

Research Article

## Concentration and enrichment of heavy metals in efflorescence secondary sulfate minerals and mine drainage of the Rahatabad kaolin mine, Isfahan province

Mehرداد Pasandi<sup>1\*</sup>, Hamid reza Pakzad<sup>1</sup>, Mohammad Ali Mackizadeh<sup>1</sup>, Shahla Advaei<sup>1</sup>

1- Department of Geology, University of Isfahan

**Keywords:** Heavy Metals, Secondary Sulfate Minerals, Mine Drainage Water, Rahatabad.

### 1-Introduction

Secondary sulfate minerals, also known as efflorescence salts, typically form due to evaporation and can absorb various heavy metals in their crystal structure (Jambor et al., 2000). Efflorescence salt is common in arid and semi-arid environments with sulfate minerals. It occurs when water evaporates from mineral surfaces, leaving behind a residue composed of sulfates and other salts, often with high concentrations of heavy metals due to their concentration in the remaining water after evaporation.

The formation and dissolution of these minerals depend on the temperature and relative humidity of the region, meaning changes in these parameters, including sediment and water quality, can significantly impact the environment (Valente and Gomes, 2009). Seasonal rains and the subsequent dissolution of efflorescence sulfate minerals can affect the distribution of metals in mining area sediments. These highly soluble minerals store metals during dry seasons and release them into the environment during wet seasons (Jamieson et al., 2005; Carmona et al., 2009). The dissolution of secondary sulfate minerals can mobilize heavy metals, potentially leading to a significant decrease in water quality. Additionally, the oxidation of sulfide minerals can result in acid mine drainage containing high concentrations of heavy metals, posing a severe environmental threat (Chou et al., 2013). This type of drainage is often characterized by low pH and elevated heavy metal concentrations, further highlighting its potential danger. Therefore, it is vital to monitor the concentrations of heavy metals in both mine drainage water and salt efflorescence to accurately assess the environmental impact of mining activities and develop appropriate mitigation strategies.

The abandoned kaolin mine under study is located near Rahatabad village in the southwest of Naein county, Isfahan province, Iran. Structurally, the mine occurs in the Central Iran Zone and Urmia-Dokhtar Magmatic Belt, east of the Qom-Zefreh fault system. Fault activities in this area have led to various hydrothermal alterations, forming the kaolin ore deposit. The host rock of the kaolin mine mainly comprises Eocene volcanic rocks such as basalt-andesite, trachyte, and rhyolite, as well as pyroclastic units, including tuffs and ignimbrites (Amini et al., 2003). Mining and excavation operations for extracting industrial kaolin soil in the abandoned Rahat Abad mine have resulted in ponds and water accumulation from rainfall and underground drainage. The mine has three large and small ponds in which efflorescence salt sediments are formed. The presence of sulfide minerals such as pyrite in the ore and their subsequent oxidation has led to the production of sulfates, while hydrothermal changes have caused the release of alkaline and alkaline soil elements into the ponds. This research aims to identify secondary efflorescence salt minerals, investigate the physicochemical factors involved in their formation and dissolution, and analyze the distribution of heavy metals in the efflorescence salts and mine drainage.

### 2-Material and methods

Brine and efflorescence salts were collected from two ponds formed by mining excavation. Electrical methods were employed to measure the Eh and pH of the salts and brine. Heavy metal concentrations in the salts and brines were determined using the ICP-AES method, while the sulfate content was assessed via

\* Corresponding author: m.pasandi@sci.ui.ac.ir

DOI: 10.22055/AAG.2024.44510.2398

Received: 2023-08-14

Accepted: 2024-03-02

titration. Efflorescence salt samples were examined with a binocular microscope using normal light to categorize their color based on the Munzel soil color table. Minerals of the efflorescence salts were identified through XRD analysis after their separation based on color.

### 3-Results

The pH of the brine samples ranges from 2.45 to 2.96, whereas in the salt phase, it ranges from 1.81 to 3.16, indicating a slightly higher acidity of the salt phase. Eh's lowest and highest values in the brine phase are 321 and 365 mV, respectively, while in the salt deposits, the values range from 265 to 289 mV. The identified minerals in the efflorescence salt samples include tamarugite, rhomboclase, szomolnokite, metasideronatrite, gypsum, ferricopiapite, magnesiocopiapite, bloedite, and konyaite.

The average concentration of major ions in the efflorescence salts (in ppm) is as follows: SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (647,764.4), Fe (62,968), Na (60,637.2), Al (35,104.6), Mg (25,207.4), and Ca (4,013.4). In the brine phase, the average concentration of major ions is as follows: SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (3,595.79), Na (654.2), Ca (317.23), Mg (214.28), Al (158.7), and Fe (143.8). The concentration of heavy metals in the efflorescent salts (in ppm) is as follows (in order of frequency): Cu (2,783.17), Ni (238.85), Mn (147.22), Co (137.76), Zn (27.37), Pb (3.34), and Cd (0.16). In the brine phase, the concentration of heavy metals is as follows (in order of abundance): Cu (9.908), Ni (0.905), Mn (0.603), Pb (0.349), Co (0.263), Zn (0.111), and Cd (0.16).

### 4-Conclusion

Cu, Mn, and Co are present in szomolnokite. Pb and Zn are found in gypsum, while Zn and Mn are detected in rhomboclase. Cu, Mn, and Fe are concentrated in the efflorescence salt samples containing rhomboclase and szomolnokite. The higher concentration of Cu in the efflorescence salts compared to the brine phase is attributed to its combination with sulfate minerals during evaporation. Cu is released from Mn-bearing minerals like amphibole, biotite, and muscovite during alteration and from minerals like covellite and chalcopyrite during weathering. Subsequently, Cu enters the lattice of bloedite and konyaite due to evaporation. Mg is present in samples containing bloedite and konyaite.

Mn originates from pyroxene, amphibole, and biotite minerals in igneous rocks. It substitutes for Fe in the structure of the mentioned primary minerals due to their similar ionic radii and is released during alteration. Mn can also be released from Fe oxides during oxidation. Tamarugite-containing samples contain Al and calcium, which are more concentrated in gypsum-containing samples—the oxidation of sulfide minerals such as pyrite forms sulfate and secondary sulfate minerals in the brine.

Bloedite and konyaite minerals concentrate Ni and Co. Ni can substitute for Mg in the amphibole structure due to their similar ionic radius and are released during the alteration process. Co substitutes for Fe in Fe-bearing minerals like pyrite due to their similar ionic radii and is released during oxidation. Zn can substitute for Fe and Mg in minerals such as biotite and muscovite due to ionic radius similarity and is released during weathering and alteration. Pb originates from galena in the source rock and is released during oxidation, entering the evaporation pond. Cd is primarily released by the oxidation of sphalerite in the source rock during weathering.

According to the enrichment factor calculations, Cu is significantly enriched, Co and Ni are highly enriched, and Pb, Mn, Zn, and Cd display low enrichment in the salt efflorescences. All heavy metals exhibit very high enrichment in the salt efflorescences compared to the brine. Based on the Pollution Load Index (PLI), the yellow and gray salt efflorescences fall into the contaminated category, while other samples are non-contaminated. According to the Geoaccumulation Index (I<sub>geo</sub>), the samples are heavy to highly contaminated with Cu, moderately contaminated with Co, not contaminated to slightly contaminated with Ni, and non-contaminated for other heavy metals.

### 5-References

Amini, B., Amini Chehargh, M.R., Emami, M.H., 2003. Geological map of Kajan, scale 1:100,000, Geological Survey of Iran.

- Carmona, D.M., Cano, Á.F, Arocena, J.M., 2009. Cadmium, copper, lead, and zinc in secondary sulfate minerals in soils of mined areas in Southeast Spain. *Geoderma* 150(1-2), 150-157. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2009.01.023>
- Chou, I.M., Seal II, R.R, Wang, A., 2013. The stability of sulfate and hydrated sulfate minerals near ambient conditions and their significance in environmental and planetary sciences. *Journal of Asian Earth Sciences* 62, 734-758. <https://doi.org/10.1016/j.jseaes.2012.11.027>
- Jambor, J.L., Nordstrom, D.K, Alpers, C.N., 2000. Metal-sulfate salts from sulfide mineral oxidation. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* 40(1), 303-350. <http://dx.doi.org/10.2138/rmg.2000.40.6>
- Jamieson, H.E., Robinson, C., Alpers, C.N., McCleskey, R.B., Nordstrom, D.K, Peterson, R.C., 2005. Major and trace element composition of copiapite-group minerals and coexisting water from the Richmond mine, Iron Mountain, California. *Chemical Geology* 215(1-4), 387-405. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2004.10.001>
- Valente, T.M., Gomes, C.L., 2009. Occurrence, properties and pollution potential of environmental minerals in acid mine drainage. *Science of the Total Environment* 407(3), 1135-1152. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2008.09.050>

HOW TO CITE THIS ARTICLE:

Pasandi, M., Pakzad, M., Mackizadeh, M., Advaei, S., 2024. Concentration and enrichment of heavy metals in efflorescence secondary sulfate minerals and mine drainage of the Rahatabad kaolin mine, Isfahan province. *Adv. Appl. Geol.* 14(2), 277-298.

DOI: 10.22055/AAG.2024.44510.2398

URL: [https://aag.scu.ac.ir/article\\_19064.html](https://aag.scu.ac.ir/article_19064.html)

©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

## تمرکز و غنی‌شدگی فلزات سنگین در کانی‌های سولفات‌ه‌ی ثانویه شوره‌ای و زه‌آب معدن کائولن راحت آباد، استان اصفهان

مهرداد پسندی\*

گروه زمین‌شناسی، دانشگاه اصفهان

حمیدرضا پاکزاد

گروه زمین‌شناسی، دانشگاه اصفهان

محمدعلی مکی زاده

گروه زمین‌شناسی، دانشگاه اصفهان

شهلا ادوای

گروه زمین‌شناسی، دانشگاه اصفهان

\* [m.pasandi@sci.ui.ac.ir](mailto:m.pasandi@sci.ui.ac.ir)

تاریخ دریافت: ۱۴۰۲/۰۵/۲۳ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۲/۱۲/۱۲

### چکیده

معدن کائولن متروکه مورد مطالعه در نزدیکی روستای راحت‌آباد واقع در جنوب غربی شهرستان نایین، استان اصفهان قرار دارد. از شورابه و نمک‌های شوره‌ای تشکیل شده در دو حوضچه حاصل از گودبرداری در معدن نمونه برداری شده و Eh، pH و غلظت فلزات سنگین نمونه‌ها تعیین گردیده‌اند. کانی‌های شوره‌ای پس از جداسازی بر اساس رنگ آنها به وسیله XRD شناسایی گردیده‌اند. کانی‌های شوره‌ای نمونه‌ها شامل تماروژیت، رمبوکلز و زمولنوکیت، متاسیدروناتریت، ژپیس، کپیاپیت آهن و منیزیم‌دار، بلودیت و کنیائیت هستند. فلزات سنگین مس، منگنز، نیکل و کبالت در کانی‌های بلودیت و کنیائیت، مس، منگنز و روی در کانی‌های گروه کپیاپیت، مس، منگنز و کبالت در کانی زمولنوکیت، سرب و روی در کانی ژپیس و روی و منگنز در کانی رمبوکلز تمرکز دارند. بر اساس فاکتور غنی‌شدگی، مس دارای غنی‌شدگی فوق‌العاده زیاد، کبالت و نیکل غنی‌شدگی زیاد و سرب، منگنز، روی و کادمیوم غنی‌شدگی کم در کانی‌های شوره‌ای هستند. همچنین تمام فلزات سنگین در رسوبات شوره‌ای نسبت به شورابه غنی‌شدگی بسیار بالایی نشان می‌دهند. بر اساس شاخص انباشت آلودگی (PLI) در بین رسوبات شوره‌ای، نمونه‌های زرد و خاکستری رنگ در محدوده آلوده و سایر نمونه‌ها در محدوده غیر آلوده قرار دارند. بر اساس شاخص زمین‌انباشتگی (Igeo)، نمونه‌های شوره رده خیلی آلوده تا شدیداً آلوده نسبت به مس، کمی آلوده به کبالت، غیر آلوده تا کمی آلوده به نیکل و نسبت به سایر فلزات در رده غیر آلوده قرار دارند.

