‌شدگی قابل توجه تا فوق العاده زیاد رسوبات مورد بررسی نسبت به عناصر Sb ، Ba ، As و Pb غنی‌شدگی کم نسبت به Cd و تهی‌شدگی سایر عناصر مورد بررسی در رسوبات است.

ارزیابی آلاینده‌های فلزات سنگین در رسوبات

برای ارزیابی آلاینده‌های رسوبات منطقه مورد مطالعه به عناصر مورد بررسی از ضریب غنی‌شدگی (EF)، شاخص انباشت آلودگی (PLI) و شاخص زمین انباشت (Igeo) استفاده شده است.

ضریب غنی‌شدگی (EF)

محاسبه ضریب غنی‌شدگی (Enrichment Factor) رایج ترین روش برای ارزیابی غلظت فلزات در رسوبات با غلظتی بالاتر از غلظت زمینه‌ای است (Salomons and Förstner, 1984) و برطبق فرمول زیر محاسبه می‌شود (Barbieri, 2016):

$$EF = (C_H / C_{Fe}) / (C_{HS} / C_{FeS})$$

جدول ۴- ضریب غنی‌شدگی فلزات سنگین در رسوبات مورد مطالعه.

Table 4. The enrichment factor of heavy metals in the studied sediments.

Sample ID	Sb	As	Pb	Ba	Cd	Zn	Cr	Cu	Co
S ₁	75.5	33.5	3.9	4.5	2.8	1.5	1.2	1.5	0.6
S ₂	0.6	34.7	5.8	7	2.6	1.4	0.8	0.2	0.7
S ₄	119.6	79.3	5.7	8.2	1.7	1.2	0.8	0.1	0.6
S ₆	249.5	60.9	10.7	7.2	2.9	1.7	0.7	0.2	0.5
S ₇	11.5	22.2	5.9	6.1	1.7	1.5	0.9	0.4	0.7
S ₈	29.9	62.9	3	4.5	2.2	1.7	1.3	0.5	0.6
S ₁₁	159.7	64.1	8.8	8.7	5.9	1.6	1	1.5	0.6
S ₁₅	227.3	47.3	9	9.2	2	1.4	0.8	0.1	0.4
M ₃	187.8	48.9	10.4	7	2.9	1.7	0.4	1	0.5
R ₁	6.2	13.4	2.4	1.8	1.3	1.5	1.3	0.5	0.6
R ₄	256	70.1	10.1	6.8	3.5	1.8	0.7	0.2	0.5
R ₅	68	31	4.3	3.1	3.9	1.5	1.3	1.5	0.6
R ₈	1.5	36	3.1	5.1	1.2	1.2	0.9	0.3	0.7
R ₁₀	1.1	54.4	2.7	4.9	2.9	1.2	1.1	0.5	0.7
R ₁₁	7.7	75.5	1.6	3.2	2.1	1.1	1.5	0.4	0.8
Mean	93.4	49	5.8	5.8	2.6	1.5	1	0.6	0.6

جدول ۵- طبقه‌بندی درجه غنی‌شدگی رسوبات بر مبنای ضریب غنی‌شدگی (Barbieri, 2016).

Table 5. The enrichment classes of sediments based on the enrichment factor (Barbieri, 2016).

EF>40	20<EF<40	5<EF<20	2<EF<5	EF<2	Enrichment Factor
Extremely high enrichment	Very high enrichment	Significant enrichment	Moderate enrichment	Minimal enrichment	Enrichment degree

شاخص بار آلودگی (PLI)

شاخص بار آلودگی (Pollution Load Index) با استفاده از

فرمول $PLI = (CF_1 \times CF_2 \times CF_3 \dots CF_n)^{1/n}$ محاسبه می‌شود (Neyestani et al., 2016). در این رابطه CF از نسبت غلظت عنصر در نمونه مورد بررسی به غلظت زمینه‌ای عنصر (غلظت متوسط عنصر در پوسته زمین) بدست می‌آید. این فاکتور میزان بار آلودگی را برای هر نمونه با توجه به مقادیر فلزات سنگین در مرجع مشخص می‌کند. شاخص بار آلودگی برای عناصر آرسنیک، آنتیموان، سرب، روی، کبالت، کروم، کادمیوم، مس و نیکل محاسبه شده است. بر اساس رده بندی شاخص بار آلودگی (جدول ۶)، نمونه R₁ در رده غیر آلوده و سایر نمونه‌ها در رده آلوده قرار می‌گیرند (جدول ۷).

شاخص زمین انباشت (Igeo)

شاخص زمین انباشت طبق فرمول $I_{geo} = \log_2(C_n/1.5C_s)$ محاسبه می‌شود (Muller, 1969). C_n غلظت عنصر در نمونه مورد بررسی و C_s متوسط غلظت عنصر در پوسته زمین (مرجع) می‌باشد. بر اساس شاخص زمین انباشت (جدول ۸)، رسوبات مورد بررسی نسبت به عناصر آرسنیک (۴/۲۶) و آنتیموان (۳/۲۱) در رده بین شدیداً آلوده تا خیلی آلوده و نسبت به باریوم (۱/۲۲)، سرب (۱/۱)، کادمیوم (۰/۰۸)، روی (۰/۶۸)، آهن (۱/۲۱)، کروم (۱/۳۱)، کبالت (۱/۹۴) و مس (۲/۵) بین رده کمی آلوده تا غیره آلوده قرار می‌گیرند (جدول ۹).

جدول ۶- رده بندی شاخص بار آلودگی (Bourliva et al., 2018).

Table 6. The classes of PLI.

>1	<1	Pollution Load Index
Contaminated	Uncontaminated	Degree of contamination

جدول ۷- شاخص بار آلودگی نمونه‌های رسوبات رودخانه‌های شور (R)، داشکسن (S) و نی‌بند (M).

Table 7. The PLI of sediment samples of the Shour (R), Dashkasan (S) and Neyband (M) rivers.

Sample ID	PLI	Sample ID	PLI
S ₁	2.3	M ₃	2.3
S ₂	1.3	R ₁	0.9
S ₄	1.8	R ₄	2
S ₆	1.8	R ₅	2.3
S ₇	1.7	R ₈	1.3
S ₈	1.9	R ₁₀	1
S ₁₁	2.2	R ₁₁	1.4
S ₁₅	2.9	-	-

جدول ۸- رده بندی شاخص زمین انباشت (Bourliva et al., 2018).

Table 8. The classes of Igeo (Bourliva et al., 2018).

>5	4-5	3-4	2-3	1-2	0-1	0>	Geoaccumulation index
Very strong	Strong to very strong	Strong	Moderate to strong	Moderate	Uncontaminated to moderate	Uncontaminated	Contamination level

جدول ۹- شاخص زمین انباشت نمونه‌های رسوبات رودخانه‌های شور (R)، داشکسن (S) و نی‌بند (M).

Table 9. The Igeo for sediment samples of the Shour (R), Dashkasan (S) and Neyband (M) rivers.

Sample ID	As	Sb	Ba	Pb	Cd	Zn	Fe	Cr	Co	Cu
S ₁	4	5.2	1.1	0.92	0.43	-0.47	-1	-0.74	-1.68	-0.48
S ₂	4.21	-1.58	1.9	1.62	0.46	-0.39	-0.90	-1.29	-1.36	-3.16
S ₄	5.13	5.72	1.9	1.34	-0.39	0.97	-1.18	-1.59	-1.96	-4.17
S ₆	4.43	6.67	1.6	2.12	0.26	-0.51	-1.3	-1.8	-2.17	-3.87
S ₇	3.45	2.5	1.6	1.53	-0.26	-0.45	-1	-1.14	-1.58	-2.49
S ₈	4.81	3.72	1	0.43	0	-0.43	-1.16	-0.74	-2	-2.23
S ₁₁	4.59	5.91	1.7	1.73	1.15	-0.72	-1.41	-1.36	-2.2	-0.8
S ₁₅	5.1	7.36	2.7	2.7	0.53	0.06	-0.46	-0.87	-1.76	-3.79
M ₃	4.8	6.74	2	2.56	0.7	-0.02	-0.82	-2.12	-1.72	-0.79
R ₁	1.67	0.56	-1.2	-0.82	-1.75	-1.51	-2	-1.68	-2.72	-3.16
R ₄	4.85	6.72	1.5	2	0.53	-0.4	-1.28	-1.81	-2.24	-3.39
R ₅	3.92	5	0.6	1	0.94	-0.49	-1	-0.65	-1.87	-0.49
R ₈	3.99	-0.58	1.2	0.43	-0.86	-0.91	-1.18	-1.26	-1.8	-2.9
R ₁₀	4	1.58	0.5	-0.35	-0.2	-1.55	-1.75	-1.62	-2.33	-2.81
R ₁₁	4.74	1.45	0.2	-0.83	-0.4	-1.37	-1.5	-0.89	-1.75	-3
Mean	4.26	3.59	1.22	1.1	0.08	-0.68	-1.21	-1.31	-1.94	-2.5