**واژه‌های کلیدی:** فلزات سنگین، کانی‌های سولفات‌ه‌ی ثانویه، زه‌آب معدنی، معدن کائولن، راحت‌آباد

### ۱-مقدمه

معادن متروکه ممکن است مورد فرسایش واقع شده و به تدریج به بخشی از مناظر طبیعی زمین مبدل گردند. این مشکل به ویژه در مناطق روستایی کشورهای درحال توسعه تأثیرات مخربی را به صورت پنهان بر سلامتی انسان و محیط زیست وارد نموده است (Obiora et al., 2016; Del Rio-Salas et al., 2019).

آگاهی در خصوص ارتباط عناصر بالقوه سمی با ساختار کانی‌های موجود در پسماندهای معدنی برای ارزیابی و پایش ویژگی‌های هیدروژئوشیمیایی و پتانسیل آلاینده‌ی

پسماندهای معدنی ایجاد شده در حین معدن‌کاری در معادن فعال و یا به صورت رها شده در معادن متروکه، در صورت عدم پاکسازی جزء منابع مهم عناصر بالقوه سمی در محیط زیست محسوب می‌شوند. این مواد ممکن است به مدت ده‌ها تا صدها سال در وسعتی بالغ بر ده‌ها هکتار بدون پوشش مانده (Mendez and Maier, 2008; Del Rio-Salas et al., 2019) و به عنوان منبع آلاینده‌ها در مقیاس وسیع عمل نمایند. علاوه بر این، پسماندهای

2018). ترسیب نمک‌های سولفات تبخیری به صورت موقتی باعث کاهش آلاینده‌گی عناصر بالقوه سمی در زه‌آب معادن می‌شود. اما حل شدن این نمک‌ها به هنگام بارش منجر به اسیدی شدن سریع زه‌آب و آزاد شدن مقادیر زیادی از سولفات‌ها، فلزات و شبه فلزات می‌گردد (Cánovas et al., 2018; Nieva et al., 2021). بارش‌های شدید به همراه تبخیر سریع و نفوذ کم آب، تشکیل نمک‌های شوره‌ای بر روی سطوح پسماندهای معدنی را تشدید می‌کند (Mendez and Maier, 2008; Del Rio-Salas et al., 2019).

از سوی دیگر، انتقال آلاینده‌ها به صورت گرد و غبار توسط باد نقش مهمی در پراکنش آلاینده‌ها در مناطق خشک و نیمه‌خشک دارد (Csavina et al., 2012; Del Rio-Salas et al., 2019). پراکنش ذرات پسماندهای معدنی توسط باد به دلیل طبیعت این توده‌ها از جمله ریز دانه بودن، نیمه تحکیم یافته بودن و عدم وجود پوشش گیاهی بر روی سطوح آن، قابل توجه‌تر است. علاوه بر این، نوسانات دما سبب ایجاد ترک در نمک‌های شوره‌ای شکل گرفته در فصول خشک می‌گردد و در نتیجه منجر به کاهش چسبندگی این مواد شده و پراکنش آلاینده‌ها را توسط باد تسریع می‌نماید. لذا این پدیده به‌خصوص در مناطق خشک و نیمه‌خشک که فرسایش بادی بسیار موثر است، خطر قابل توجهی را برای سلامتی انسان و محیط زیست ایجاد می‌کند (Csavina et al., 2012; Del Rio-Salas et al., 2019). بنابراین مطالعه خصوصیات کانی‌های شوره‌ای پسماندهای معدنی و عناصر بالقوه سمی موجود در این کانی‌ها به‌ویژه در معادنی که در رژیم‌های اقلیمی خشک و نیمه‌خشک واقع گردیده‌اند، در پیش‌بینی پتانسیل آلاینده‌گی عناصر بالقوه سمی و عملیات معدن کاری و گود برداری برای استخراج خاک صنعتی کائولن در معدن متروکه راحت‌آباد منجر به تجمع پسماند معدنی، ایجاد حوضچه و تجمع آب حاصل از بارش و زه‌آب زیرزمینی می‌شود. معدن راحت‌آباد دارای سه حوضچه (یک حوضچه بزرگ و دو حوضچه کوچک) است که در آن‌ها رسوبات شوره‌ای تشکیل شده‌اند. وجود کانی‌های سولفیدی مانند پیریت در سنگ معدن و اکسیداسیون آن‌ها منجر به تولید سولفات گردیده و همچنین

زه‌آب‌ها در مناطق معدنی بسیار حائز اهمیت است. زه‌آب اسیدی معدن محصول دگرسانی پسماندهای حاوی سولفیدهای فلزی در مناطق معدنی است (Basallote et al., 2019; Newman et al., 2020). هوازدگی و اکسایش کانی‌های سولفیدی موجود در پسماندهای معدنی و بویژه در لایه سطحی تحت اشباع آن می‌تواند زه‌آب‌های شدیداً اسیدی با غلظت‌های بالایی از یون‌های آهن، سولفات و عناصر بالقوه سمی مانند Cu, Cd, As, Zn, Pb, Ni, Mo, Co ایجاد نماید (Jamieson et al., 2005; Carmona et al., 2009; Dimitrova et al., 2019). نشأت این محلول بسیار اسیدی غنی از فلزات و شبه فلزات بالقوه سمی می‌تواند تأثیر منفی بر کیفیت منابع آبی مجاور داشته باشد (Bigham and Nordstrom, 2000; Lu et al., 2005; Chou et al., 2013). کانی‌های سولفات به صورت نمک‌های شوره‌ای قابل حل از طریق هیدرولیز و تبخیر آب‌های غنی از سولفات‌ها در اقلیم‌های خشک و نیمه‌خشک رسوبگذاری می‌شوند و ممکن است عناصر متنوعی را در ساختار بلوری خود جای دهند (Jambor et al., 2000; Hammarstrom et al., 2005; Antivachi et al., 2017; Cala-Rivero et al., 2018; Nieva et al., 2021). این نمک‌ها به راحتی می‌توانند در آب حل شده و آلاینده‌ها را به سیستم‌های هیدرولوژیکی انتقال دهند (Hammarstrom et al., 2005; Del Rio-Salas et al., 2019). پایداری کانی‌های سولفات شوره‌ای به دما، رطوبت نسبی و ترکیب آنها بستگی دارد (Valente and Gomes, 2009; Pi-Puig et al., 2020; Antivachi et al., 2017). تشکیل این کانی‌ها نمایانگر برهم‌کنش سنگ‌ها با آب سطحی و آب زیرزمینی است و واکنش‌های مربوط به این کانی‌ها می‌توانند تأثیر قابل ملاحظه‌ای بر کیفیت منابع آب داشته باشند (Antivachi et al., 2017). همچنین انحلال شوره‌ها و نفوذ آن‌ها به درون خاک بطور قابل ملاحظه‌ای هدایت الکتریکی (EC) خاک را افزایش می‌دهند و ممکن است رشد گیاهان را در دراز مدت مختل سازند (Moncur et al., 2015). این کانی‌های سولفات به‌سیار انحلال پذیر فلزات را در طی فصول خشک ذخیره نموده و در طی فصول مرطوب آنها را در محیط آزاد می‌نمایند (Jamieson et al., 2005; Antivachis et al., 2017; Cala-Rivero et al.,

سنگ‌های آذرآواری‌های ائوسن پیشین بوده و در مسیر گسل‌ها و شکستگی‌ها تشکیل و توسعه یافته است. عملکرد گسل‌ها در این منطقه منجر به شکستگی‌های فراوان، پهنه‌های برشی شده و زمینه انواع دگرسانی‌های گرمابی (سرستی شدن، کلریتی شدن و رسی شدن) و در پی آن تشکیل ذخیره کائولینیتی را فراهم نموده است. کانی‌های واکنش‌پذیر درون سنگ‌های آتشفشانی عمدتاً پلاژیوکلاز به همراه شیشه‌های آتشفشانی موجود در زمینه سنگ می‌باشند که به کانی‌های رسی دگرسان شده‌اند. در اثر اکسیداسیون پیریت توسط آبهای جوی در منطقه شرایط اسیدی ایجاد شده و در چنین شرایطی کانی‌های اولیه دگرسان شده و به کانی‌های رسی و سایر کانی‌ها دگرسان تبدیل شده‌اند.

### ۳- روش پژوهش

۵ نمونه شوره (بر اساس تغییرات رنگ) از اطراف و داخل حوضچه‌های معدن و همچنین ۳ نمونه شورابه از آب موجود در حوضچه‌ها توسط ظروف پلی‌اتیلن نمونه‌برداری شد (شکل ۳).

کد رنگی نمونه‌های شوره‌های حوضچه‌ها بر طبق جدول رنگ خاک مونزل (Munsell Soil Color Chart) (Macbeth Division of Kollmorgen Instruments Corporation, 1994) به وسیله میکروسکوپ با نور معمولی مشخص گردید. بر این اساس نمونه‌های با کد و رنگ زرد زیتونی 5Y 6/6، زرد مایل به قرمز 7.5 YR 8/6، سفید با بلورهای سوزنی 5Y 8/1، زرد 5Y 8/8 و خاکستری مایل به آبی 5PB 8/1 تشخیص داده شدند (شکل ۴).