باشد. فلزات سنگین مورد بررسی عمدتاً در ساختار کانی‌های سنگین وجود داشته و آزاد شدن این عناصر در اثر تجزیه شیمیایی زمان بر می باشد. بنابراین غلظت فلزات سنگین در نمونه‌های آب‌های سطحی و زیرزمینی مورد بررسی بسیار کم می‌باشد.

میزان غلظت فلزات سنگین در آب‌های سطحی و زیرزمینی با مقادیر استاندارد آب شرب (جدول ۱۰) (موسسه استاندارد و تحقیقات صنعتی ایران، ۱۳۸۸؛ سازمان حفاظت محیط زیست، ۱۳۹۲؛ U.S. Environmental Protection Agency, 2018) به منظور ارزیابی آلاینده‌گی آب به این عناصر مقایسه گردیده است. غلظت متوسط عناصر سرب و آرسنیک در نمونه‌های آب سطحی و زیرزمینی مورد بررسی (جدول ۲) بیشتر از مقادیر استاندارد آب شرب (جدول ۱۰) می باشد ولی آلودگی آب بقیه عناصر مشاهده نمی‌گردد.

بر طبق مطالعه بختیار نژاد (۱۳۸۸)، محاسبه شاخص زمین انباشت برای فلزات سنگین خاک‌های اطراف معدن داشکسن نشان می‌دهد که این خاکها نسبت به عناصر آرسنیک (۰/۲) و آنتیموان (۰/۱۱) غیره آلوده تا کمی آلوده بوده و نسبت به عنصر کادمیوم (۰/۱۶) غیره آلوده هستند. این مقایسه نشان می‌دهد که عناصر آرسنیک، آنتیموان و کادمیوم در رسوبات ماسه‌ای رودخانه شور و سرشاخه‌های آن نسبت به خاک‌های اطراف معدن داشکسن در رده آلودگی بالاتری قرار دارند.

ارزیابی آلاینده‌گی فلزات سنگین در آب سطحی و

زیرزمینی

مقایسه غلظت فلزات سنگین در رسوبات مورد بررسی (جدول ۱) و آب‌های سطحی و زیرزمینی (جدول ۲) حاکی از تمرکز به مراتب بیشتر این عناصر در رسوبات ماسه‌ای در مقایسه با آب می

جدول ۱۰- مقادیر استاندارد آب شرب فلزات سنگین مورد بررسی (برحسب ppm) در آب‌های زیرزمینی و سطحی.

Table 10. The drinking water standards for the studied heavy metals (in ppm) in the surface and ground waters.