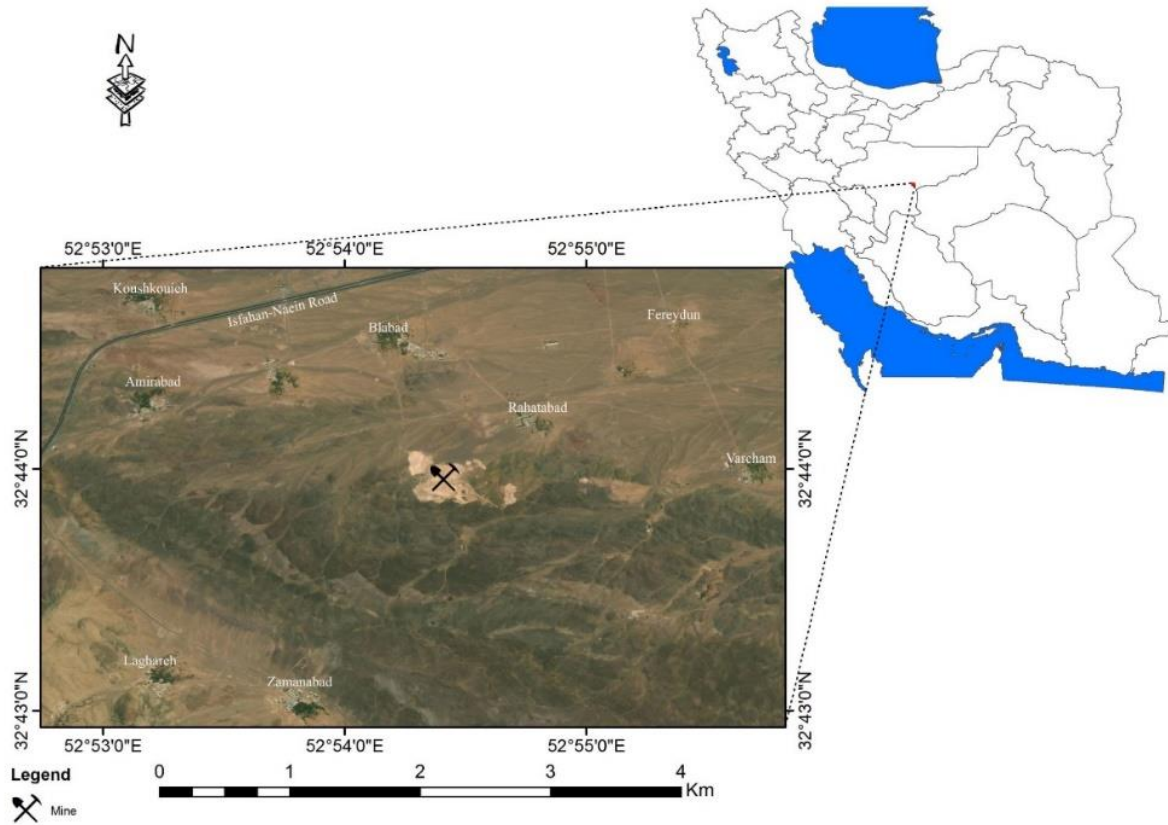
pH و Eh شوره و شورابه به روش الکتریکی (Carter and Gregorich, 2007; Humphries et al., 2010) تعیین گردید. اندازه‌گیری غلظت فلزات سنگین در شوره‌ها و نمونه‌های شورابه به روش ICP-AES صورت گرفته است. همچنین میزان سولفات نمونه‌های شورابه و شوره به روش تیتراسیون (ASTM Standard D3875-03, 2003; ASTM Standard D4130-03, 2003) اندازه‌گیری گردید.

دگرسانی‌های هیدروترمالی موجب آزاد شدن عناصر قلیایی و قلیایی خاکی در حوضچه‌ها شده است. لذا شناخت کانی‌های ثانویه شوره‌ای، بررسی عوامل فیزیکی و شیمیایی در تشکیل و انحلال این کانی‌ها و همچنین توزیع و غنی‌شدگی فلزات سنگین در این کانی‌ها و زه‌آب معدن راحت‌آباد از اهداف این پژوهش می‌باشد.

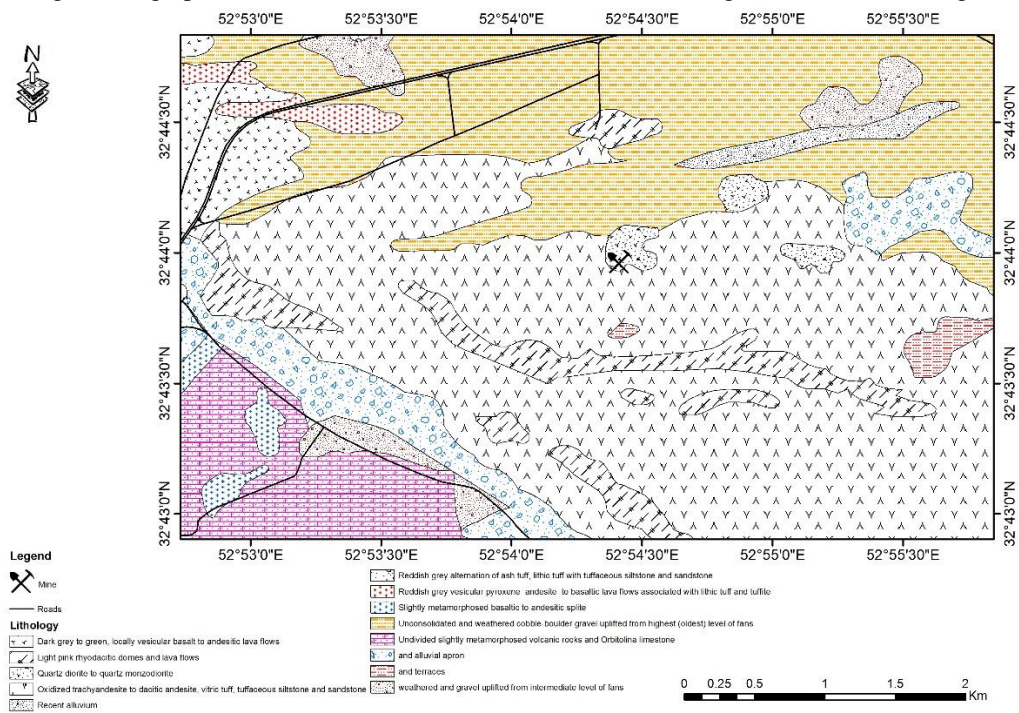
### ۲- زمین‌شناسی

معدن کائولن راحت‌آباد با مختصات جغرافیایی  $32^{\circ}36'31''$  تا  $52^{\circ}49'00''$  شرقی و  $32^{\circ}36'31''$  شمالی در جنوب‌غربی نایین قرارداد (شکل ۱). میانگین دمای هوا از  $4/9$  درجه سانتیگراد تا  $31/6$  درجه سانتیگراد متغیر است. میانگین ماهانه رطوبت نسبی از حداقل  $20/5$  درصد تا  $42/7$  درصد می‌باشد. مجموع بارش سالانه منطقه  $100/8$  میلی‌متر است (Isfahan Weather Forecast Organization, 2015).

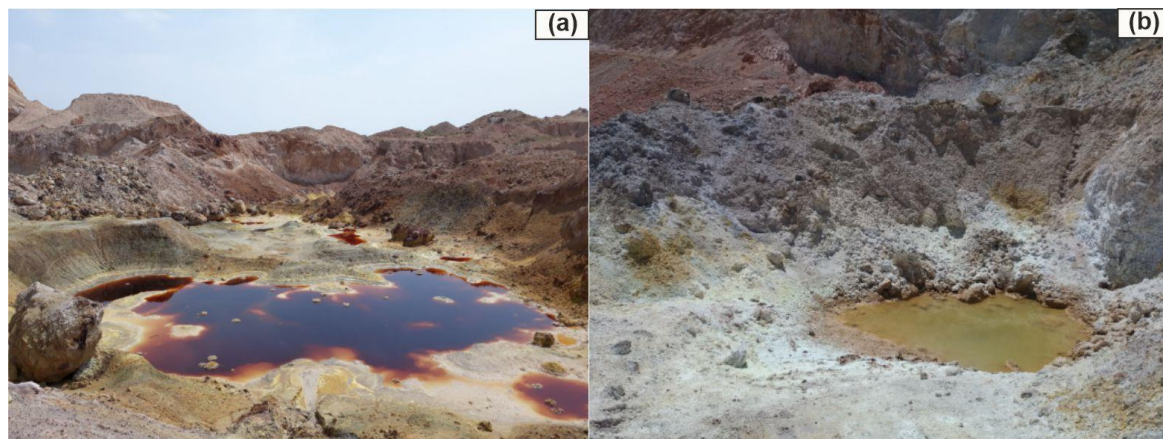
این معدن در زون ایران مرکزی و در نوار ماگمایی ارومیه- دختر و در شرق سامانه گسلی بزرگ قم- زفره واقع شده است. بارزترین واحدهای سنگی موجود در حوضه آبریز منطقه مورد مطالعه شامل سنگ‌های ولکانیکی تا حد واسط و آهک (به سن کرتاسه پیشین)، آندزیت و تراکی- آندزیت (به سن کرتاسه پسین)، ماسه سنگ و کنگلومرای سازند کرمان (به سن ائوسن پیشین)، سنگ‌های آتشفشانی آندزیتی، توف و کائولینیت (به سن ائوسن پسین)، ماسه سنگ و مارن (به سن میوسن) هستند بر طبق نقشه زمین‌شناسی منطقه (Amini et al., 2003) سنگ میزبان کائولن راحت‌آباد عمدتاً سنگ‌های آتشفشانی ائوسن (بازالت- آندزیت، آندزیت، پیروکسن آندزیت- تراکیت، تراکی داسیت و ریولیت) و واحدهای پیروکلاستیکی عمدتاً توف‌ها و ایگنمبرایت‌ها می‌باشند (شکل ۲). کوارتز، پلاژیوکلاز، کلریت، دیاسپور، آمفیبول، پیروکسن و کانی‌های اوپاک (پیریت، کالکوپیریت، هماتیت، کولیت، کالکوسیت، مالاکیت و گوتیت)، مینامیت، ایلیت و کائولینیت کانی‌های تشکیل دهنده این سنگ‌ها هستند. ذخیره معدنی راحت‌آباد دارای مرز گسلی با سنگ‌های آتشفشانی و



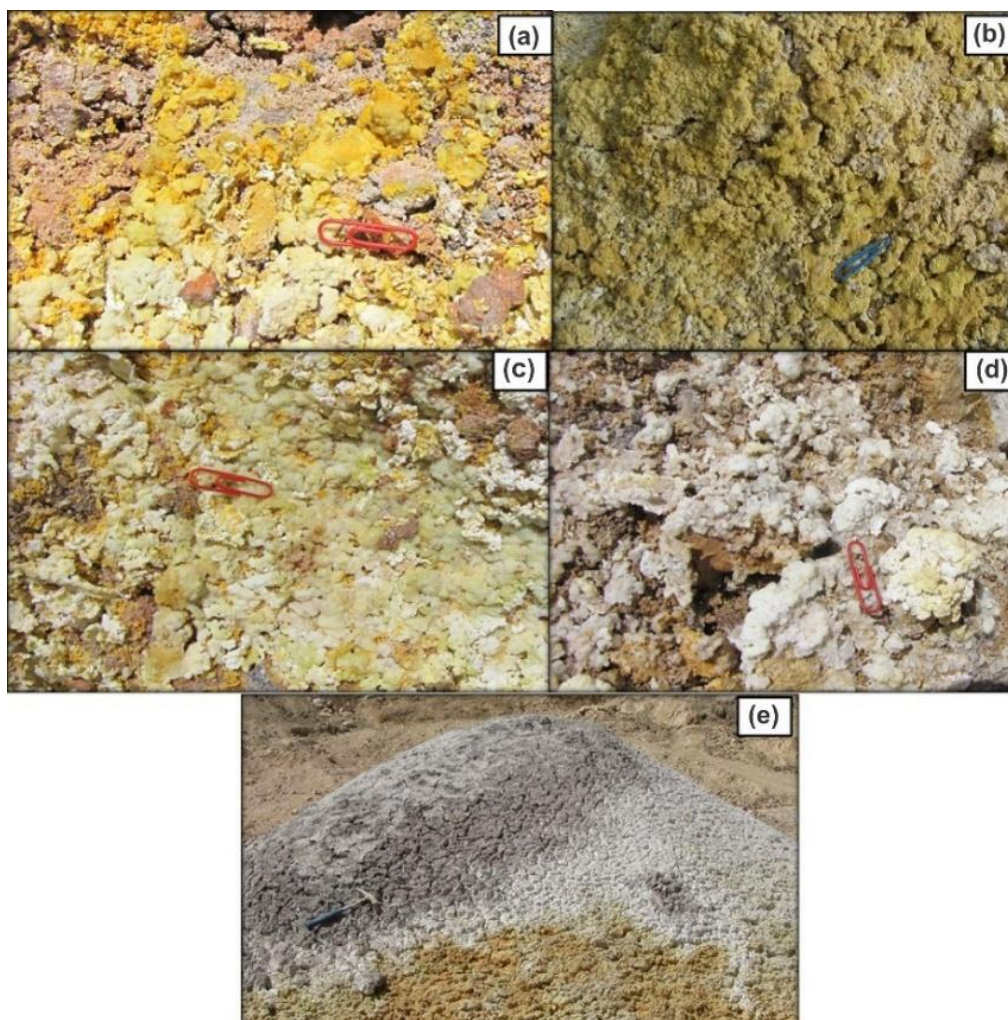
شکل ۱- موقعیت جغرافیایی معدن کائولن راحت آباد بر روی تصویر ماهواره‌ای Google Earth  
 Fig. 1. Geographical location of Rahat Abad kaolin mine on Google Earth satellite image



شکل ۲- نقشه زمین شناسی محدوده مورد مطالعه (برگرفته از Amini et al., 2003)  
 Fig. 2. Geological map of the study area (after Amini et al., 2003)



شکل ۳- (a) و (b) حوضچه‌ها و رسوبات شورهای در معدن راحت آباد  
Fig. 3. (a) & (b) Ponds and efflorescent salt sediments in the Rahatabad mine



شکل ۴- نمونه‌های شور با رنگ های متنوع (a) نمونه زرد مایل به قرمز با کد رنگی 7.5 YR 8/6، (b) نمونه زرد زیتونی با کد رنگی 5Y 6/6، (c) نمونه زرد با کد رنگی 5Y8/8، (d) سفید با بلورهای سوزنی با کد رنگی 5Y 8/1 و (e) خاکستری مایل به آبی با کد رنگی 5PB 8/1  
Fig. 4. the efflorescent salt samples with various colors and different color codes (a) Reddish yellow (7.5 YR 6/8), (b) Olive yellow (5Y 6/6), (c) Yellow (5Y8/8), (d) White with needle crystals (5Y 8/1) and (e) Bluish gray (5PB 8/1)

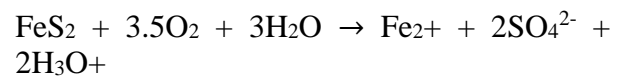


#### ۴- نتایج و بحث

##### ۴-۱- pH و Eh شورابه و کانی‌های شورابه‌ای

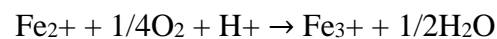
مقدار pH نمونه‌های شورابه از ۲/۴۵ تا ۲/۹۶ تغییر می‌کند، در صورتی که در فاز شوره قدری اسیدی‌تر بوده و دارای کمترین و بیشترین مقدار ۱/۸۱ و ۳/۱۶ و میانگین ۲/۵۶ می‌باشد. کمترین و بیشترین مقدار Eh فاز شورابه ۳۲۱ و ۳۶۵ میلی‌ولت می‌باشد، در حالی که در رسوبات شورابه‌ای از ۲۶۵ تا ۲۸۹ میلی‌ولت متغیر است (جدول ۱). منبع اسیدیته اکسیداسیون کانی‌های پیریت و کالکوپیریت می‌باشد (Antivachis et al., 2017) که طبق واکنش زیر H<sup>+</sup> تولید می‌کنند.

واکنش ۱



علاوه بر این در شورابه‌های حاوی آهن طبق واکنش زیر اسیدیته محیط شدیداً افزایش می‌یابد (Moncur et al., 2005).

واکنش ۲



##### ۴-۲- غلظت یون‌های اصلی تشکیل دهنده کانی‌های شورابه‌ای

شورابه‌ای

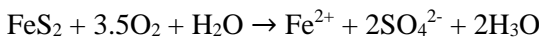
میانگین فراوانی یون‌های اصلی کانی‌های شورابه‌ای بر حسب ppm به ترتیب فراوانی شامل سولفات (۶۴۷۷۶۴/۴) < آهن (۶۲۹۶۸) < سدیم (۶۰۶۳۷/۲) < آلومینیم (۳۵۱۰۴/۶) < منیزیم (۲۵۲۰۷/۴) < کلسیم (۴۰۱۳/۴) و در فاز شورابه شامل سولفات (۳۵۹۵/۷۹) < سدیم (۶۵۴/۲) < کلسیم (۳۱۷/۲۳) < منیزیم (۲۱۴/۲۸) < آلومینیم (۱۵۸/۷) < آهن (۱۴۳/۸) می‌باشد (جدول ۲).

##### ۴-۲-۱- آهن

میانگین مقدار عنصر آهن در نمونه‌های شورابه (۱۴۳ ppm) بسیار کمتر از شوره (۶۲۹۶۸ ppm) است (جدول ۲). زیرا در فصل خشک آهن موجود در شورابه وارد شبکه کانی‌های سولفات ثانویه شده و مقدار آن در داخل شورابه کاهش می‌یابد (Valente and Gomes, 2009). مقدار بالای آهن در نمونه Re5 بدلیل حضور کانی‌های آهن‌دار رمبولکاز (HFe(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O) و زمولنوکیوت (Fe<sub>5</sub>O<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O) می‌باشد. آهن در شرایط بسیار اسیدی حداکثر جذب را دارد

(Moncur et al., 2015) که در حوضچه مورد مطالعه نیز بیشترین غلظت آهن در نمونه شوره با pH بسیار پایین ۱/۸۱ (Re5) می‌باشد. آهن مورد نیاز برای ته‌نشست دو کانی آهن‌دار شورابه‌ای از واکنش زیر حاصل می‌شود (Bigham and Nordstrom, 2000):

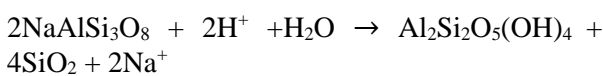
واکنش ۳



##### ۴-۲-۲- سدیم

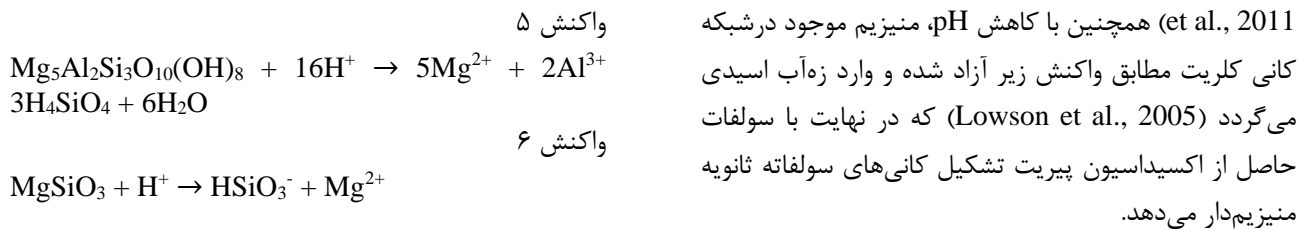
بیشترین غلظت سدیم در نمونه‌های شورابه‌ای حاوی کانی‌های سدیم‌دار تماروژیت (NaAl(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O)، بلودیت (Na<sub>2</sub>Mg(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O) و کنیائیت (Na<sub>2</sub>Mg(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·5H<sub>2</sub>O) وجود داشته و کمترین مقدار آن در نمونه‌ی با کانی‌های گروه کپیائیت است که سدیم فقط به صورت فرعی می‌تواند وارد شبکه آن‌ها شود (Berry, 1974). میانگین غلظت عنصر سدیم نیز در فاز شورابه ۶۵۴/۲ ppm بسیار کمتر از فاز شوره (میانگین ۶۰۶۳۷/۲ ppm) است (جدول ۲). در شرایط pH اسیدی حاکم بر حوضچه‌ها سدیم بصورت محلول وجود دارد (Naoto Takeno, 2005) و بنابراین پتانسیل ورود در ساختار شوره را دارد. هوازدگی شدید پلاژیوکلازهای سنگ منشا مانند آلبیت باعث تولید مقدار بالایی سدیم می‌شود (Liu et al., 2018) که توسط زهاب اسیدی وارد حوضچه‌ها گردیده و در طی فصل خشک وارد شبکه کانی‌های سولفات شوره‌ای می‌گردد (Antivachis et al., 2017).

واکنش ۴



##### ۴-۲-۳- منیزیم

میانگین میزان عنصر منیزیم در فاز شورابه (۲۱۴/۲۸ ppm) نیز بسیار کمتر از فاز شوره (۲۵۲۰۷/۴ ppm) می‌باشد (جدول ۲). بیشترین مقدار منیزیم در نمونه Re1 (زرد) به دلیل وجود کانی‌های منیزیم‌دار بلودیت (Na<sub>2</sub>Mg(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O) و کنیائیت (Na<sub>2</sub>Mg(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·5H<sub>2</sub>O) می‌باشد. منیزیم در شرایط pH اسیدی بصورت Mg<sup>2+</sup> وجود داشته (Naoto Takeno, 2005) و بنابراین پتانسیل جذب بالایی در شوره (در ساختار کانی) و بصورت محلول در شورابه دارد. هوازدگی کانی‌های منیزیم‌دار مانند آمفیبول و بیوتیت در سنگ منشا باعث آزاد شدن منیزیم بر طبق واکنش زیر می‌شود (Rashid



جدول ۱- مقدار pH نمونه های مورد مطالعه راحت آباد (w: شورابه و e: شوره)، Re1: شوره زرد، Re2: شوره زرد مایل به قرمز، Re3: شوره سفید، Re4: شوره زرد زیتونی، Re5: شوره خاکستری مایل به آبی و Rw: شورابه)

Table 1. pH of the studied samples (w: brine and e: efflorescent salts, Re1: Yellow efflorescent salt, Re2: Reddish Yellow efflorescent salt, Re3: White efflorescent salt, Re4: Olive Yellow efflorescent salt, Re5: Bluish Gray efflorescent salt and Rw: brine)

Efflorescent Salt Sample ID	pH	Eh(mv)
Re <sub>1</sub>	2.1	282
Re <sub>2</sub>	3.09	280
Re <sub>3</sub>	3.16	273
Re <sub>4</sub>	2.65	265
Re <sub>5</sub>	1.81	289
Brine Sample ID	pH	Eh(mv)
Rw <sub>1</sub>	2.96	321
Rw <sub>2</sub>	2.45	356
Rw <sub>3</sub>	2.23	201
Rw <sub>4</sub>	3.49	292