The element	Standards		
	The Iranian Department of Environment	Iran National Standards Organization (INSO)	U.S. Environmental Protection Agency (U.S. EPA)
Cu	2	2	1.3
Cr	0.05	0.05	0.1
Zn	5	3	5
Pb	0.05	0.01	0.015
Cd	0.005	0.003	0.005
Ba	1	0.7	2
As	0.05	0.01	0.01

نتیجه گیری

شاخص زمین انباشت نسبت به عناصر Cu, Co, Cr, Zn, Fe, Pb, Cd و Ba بین رده غیر آلوده تا کمی آلوده و As, Sb تا خیلی آلوده تا شدیداً آلوده قرار می‌گیرند. مقایسه شاخص زمین انباشت سه عنصر As, Sb, Cd در رسوبات ماسه‌ای رودخانه شور و سر شاخه‌های آن با خاک‌های اطراف معدن بیانگر آنست که عناصر رسوبات ماسه‌ای نسبت به خاک‌های اطراف معدن داشکسن رده‌های بالاتری از آلودگی را دارا می‌باشند. غلظت بسیار کم عناصر سنگین در آب‌های سطحی و زیرزمینی نسبت به رسوبات ماسه‌ای نشان می‌دهد که این عناصر عمدتاً در ساختار کانی‌ها (کانی‌های سنگین) حضور داشته و در یک فرآیند طولانی در اثر تجزیه شیمیایی آزاد می‌شوند. بنابراین مقدار غلظت آنها در حد در آب‌های سطحی و زیرزمینی بسیار کم می‌باشد. اما با این وجود، میزان عناصر سرب و آرسنیک در نمونه‌های آب سطحی و زیرزمینی مورد بررسی در مقایسه با استانداردهای آب شرب آلودگی نشان می‌دهند.

قدردانی

از حمایت مالی معاونت پژوهش و فناوری دانشگاه اصفهان قدردانی می‌شود.

عناصر باریوم، سرب، روی، آرسنیک، آنتیموان، آهن و کادمیوم با کانی‌های سنگین تیره، عناصر سرب، روی، آنتیموان، باریوم، آرسنیک و آهن با خرده‌سنگ‌های ولکانیکی و عنصر کروم با خرده‌سنگ‌های دگرگونی همبستگی مثبت دارد. کانی فلدسپات با عناصر آرسنیک و باریوم همبستگی مثبت نشان می‌دهد. کانی هورنبلند با کبالت و کانی بیوتیت با عناصر کبالت، کادمیوم و باریوم همبستگی نسبتاً پایین نشان می‌دهند. خرده‌سنگ‌های کربناته با اکثر عناصر مثل باریوم، آرسنیک، سرب، روی، آنتیموان و کروم همبستگی منفی نشان می‌دهند. وجود عناصر آرسنیک، آنتیموان، سرب، روی، کادمیوم و مس عمدتاً با کانه زایی هیدروترمال در سنگ‌های آذرین حوضه آبریز و بخصوص کانه زایی در کانسار داشکسن مرتبط می‌باشد.

عناصر Sb و As, Ba, Pb دارای غنی‌شدگی قابل توجه تا فوق العاده زیاد، Cd غنی‌شدگی کم و سایر عناصر مورد بررسی در رسوبات دارای تهی‌شدگی می‌باشند. بر اساس شاخص انباشت آلودگی بجز یک نمونه که در رده غیر آلوده قرار می‌گیرد سایر نمونه‌ها در رده آلوده قرار می‌گیرند. رسوبات مورد بررسی بر اساس

منابع

- Alloway, B.J., 2013. Heavy Metals in Soils: Trace Metals and Metalloids in Soils and their Bioavailability. *Environmental Pollution* 22, 11-22, 516-520.
- Amjadi, K., 2012. Investigation of the geological distribution of potentially toxic elements emitted by natural minerlization and mining in the soil and plant of the Dashkasan mine. M.Sc. Thesis. Shiraz University, Iran.
- Anderson, T.W., 1958. *An Introduction to Multivariate Statistical Analysis*, Wiley.
- Azima, M.R., 2019. Study on distribution of heavy metals and their retention in the alluvial fine grained sediments, surrounding the Dashkasan gold mine, Kordestan. M.Sc. Thesis. Isfahan University, Iran.
- Bakhtiari Nejad, M., 2009. Evaluation of heavy metals pollution in soils of the Dasksen gold mine, Qorveh, Kurdistan, M.Sc. Thesis. Bu-Ali Sina University, Iran.
- Barbieri, M., 2016. The importance of enrichment factor (EF) and geoaccumulation index (Igeo) to evaluate the soil contamination. *Journal Geology and Geophysics*, 5(237), 1-4.