جدول ۲- غلظت عناصر اصلی و سولفات (برحسب ppm) در رسوبات شوره و شورابه

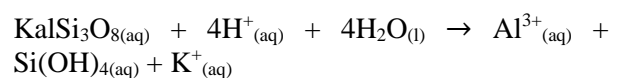
Table 2. Concentration of the major ions (in ppm) in the efflorescent salt sediments and brine

Efflorescent Salt Sample ID	Fe	Na	Al	Mg	Ca	SO <sub>4</sub>
Re <sub>1</sub> (yellow)	8565.5	95000.8	19050.1	60772.4	691.8	678511.4
Re <sub>2</sub> (reddish yellow)	98240.5	67981.9	31404.3	9979.4	12678.2	554822.9
Re <sub>3</sub> (white)	50650.2	76535.4	46465.9	16745.8	1224.7	668438
Re <sub>4</sub> (olive yellow)	56172.8	30536.7	40200.9	19990.2	3849.3	610379.5
Re <sub>5</sub> (bluish gray)	101211	33131	38401.6	18549.4	1622.7	726670.2
Average	62968	60637.2	35104.6	25207.4	4013.4	647764.4
Brine Sample ID	Na	Ca	Mg	Al	Fe	SO <sub>4</sub>
Rw <sub>1</sub>	264.4	56.47	30.99	0.07	0.59	49.09
Rw <sub>2</sub>	1207.5	660.96	630.68	551	529	9193.12
Rw <sub>3</sub>	523.5	356.16	119.51	70.72	35	3303.61
Rw <sub>4</sub>	621.2	195.34	75.95	12.99	11	1837.35
Average	654.2	317.23	214.28	158.7	143.8	3595.79

#### ۴-۲-۴- آلومینیوم

میانگین غلظت آلومینیوم در فاز شورا به ۱۵۸/۷ نیز از رسوبات شوره‌ای ۳۵۱۰۴/۶ pm بسیار کمتر است. (جدول ۲). بیشترین غلظت در شوره دارای کانی تاماروژیت (NaAl(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O) است که ۱۰۰ درصد نمونه را تشکیل می‌دهد و کمترین غلظت این کانیون در نمونه‌ی با کانی‌های تاماروژیت، بلودیت و کنیائیت (کانی‌های منیزیم-سدیم‌دار) است. اسید حاصل از اکسیداسیون سولفیدها باعث انحلال کانی‌های آلومینوسیلیکات می‌گردد (Gunsinger et al., 2006) زیرا که انحلال آلومینو سیلیکات‌ها در شرایط بسیار اسیدی رخ می‌دهد (Jambor et al., 2000). آلومینیوم در طی این فرآیند ذیل از کانی‌های آلومینو سیلیکات (مانند آلبیت، آنورتیت، اورتوکلز و سانیدین) سنگ منشا طبق واکنش زیر آزاد می‌شوند (Bigham and Nordstrom, 2000).

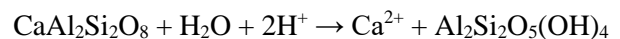
واکنش ۷



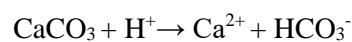
#### ۴-۲-۵- کلسیم

میانگین غلظت کلسیم در فاز شورا به ۳۱۷/۲۳ ppm و در نمونه‌های شوره دارای میانگین ۴۰۱۳/۴ ppm می‌باشد (جدول ۲). بیشترین غلظت کلسیم مربوط به نمونه حاوی کانی ژپس است. کلسیم موجود در زه‌آب معدن به فرم Ca<sup>2+</sup> حضور دارد (Naoto Takeno, 2005) که در اثر فرآیندهای انحلال و آلتراسیون از کانی‌های کلسیم‌دار کلسیت و آنورتیت در سنگ آزاد گردیده است. از تجزیه آنورتیت موجود در سنگ میزبان (آندزیت)، همزمان با تشکیل کائولینیت یون Ca<sup>2+</sup> طبق واکنش زیر آزاد می‌شود (Liu et al., 2018):

واکنش ۸



واکنش ۹



#### ۴-۲-۶- سولفات

میانگین غلظت یون سولفات در شورا به ۳۵۹۵/۷۹ و در فاز شوره ۶۴۷۷۶۴/۴۰ است (جدول ۲). غلظت یون سولفات در شورا به تا زمان تشکیل کانی‌های کنیائیت و بلودیت افزایش یافته سپس کاهش می‌یابد (Warren, 2006). بنابراین با توجه به اینکه تکامل کانی‌شناسی سولفات در حوضچه تا مراحل تشکیل این کانی‌ها (بلودیت و کنیائیت) پیش رفته، غلظت این یون در شوره

بیشتر است. سولفات موجود در شورا به و کانی‌های سولفات‌ه ثانویه از اکسیداسیون کانی‌های سولفیدی معدن مانند پیریت پدید می‌آیند (Antivachis et al., 2017).

#### ۴-۳- کانی‌های شوره‌ای حوضچه‌های معدن

اکسیداسیون کانی‌های سولفور ه مانند پیریت موجب افزایش اسیدیته، سولفات و فلزات در زه‌آب شده و ته‌نشینی نمک‌های هیدراته حاوی فلزات را از طریق فرآیند تبخیر در طول دوره‌های خشک فراهم آورده است. نمک‌های شوره‌ای تشکیل شده در اطراف حوضچه‌های معدن به رنگ‌های سفید، خاکستری مایل به آبی روشن، زرد، زرد زیتونی و زرد مایل به قرمز وجود دارند (جدول ۳). کانی‌های سولفات ثانویه نمونه‌های شوره‌ای حوضچه‌ها براساس نتایج حاصل از آنالیز اشعه ایکس (شکل ۵) شامل تاماروژیت (Tamarugite)، بلودیت (Blodite)، کپیاپیت آهن (Ferricopiapite)، کپیاپیت منیزیم‌دار (Magnesiocopiapite)، متاسیدروناتریت (Metasideronatrite)، ژپس (Gypsum)، رمبوکلز (Rhomboclase)، زومولنوکی (Szomolnokite) و کنیائیت (Konyaite) می‌باشد (جدول ۳) که در ذیل بحث می‌گردند.

#### ۴-۳-۱- کپیاپیت آهن‌دار

(Fe<sub>4</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>(OH)<sub>2</sub>.20H<sub>2</sub>O) و کپیاپیت منیزیم‌دار (MgFe<sub>4</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>(OH)<sub>2</sub>.20H<sub>2</sub>O)

کپیاپیت آهن‌دار ۴۱/۹ درصد و کپیاپیت منیزیم‌دار ۵۸/۱ درصد از نمونه Re<sub>4</sub> را تشکیل می‌دهد (جدول ۳). کپیاپیت به رنگ زرد زیتونی وجود دارد. pH نمونه‌ی حاوی این کانی ۲/۶۵ است. کانی‌های پیریت، کلریت و آمفیبول موجود در سنگ‌های در برگیرنده توده معدنی منشا عناصر آهن، سولفات و منیزیم در کانی‌های ثانویه و بالتبع شورا به می‌باشند.

#### ۴-۳-۲- متاسیدروناتریت

(Na<sub>4</sub>Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>(OH)<sub>2</sub>.3H<sub>2</sub>O)

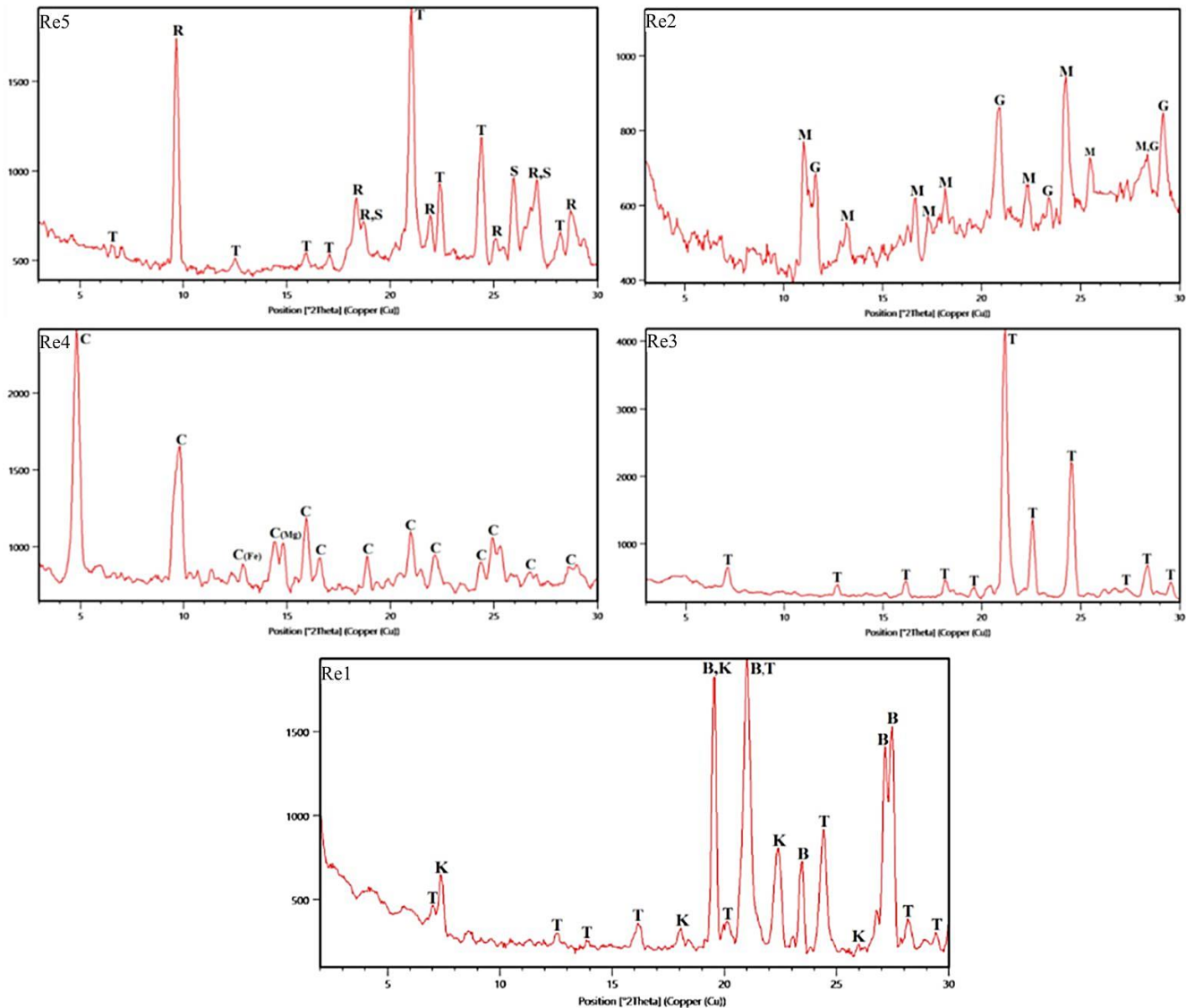
متاسیدروناتریت حاصل دی‌هیدراسیون سیدروناتریت (Na<sub>4</sub>Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>(OH)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O) می‌باشد این کانی ۷۰/۷ درصد از نمونه Re<sub>2</sub> را تشکیل می‌دهد (جدول ۳). نمونه‌ی حاوی این کانی دارای pH به میزان ۳/۰۹ می‌باشد. این کانی به رنگ زرد مایل به قرمز همراه با کانی ژپس در نمونه‌ی Re<sub>2</sub> وجود دارد. سولفات و سدیم لازم برای تشکیل این کانی از شورا به حوضچه‌ها در نتیجه اکسیداسیون پیریت (آزاد شدن

تشکیل می‌دهد (جدول ۳). نمونه‌های حاوی این کانی دارای pH ۱/۸۱ تا ۳/۱۶ می‌باشند.  $SO_4^{2-}$ ، سدیم و آلومینیم در اثر اکسیداسیون پیریت و دگرسانی کانی‌های حاوی کاتیون‌های آلومینیوم و سدیم (مانند آلبیت) از سنگ منشا آزاد شده و توسط زه‌آب وارد حوضچه می‌گردد و سپس در اثر تبخیر در طی فصل خشک این کانی تشکیل می‌شود.