- Besser, J.M., Brumbaugh, W.G., Allert, A.L., Poulton, B.C., Schmitt, C.J., Ingersoll, C.G., 2009. Ecological impacts of lead mining on Ozark streams: toxicity of sediment and pore water. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 72, 516-526.
- Blaxland, A.B., 1971. Occurrence of zinc in granitic biotites. *Mineralium Deposita* 6, 313-220.
- Bourliva, A., Kantiranis, N., Papadopoulou, L., Aidona, E., Christophoridis, C., Kollias, P., Fytianos, K., 2018. Seasonal and spatial variations of magnetic susceptibility and potentially toxic elements (PTEs) in road dusts of Thessaloniki city, Greece: A one-year monitoring period. *Science of the Total Environment* 639, 417-427.
- Bradl, H.B., 2005. Sources and Origins of Heavy Metals in the Environment. Elsevier Academic Press, Amsterdam/Boston.
- Caredda, A.M., Cristini, A., Ferrara, C., Lobina, M.F., Baroli, M., 1999. Distribution of heavy metals in the Piscinas beach sediments (SW Sardinia, Italy). *Environmental Geology* 38, 91-100.
- Cooke, J.A., Johnson, M.S., 2002. Ecological restoration of land with particular reference to the mining of metals and industrial minerals: A review of theory and practice. *Environmental Reviews* 10(1), 41-71.
- De Vos, W., Tarvainen, T., Salminen, R., Reeder, S., De Vivo, B., Demetriades, A., Oconnor, P.J., 2006. Geochemical Atlas of Europe. Part 2. Interpretation of geochemical maps, additional tables, figures, maps and related publications. Geological Survey of Finland. Espoo, 53-425.
- Donkor, A.K., Bonzongo, J.C.J., Nartey, K.V., Adotey, D.K., 2005. Heavy metals in sediments of the gold mining impacted Pra River basin, Ghana, West Africa. *Soil and Sediment Contamination* 14(6), 479-503.
- Hosseini, M., Musouri, F., Kariminia, M., Soheili, M., Masoumi, R., Ghomeishi, A., 1999. 1:100000 map of Qorveh, Geological Survey of Iran, Tehran, Iran.
- Institute of Standards and Industrial Research of Iran, 2009. Drinking water -Physical and chemical specifications (Fifth Review). Water Standard No. 1053.
- Khan Nazar, N.H., Jalali, A., Saeedi, A., Helmi, F., Mohtat, T., Bahreh, M., Ghaemi, J., Zohrab, Y., Hadadan, M., 2014. 1: 100,000 Geological map of Kohin, Geological Survey of Iran, Map No. 5660, Tehran, Iran.
- Mora, A., Jumbo-Flores, D., González-Merizalde, M., Bermeo-Flores, S.A., Alvarez-Figueroa, P., Mahlkecht, J., Hernández-Antonio, A., 2019. Heavy Metal Enrichment Factors in Fluvial Sediments of an Amazonian Basin Impacted by Gold Mining. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* 102(2), 210-217.
- Muller, G., 1969. Index of Geo-Accumulation in Sediments of the Rhine River. *Geological Journal* 2, 108-118.
- Neyestani, M.R., Bastami, K.D., Esmailzadeh, M., Shemirani, F., Khazaali, A., Molamohyeddin, N., Afkham, M., Nourbakhsh, S., Dehghani, M., Aghaei, S, Firouzbakht, M., 2016. Geochemical speciation and ecological risk assessment of selected metals in the surface sediments of the northern Persian Gulf. *Marine Pollution Bulletin*, 109(1), 603-611.
- Nkoubou, C., Villieras, F., Barbey, P., Ngoune, C., Joussement Y., Diot, F., Njopwouo, R., Yvon, J., 2009. Ni-Co sulphide segregation in the Mmb Pyroxenite intrusion, Cameroon. *Comptes Rendus Geoscience* 314 (7), 517-525.
- Rastad, A. Niroumand, Sh. Emami, M., Rashidnejad Omran, N., 2000. Origin of antimony, arsenic and gold deposits in volcano-plutonic assemblage of Dashkasan (east of Qorveh, north of Kurdistan), *Geosciences* 37-38, 2-23.
- Richards, J.P., Wilkinson, D., Ullrich, T., 2006. Geology of the Sari Gunay Epithermal Gold Deposit, Northwest Iran. *Economic Geology* 101, 1455-1496.
- Ritchie, V.J., Ilgen, A.G., Mueller, S.H., 2013. Mobility and chemical fate of antimony and arsenic in historic mining environments of the Kantishna Hills district, Denali National Park and Preserve, Alaska. *Chemical Geology* 335, 172-188.
- Salomons, W., Förstner, U., 1984. Metals in the Hydrocycle. Springer-Verlag, New York.
- Serelis, K.G., Kafkala, I.G., Parpodis, K., Lazaris, S., 2010. Anthropogenic and geogenic contamination due to heavy metals in the vast area of Vari, Attica. In: Proceedings of the 12th International Congress, Bulletin of the Geological Society of Greece.
- Shehu, A., Lazo, P., 2010. Heavy metals speciation in some Albanian coastal sediments. *Journal of International Environmental Application and Science* 5(2), 175-180.