آهن و سولفات) و دگرسانی کانی‌های فلدسپاته سدیم‌دار از جمله آلبیت (آزاد شدن سدیم) تامین می‌شود.

#### ۴-۳-۳-تاماروزیت ( $NaAl(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ )

تاماروزیت در نمونه‌ها دارای رنگ زرد بوده و در نمونه‌های Re3، Re5 و Re1 به ترتیب ۱۰۰، ۴۳/۸ و ۴۸/۵ درصد از نمونه را



شکل ۵- نمودارهای آنالیز XRD شوره‌های مورد مطالعه منطقه راحت‌آباد (M: متاسیدروناتریت و G: ژپس، T: تاماروزیت، K: کنیائیت و B: بلودیت،

R: رمبوکلز و S: زومولنوکیت، C: کپیائیت منیزیم و آهن‌دار)

Fig. 5. diagrams of XRD analysis of the studied efflorescent salt samples (M: metasideronatrinite and G: gypsum, T: tamarugite, K: konyaite and B: bloedite, R: rhomboclase and S: szomolnokite, C: Mg and Fe-bearing copiapite)

جدول ۳- کانی‌های شوره‌ای شناسایی شده توسط آنالیز XRD در نمونه‌های حوضچه‌های معدن راحت‌آباد

Table 3. the efflorescent salt minerals identified by XRD analysis in the samples

Efflorescent Salt Sample ID	Mineral	Chemical Formula	%
Re <sub>5</sub> (light bluish gray)	Tamarugite	NaAl(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	48.52
	Rhombochase	HFe(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O	26.2
	Szomolnokite	FeSO <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O	25.3
Re <sub>2</sub> (reddish yellow)	Metasideronatrite	Na <sub>4</sub> Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> (OH) <sub>2</sub> ·3H <sub>2</sub> O	70.7
	Gypsum	CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	29.3
Re <sub>4</sub> (olive yellow)	Magnesiocopiapite	MgFe <sub>4</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> (OH) <sub>2</sub> ·20H <sub>2</sub> O	58.1
	Ferricopiapite	Fe <sub>4</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> (OH) <sub>2</sub> ·20H <sub>2</sub> O	41.9
Re <sub>3</sub> (white)	Tamarugite	NaAl(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	100
	Blodite	Na <sub>2</sub> Mg(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O	43.7
Re <sub>1</sub> (yellow)	Konyaite	Na <sub>2</sub> Mg(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·5H <sub>2</sub> O	12.5
	Tamarugite	NaAl(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	43.8

#### ۴-۳-۷- زمولنوکیٹ (FeSO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O)

این کانی به رنگ آبی در نمونه Re5 با فراوانی ۲۵/۳ درصد همراه با کانی‌های تاماروژیت و رمبوکلز وجود دارد (جدول ۳). نمونه حاوی این کانی دارای pH ۱/۸۱ می‌باشد. آهن و سولفات مورد نیاز برای تشکیل این کانی مشابه رمبوکلز از اکسیداسیون پیریت تامین می‌گردد (Khoeurm et al., 2019).

#### ۴-۳-۸- ژپیس (CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O)

ژپیس به مقدار ۲۹/۳ درصد در نمونه Re2 همراه با کانی متاسیدروناتریت تشکیل شده است (جدول ۳). نمونه حاوی این کانی دارای pH ۳/۰۹ می‌باشد. از اکسیداسیون پیریت یون سولفات آزاد شده و از واکنش آن با یون Ca<sup>2+</sup> کانی ژپیس تشکیل می‌گردد.

#### ۴-۴- فلزات سنگین

غلظت فلزات سنگین در کانی‌های شوره‌ای بر حسب ppm به ترتیب فراوانی شامل مس (۲۷۸۳/۱۷)، نیکل (۲۳۸/۸۵) منگنز (۱۴۷/۲۲)، کبالت (۱۳۷/۷۶)، روی (۲۷/۳۷)، سرب (۳/۳۴۸) و کادمیوم (۰/۱۶) و در فاز شورا به صورت مس (۹/۹۰۸)، نیکل (۰/۹۰۵)، منگنز (۰/۶۰۳)، سرب (۰/۳۴۹)، کبالت (۰/۲۶۳)، روی (۰/۱۱۱) و کادمیوم (۰/۱۶) می‌باشد (جدول ۴).

#### ۴-۳-۴- کنیائیت (Na<sub>2</sub>Mg(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·5H<sub>2</sub>O)

کانی کنیائیت با درصد فراوانی ۱۲/۵ در نمونه Re1 همراه با کانی‌های تاماروژیت و بلودیت وجود دارد (جدول ۳). نمونه حاوی این کانی در pH ۲/۱۰ تشکیل شده است. یون‌های سدیم، منیزیم و سولفات در اثر اکسیداسیون پیریت و دگرسانی کانی‌های حاوی این عناصر (مانند آلپیت و آمفیبول) آزاد و وارد شورا به شده و کانی کنیائیت با کاهش رطوبت نسبی، افزایش دما و تبخیر تشکیل شده است.

#### ۴-۳-۵- بلودیت (Na<sub>2</sub>Mg(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O)

این کانی با ۴۳/۷ درصد فراوانی در نمونه Re1 (جدول ۳) همراه با کانی‌های کنیائیت و تاماروژیت وجود دارد. این نمونه حاوی بلودیت دارای pH ۲/۱۰ می‌باشد. بلودیت حاصل دی هیدراسیون کنیائیت بوده و نسبت به کنیائیت پایدارتر است.

#### ۴-۳-۶- رمبوکلز (HFe(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O)

رمبوکلز با رنگ خاکستری در حدود ۲۶/۲ درصد از نمونه Re5 را تشکیل می‌دهد (جدول ۳). نمونه حاوی این کانی دارای pH ۱/۸۱ می‌باشد. آهن و سولفات موجود در شبکه این کانی از اکسیداسیون پیریت تامین می‌گردد. رمبوکلز در شرایط فوق‌العاده اسیدی تشکیل می‌شود و پس از تشکیل H<sup>+</sup>، اسیدیته شورا به کاهش یافته و پس از انحلال این کانی اسیدیته محیط بالا می‌رود (Nordstrom and Alpers, 1999).

جدول ۴- غلظت فلزات سنگین (برحسب ppm) در شوره و شورابه

Table 4. the concentration of heavy metals (in ppm) in the efflorescent salts and brine

Efflorescent Salt Sample ID	Cu	Mn	Ni	Pb	Co	Zn	Cd
Re <sub>1</sub> (yellow)	3846.20	164.10	424.28	1	202.89	28.96	0.13
Re <sub>2</sub> (reddish yellow)	1304.42	82.84	129.77	11.60	51.87	21.09	0.13
Re <sub>3</sub> (white)	1791.71	160.60	202.09	2	76.83	19.94	0.13
Re <sub>4</sub> (olive yellow)	3754.07	161.14	216.17	1.05	192.75	28.72	0.06
Re <sub>5</sub> (bluish gray)	3219.44	167.46	221.95	1.05	164.48	38.13	0.36
Average	2783.17	147.22	238.85	3.34	137.76	27.37	0.16
Brine Sample ID	Cu	Ni	Mn	Pb	Co	Zn	Cd
Rw <sub>1</sub>	0.013	0.002	0.021	0.308	-	0.018	0.001
Rw <sub>2</sub>	29.60	2.946	1.129	0.39	-	0.317	0.001
Rw <sub>3</sub>	9.16	0.545	0.648	-	0.432	0.088	-
Rw <sub>4</sub>	0.857	0.126	0.614	-	0.094	0.022	-
Average	9.908	0.905	0.603	0.349	0.263	0.111	0.001

- آنالیز نگردیده است.

#### Cu- ۱-۴-۴

میانگین عنصر مس در شوره ۲۷۸۳/۱۷ ppm و در شورابه به میزان کمتر (۹/۹۰۸ ppm) می باشد (جدول ۴). غلظت حداکثر مس در نمونه Re1 (زرد) بدلیل حضور کانی های منیزیم دار بلودیت و کنیائیت در این نمونه است (Jambor et al., 2000). غلظت عنصر مس در شوره بیشتر از فاز شورابه است که به دلیل ترکیب مس با کانی های سولفات شوره ای در طی تبخیر می باشد (Jamieson et al., 2005). Cu<sup>2+</sup> به دلیل تشابه یونی می تواند جانشین Mg<sup>2+</sup> و Fe<sup>2+</sup> در کانی های حاوی منیزیم مانند آمفیبول، بیوتیت و مسکویت گردیده (Wilson, 2007) و در طی آلتراسیون آزاد شود. علاوه بر این، مس در طی هوازدگی کانی هایی مانند کولیت و کالکوپیریت آزاد شده و در اثر تبخیر وارد شبکه کانی های بلودیت، کنیائیت و هگزاهیدریت می شود (Jamieson et al., 2005).

#### Mn - ۲-۴-۴

میانگین غلظت منگنز در فاز شورابه بسیار ناچیز و در حد ppm ۰/۶۰۳ است و در شوره ۱۴۷/۲۲ ppm می باشد (جدول ۴). غلظت بالای منگنز در نمونه های شوره به دلیل وجود کانی های آهن دار رمبولکلاز و زمولنوکیت می باشد که منگنز با توجه به تشابه شعاع یونی می تواند جانشین آهن در شوره های

آهن دار گردد (Jambor et al., 2000). میزان این عنصر در شوره های مختلف نزدیک به هم است که به این دلیل است که منگنز می تواند در شبکه سایر کانی ها از جمله کپیاپیت (Jamieson et al., 2005)، تاماروژیت، بلودیت و کنیائیت وارد شود (Stoilova, 2004). منشأ منگنز در منطقه مورد مطالعه کانی های پیروکسن، آمفیبول و بیوتیت (Wilson, 2007) موجود در سنگ های آذرین در برگیرنده توده معدنی می باشد. منگنز به دلیل تشابه شعاع یونی با آهن جایگزین این عنصر در ساختار کانی های مذکور شده (Mange and Wright, 2007) و در اثر آلتراسیون آزاد می گردد. این عنصر همچنین می تواند از اکسیدهای آهن موجود در منطقه در طی اکسیداسیون آزاد گردد (Alloway, 2013).

#### Ni - ۳-۴-۴

میانگین غلظت نیکل در فاز شورابه در حد ۰/۹۰۵ ppm و در شوره ها ۲۳۸/۸۵ ppm است (جدول ۴). بیشترین غلظت این عنصر در نمونه Re1 (زرد رنگ) اندازه گیری شده که دارای کانی های منیزیم دار مانند کنیائیت و بلودیت است (جدول ۳). نیکل در این کانی ها جانشین منیزیم می گردد (Stoilova, 2004). همچنین در شوره Re5 (خاکستری مایل به آبی) نیز می تواند بصورت فرعی وارد شبکه زمولنوکیت شده باشد

بر این  $Cd^{2+}$  به دلیل تشابه شعاع یونی با  $Ca^{2+}$  قادر به جانشینی کلسیم در سیلیکات‌های کلسیم‌دار مانند آنورتیت است (Efimenko, 2010) و در طی دگرسانی از سنگ‌های منشأ آذرین حاوی این کانی آزاد می‌شود.

#### Co - ۷-۴-۴

میانگین غلظت کبالت در شورابه ۰/۲۶۳ ppm و در شوره ۱۳۷/۷۶ ppm می‌باشد (جدول ۴). بیشترین غلظت کبالت در نمونه Re1 اندازه‌گیری شده که حاوی کانی‌های آلومینیوم-منیزیم‌دار (تاماروزیت، بلودیت و کنیائیت) است (جدول ۳)، زیرا این فلز حداکثر جذب را در این کانی‌ها دارد (Hammarstrom et al., 2005). این عنصر بجای  $Fe^{2+}$  وارد شبکه کانی‌های حاوی آهن مانند پیریت به دلیل شباهت شعاع یونی با آهن می‌شود (Gier et al., 1964) و در طی اکسیداسیون آزاد می‌گردد. در سنگ منشأ نیز در pH پایین جذب شیمیایی اکسید آهن می‌گردد (McBride, 1994) و پس از آزاد شدن در طی اکسیداسیون جذب کانی‌های شورهای موجود در حوضچه تبخیر شده است.

#### ۵-۴-۵- شاخص‌های آلودگی

شاخص‌های مختلفی برای تشخیص تجمع غیرعادی و بررسی وضعیت آلاینده‌گی فلزات سنگین در رسوبات ارائه شده است. در این روش‌ها غلظت فلزات سنگین با میزان طبیعی (زمینه) این عناصر در پوسته قاره‌ای زمین مقایسه می‌شود. در این پژوهش ارزیابی آلودگی فلزات سنگین در رسوبات شورهای توسط محاسبه فاکتورهای غنی‌شدگی (EF)، شاخص انباشت آلودگی (PLI)، شاخص زمین انباشت (Igeo) و شاخص آلودگی (CF) صورت گرفته است.

#### ۱-۵-۴- فاکتور غنی‌شدگی (EF)

برای محاسبه فاکتور غنی‌شدگی شوره از رابطه (۱) (Barbieri, 2016) استفاده گردیده است. در این رابطه  $H_R$  و  $H_S$  به ترتیب غلظت فلز سنگین در نمونه و مرجع و همچنین  $Fe_R$  و  $Fe_S$  غلظت عنصر آهن در نمونه و مرجع می‌باشد. میانگین غلظت فلزات سنگین در پوسته قاره‌ای (Taylor, 1964) به عنوان مرجع در نظر گرفته شده است:

$$EF = \left( \frac{H_S / Fe_S}{H_R / Fe_R} \right) \quad (\text{رابطه ۱})$$

میانگین فاکتور غنی‌شدگی عناصر مورد بررسی در شوره به ترتیب شامل  $Cu > Co > Ni > Cd > Zn > Mn > Pb$  می‌باشد

(Jamieson et al., 2005). نیکل به دلیل تشابه شعاع یونی با منیزیم می‌تواند در ساختار کانی آمفیبول (کانی سنگ منشأ) جایگزین شده و در طی فرایند آلتراسیون آزاد گردد (Stoilova, 2004).

#### Zn - ۴-۴-۴

میانگین غلظت عنصر روی در فاز شورابه ۰/۱۱۱ ppm است که نشاندهنده ته‌نشست سریع این عنصر در حضور سولفات می‌باشد. روی در شوره دارای میانگین ۲۷/۳۷ ppm است (جدول ۴). بیشترین غلظت این فلز در نمونه Re5 (خاکستری مایل به آبی) به میزان ۳۸/۱۳ ppm به این دلیل است که فلز روی می‌تواند جانشین آهن در شبکه کانی‌های شورهای زمولنوکی و رمبوکلز شود (Jamieson et al., 2005). منبع اصلی عنصر روی کانی اسفالریت است که در طی هوازدگی از این کانی آزاد شده و در حضور آنیون سولفات رسوب می‌کند (Kabata-Pendias and Mukherjee, 2007). روی به دلیل تشابه یونی با  $Mg^{2+}$  و  $Fe^{2+}$  می‌تواند جایگزین این یون‌ها در ساختار کانی‌هایی مانند بیوتیت و مسکویت در سنگ منشأ شده و در اثر هوازدگی و آلتراسیون آزاد شود (Blaxland, 1971).

#### Pb - ۵-۴-۴

میانگین غلظت سرب در شورابه‌ها ۰/۳۴۹ ppm و در شوره‌ها ۳/۳۴ ppm است (جدول ۴). حداکثر غلظت سرب (۱۱/۶ ppm) در نمونه حاوی ژیبس (Re2) می‌باشد (جدول ۳). سرب به دلیل تشابه شعاع یونی با کلسیم می‌تواند جانشین این عنصر در شبکه ژیبس شود (Alloway, 2013). منبع اصلی این عنصر گالن است و همچنین می‌تواند جذب کانی پیریت گردد (Ozverdi and Erdem, 2006) و در طی فرآیند اکسیداسیون سرب جذب شده توسط این کانی آزاد شده و وارد حوضچه تبخیر شود.

#### Cd - ۶-۴-۴

کادمیوم در فاز شورابه دارای میانگین ۰/۰۰۱ و در نمونه‌های شوره ۰/۱۶ ppm می‌باشد (جدول ۴). حداکثر غلظت کادمیوم در نمونه Re5 با کمترین pH (۱/۸۱) است که نشاندهنده بیشترین جذب این عنصر در شرایط با اسیدیته بالا توسط کانی‌های سولفات آهن و آلومینیوم‌دار است (Hammarstrom et al., 2005). وجود کادمیوم بدلیل اکسیداسیون کانی اسفالریت (Moncur et al., 2015) در سنگ منشأ است. علاوه

(جدول ۶). بر اساس محاسبه این فاکتور و با توجه به جدول ۵، غنی‌شدگی زیاد و سرب، منگنز، روی و کادمیوم غنی‌شدگی کم مس در شوره‌ها دارای غنی‌شدگی فوق‌العاده زیاد، کبالت و نیکل دارند.

جدول ۵- تقسیم‌بندی درجه آلودگی رسوبات بر مبنای فاکتور 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
Extremaly high enrichment	Very high enrichment	Significant enrichment	Moderate enrichment	Deficiency to minimal enrichment	Description

جدول ۶- غنی‌شدگی فلزات سنگین در رسوبات شورهای

Table 6. enrichment of heavy metals in the efflorescent salt sediments

Efflorescent Salt Sample ID	Cu	Co	Ni	Cd	Zn	Mn	Pb
Re <sub>1</sub> (yellow)	408.29	47.38	33.03	3.80	2.42	0.01	0.45
Re <sub>2</sub> (reddish yellow)	12.07	1.06	0.88	0.33	0.15	0.04	0.45
Re <sub>3</sub> (white)	32.16	3.03	2.66	0.64	0.28	0.17	0.15
Re <sub>4</sub> (olive yellow)	60.77	6.86	2.57	0.24	0.37	0.15	0.07
Re <sub>5</sub> (bluish gray)	28.92	3.25	1.46	0.89	0.27	0.09	0.04
Average	108.44	12.32	8.12	1.18	0.70	0.29	0.23

ضریب آلودگی به چهار رده تقسیم‌بندی می‌شود (جدول ۷) (Hakanson, 1980):

ترتیب شاخص ضریب آلودگی عناصر مورد بررسی به صورت  $Pb > Cd > Mn > Zn > Ni > Cu > Co$  است (جدول ۸). بر اساس این فاکتور، کبالت بیشترین غنی‌شدگی و سرب کمترین غنی‌شدگی را دارا می‌باشد (جدول ۸). غنی‌شدگی بسیار زیاد فلزات در فاز شوره نسبت به فاز شورابه به دلیل وارد شدن این عناصر به داخل شبکه کانی‌های سولفات‌ها در طی تبخیر است.

۴-۵-۲- شاخص ضریب آلودگی رسوبات (CF)

به منظور بیان وضعیت آلودگی رسوبات نسبت به عنصری خاص می‌توان از ضریب آلودگی (Contamination Factor) استفاده کرد. محاسبه ضریب آلودگی بر طبق رابطه (۲) است (Hakanson, 1980):

$$CF = (C_0 / C_n) \quad (\text{رابطه } ۲)$$

در رابطه فوق CF ضریب آلودگی،  $C_0$  غلظت عنصر در شوره مورد بررسی و  $C_n$  غلظت همان عنصر در شورابه است.

جدول ۷- رده بندی شاخص ضریب آلودگی رسوبات (CF) (Hakanson, 1980)

Table 7. classification of the sediment contamination coefficient (CF) (Hakanson, 1980)

Contamination Factor (CF)	Description
CF<1	Low Contamination
1<CF<3	Moderate Contamination
3<CF<6	Considerable Contamination
CF>6	Very High Contamination



جدول ۸- غنی‌شدگی فلزات در رسوبات شوره نسبت به شورابه

Sample ID	Co	Cu	Ni	Zn	Mn	Cd	Pb
Re <sub>1</sub> (yellow)	771.46	388.21	469.01	260.27	272.07	122.02	2.86
Re <sub>2</sub> (reddish yellow)	197.24	131.66	143.46	189.51	137.36	122.02	33.22
Re <sub>3</sub> (white)	292.12	180.84	223.4	179.2	266.29	122.02	5.73
Re <sub>4</sub> (olive yellow)	732.89	378.91	238.96	258.11	267.17	51.62	3.01
Re <sub>5</sub> (bluish gray)	625.38	324.95	245.35	342.68	277.66	337.89	3.01
Average	523.82	280.92	264.04	245.95	244.11	151.11	9.56

$$Cf_{\text{metals}} = CH_{\text{metal}} / CH_{\text{Back}}$$

با مقایسه میانگین شاخص بار آلودگی (PLI) نمونه‌ها (جدول ۱۰) و طبقه‌بندی درجه آلودگی (جدول ۹)، نمونه‌های شوره در محدوده غیرآلوده قرار گرفته‌اند. به طوری که میانگین PLI در نمونه‌های شوره ۰/۹۲۴ می‌باشد. بررسی این شاخص برای رسوبات شوره نشان می‌دهد که نمونه‌های Re1 (شوره زرد) و Re5 (شوره خاکستری مایل به آبی) در محدوده آلوده قرار دارند.