- Smedley, P.L., Kinniburgh, D.G., 2017. Molybdenum in natural waters: A review of occurrence, distributions and controls. *Applied Geochemistry* 84, 387-432.
- Song, J., Liu, Q., Sheng, Y., 2019. Distribution and risk assessment of trace metals in riverine surface sediments in gold mining area. *Environmental Monitoring and Assessment* 191(3), 191.
- Suthar, S., Arvind, K.N., Chabukdhara, M., Gupta, S.K., 2009. Assessment of metals in water and sediments of Hindon River, India: impact of industrial and urban discharges. *Journal of Hazardous Materials* 178, 1088-1095.
- Taylor, S.R., McLennan, S.M., 1995. The geochemical evolution of the continental crust. *Reviews Geophysics* 33(2), 241-265.
- The Iranian Department of Environment, 2013. Water quality standard of Iran (according to article no. 5 of the regulations for prevention of water pollution and article no. 188 of the fifth plan law), Deputy of Human Environment, Soil and Water Office.
- Toarovi, Z., Poli, P., Djordjevi, D., and Antonijevi, S., 2001. Lead distribution in water and its association with sediment constituents of the Barje lake (Leskovac, Yugoslavia). *Journal of Serbian Chemical Society Active Member* 66(10), 697-708.
- U.S. Environmental Protection Agency, 2018. 2018 Edition of the Drinking Water Standards and Health Advisories Tables. EPA 822-F-18-001. Office of Water, U.S. Environmental Protection Agency, Washington DC
- Vidinha, J.M., Rocha, F., Patinha, C., Silva, E., Andrade, C., 2006. Heavy metals contents on beach and dune sediments from Espinho to Mondego Cape (Portugal) influence of human activities. *Journal of Geochemical Exploration* 88, 404-407.
- von der Heyden, B.P., Roychoudhury, A.N., 2015. Application, Chemical Interaction and Fate of Iron Minerals in Polluted Sediment and Soils. *Current Pollution Report* 1, 265-279.
- Wilcox, Rand R., 2012. Introduction to robust estimation and hypothesis testing (3rd ed.). Academic Press.
- Xiao, R., Wang, S., Li, R., Wang, J.J., and Zhang, Z., 2017. Soil heavy metal contamination and health risks associated with artisanal gold mining in Tongguan, Shaanxi, China. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 141, 17-24.
- Yamani, M., Gorabi Gh., A., Mohammadkhan, Sh., Ganjaeian, H., 2017. The Evaluation of the Land Capabilities of the Shor River's Basin (Qorveh City) for the Development of the Urban Areas Using Fuzzy and ANP Models, *Hydrogeomorphology* 12, 1-23.



©2022 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.