#### ۴-۵-۳- شاخص بار آلودگی PLI

شاخص بار آلودگی از رابطه زیر به دست می‌آید. در این شاخص n تعداد عناصر مورد آنالیز و Cf نسبت غلظت هر عنصر در نمونه CHmetal به غلظت مرجع آن عنصر در CHBack می‌باشد (Neyestani et al., 2016). در این رابطه نیز میانگین غلظت فلزات سنگین در پوسته قاره‌ای (Taylor, 1964) به عنوان غلظت زمینه عناصر استفاده شده است. جهت محاسبه شاخص بار آلودگی PLI نمونه‌های مورد مطالعه از غلظت عناصر Co، Cu، Mn، Ni، Cd، Pb و Zn در فرمول استفاده شده است:

$$PLI = (Cf_1 \times Cf_2 \times Cf_3 \times \dots \times Cf_n)^{1/n} \quad (\text{رابطه ۳})$$

جدول ۹- طبقه‌بندی آلودگی براساس شاخص بار آلودگی (PLI) (Bourliva et al., 2018)

1 <	1 >	Pollution Load Index
Pollution	No pollution	Description

جدول ۱۰- شاخص بار آلودگی در شورابه‌ها

Table 10. Pollution Load Index (PLI) for the efflorescent salts

Efflorescent Salt Sample ID	PLI
Re <sub>1</sub> (yellow)	1.639
Re <sub>2</sub> (reddish yellow)	0.185
Re <sub>3</sub> (white)	0.186
Re <sub>4</sub> (olive yellow)	0.335
Re <sub>5</sub> (bluish gray)	2.273
Average	0.924

اندازه‌گیری شده عنصر در نمونه (شوره) و Bn غلظت مرجع همان عنصر می‌باشد. برای غلظت مرجع عناصر در این رابطه نیز از میانگین غلظت عناصر در پوسته قاره‌ای (Taylor, 1964)

#### ۴-۵-۴- شاخص زمین انباشت Igeo

این شاخص توسط مولر (Muller, 1969) معرفی شده و محاسبه آن طبق رابطه زیر می‌باشد. در این رابطه Cn غلظت

۱۲). با توجه به طبقه‌بندی آلودگی بر اساس Igeo (جدول ۱۱)، نمونه‌های شوره نسبت به مس در رده خیلی آلوده تا شدیداً آلوده، کبالت آلودگی متوسط، نیکل غیرآلوده تا کمی آلوده و سایر فلزات در رده غیر آلوده قرار دارند.

استفاده شده است. این شاخص برای هر یک از عناصر در هر نمونه شوره به طور جداگانه محاسبه شده است.

$$Igeo = \log_2 (C_n / 1.5B_n) \quad (\text{رابطه ۴})$$

در منطقه مورد مطالعه بیشترین میانگین شاخص زمین انباشتگی عناصر در فاز شوره مربوط به مس می‌باشد (جدول

جدول ۱۱- طبقه‌بندی درجه آلودگی بر اساس شاخص زمین انباشت (Bourliva et al., 2018)

Table 11. classes of the Geoaccumulation Index (Igeo) (Bourliva et al., 2018)

>5	4-5	3-4	2-3	1-2	0-1	0>	Geoaccumulation index
Extremely polluted	Heavily to extremely polluted	Heavily polluted	Moderately to heavily polluted	Moderately polluted	Unpolluted to moderately polluted	Unpolluted	Description

جدول ۱۲- شاخص زمین انباشتگی شوره

Table 12. Geo accumulation Index (Igeo) of the efflorescent salts

Efflorescent Salt Sample ID	Pb	Mn	Zn	Cd	Fe	Ni	Co	Cu
Re <sub>1</sub> (yellow)	-4.29	-3.12	-1.86	-1.21	-3.13	1.92	2.44	5.54
Re <sub>2</sub> (reddish yellow)	-0.75	-4.10	-2.32	-1.21	0.39	0.21	0.47	3.98
Re <sub>3</sub> (white)	-3.29	-3.15	-2.40	-1.21	-0.57	0.85	1.03	4.44
Re <sub>4</sub> (olive yellow)	-4.22	-3.14	-1.87	-2.45	-0.42	0.94	2.36	5.51
Re <sub>5</sub> (bluish gray)	-4.22	-3.09	-1.46	0.26	0.43	0.98	2.13	5.29
Average	-3.35	-3.32	-1.98	-1.16	-0.66	0.98	1.69	4.95

شده در حوضچه‌ها شامل تاماروژیت، بلودیت، کپیپیت آهن و کپیپیت منیزیم‌دار، متاسیدروناتریت، ژپس، رمبوکلز، زومولنوکیوت و کنیائیت می‌باشند. عنصر مس در کانی‌های بلودیت، کنیائیت، زومولنوکیوت و گروه کپیپیت، عنصر منگنز در کانی‌های بلودیت، کنیائیت، گروه کپیپیت، زومولنوکیوت، رمبوکلز، عنصر نیکل در کانی‌های بلودیت و کنیائیت، عنصر کبالت در بلودیت، کنیائیت و زومولنوکیوت و عنصر روی در کانی‌های گروه کپیپیت، ژپس و رمبوکلز تمرکز دارند. غلظت بیشتر مس در نمک‌های شورهای نسبت به فاز شورابه به دلیل ترکیب این عنصر با کانی‌های سولفات در حین تبخیر است. مس در هنگام دگرسانی از کانی‌های حاوی منگنز مانند آمفیبول، بیوتیت و مسکویت و از کانی‌هایی مانند کولیت و کالکوپیریت در طی هوازدگی آزاد گردیده و سپس در اثر تبخیر

## ۵- نتیجه گیری

عملیات حفاری و استخراج کائولن در معدن متروکه راحت آباد منجر به ایجاد حوضچه‌ها و بالتبع تجمع آب حاصل از بارندگی و زهکشی آب زیرزمینی شده است. در این پژوهش کانی‌های شوره ای تشکیل شده در حوضچه‌های حاصل از حفاری شناسایی و بررسی گردیده و تمرکز و غنی شدگی فلزات سنگین در این کانی‌های ثانویه و زه‌آب معدن مورد مطالعه قرار گرفته است. یون‌های اصلی سازنده کانی‌های شورهای در اثر فرآیند هوازدگی از کانی‌های سنگ منشا به صورت یون محلول آزاد شده و با افزایش درجه اشباع شورابه کانی‌های شورهای را تشکیل داده‌اند. فلزات سنگین نیز پس از آزاد شدن از کانی‌های سنگ منشا همزمان با تشکیل این کانی‌ها وارد ساختار آنها گردیده‌اند. کانی‌های سولفات ثانویه نمک‌های شورهای تشکیل

آزاد گردیده و وارد حوضچه تبخیر می‌شود. کادمیوم عمدتاً توسط اکسیداسیون اسفالریت در سنگ منشا در طی هوازدگی آزاد می‌شود. بر اساس فاکتور غنی‌شدگی، عنصر مس در شوره‌های معدن دارای غنی‌شدگی فوق‌العاده زیاد، کبالت و نیکل غنی‌شدگی زیاد و سرب، منگنز، روی و کادمیوم غنی‌شدگی کم دارند. همچنین تمام فلزات سنگین در شوره‌های معدن نسبت به شورابه غنی‌شدگی بسیار بالایی نشان می‌دهند. بر اساس شاخص انباشت آلودگی (PLI)، نمونه‌های رسوبات شوره‌ای Re1 (شوره زرد) و Re5 (شوره خاکستری مایل به آبی) در محدوده آلوده و سایر نمونه‌ها در محدوده غیر آلوده قرار دارند. بر اساس شاخص زمین‌انباشتگی، نمونه‌های شوره نسبت به مس در رده خیلی آلوده تا شدیداً آلوده، کبالت آلودگی متوسط، نیکل غیر آلوده تا کمی آلوده و سایر عناصر در رده غیر آلوده قرار دارند.

#### قدردانی

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

وارد شبکه بلودیت و کونیایت می‌شود. منیزیم در نمونه‌های حاوی بلودیت و کونیایت وجود دارد. کانی‌های پیروکسن، آمفیبول و بیوتیت موجود در سنگ‌های آذرین منبع منگنز می‌باشند. منگنز به دلیل شباهت شعاع یونی با آهن در ساختار کانی‌های اولیه مذکور جایگزین این عنصر شده و در هنگام دگرسانی آزاد می‌گردد. منگنز همچنین می‌تواند در طی اکسیداسیون از اکسیدهای آهن آزاد شود. نمونه‌های دارای تماروژیت حاوی آلومینیم هستند و میزان کلسیم، سرب و روی در نمونه‌های حاوی گچ بیشتر است. سولفات در شورابه و کانی‌های سولفات‌ه ثانویه از اکسیداسیون کانی‌های سولفیدی مانند پیریت تشکیل می‌شود. نیکل به دلیل شعاع یونی مشابه می‌تواند جایگزین منیزیم در ساختار کانی سنگ منشا آمفیبول شود و در طی فرآیند دگرسانی آزاد گردد. کبالت به دلیل شباهت شعاع یونی با آهن می‌تواند در کانی‌های آهن‌دار مانند پیریت جایگزین این عنصر گردیده و در طی اکسیداسیون آزاد شود. روی به دلیل شباهت شعاع یونی با آهن و منیزیم می‌تواند جایگزین این عناصر در کانی‌هایی مانند بیوتیت و مسکویت شده و در هنگام هوازدگی و دگرسانی آزاد شود. گالن موجود در سنگ منشا منبع سرب می‌باشد و در طی فرآیند اکسیداسیون

#### مراجع

- Alloway, B.J., 2013. Heavy metals in soils: trace metals and metalloids in soils and their bioavailability. Springer, P. 613.
- Amini, B., Amini Chehargh, M.R., Emami, M.H., 2003. Geological map of Kajan, scale 1:100,000, Geological Survey of Iran.
- Antivachis, D.N., Chatzitheodoridis, E., Skarpelis, N., Komnitsas, K., 2017. Secondary sulphate minerals in a Cyprus-type ore deposit, Apliki, Cyprus: Mineralogy and its implications regarding the chemistry of pit lake waters. *Mine Water and the Environment* 36(2), 226-238. <https://doi.org/10.1007/s10230-016-0398-0>
- ASTM Standard D3875-03, 2003. Standard Test Method for Alkalinity in Brackish Water, Seawater, and Brines. ASTM International, West Conshohocken. P. 4.
- ASTM Standard D4130-03, 2003. Standard Test Method for Sulfate in Brackish Water, Seawater, and Brines. ASTM International, West Conshohocken. P. 3.
- Barbieri, M., 2016. The importance of enrichment factor (EF) and geoaccumulation index (Igeo) to evaluate the soil contamination. *Journal of Geology & Geophysics* 5(237), 1-4. <http://doi.org/10.4172/2381-8719.1000237>
- Basallote, M.D., Cánovas, C.R., Olias, M., Pérez-López, R., Macías, F., Carrero, S., Ayora, C., Nieto, J.M., 2019. Mineralogically-induced metal partitioning during the evaporative precipitation of efflorescent sulfate salts from acid mine drainage. *Chemical Geology* 530, 119339. <http://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2019.119339>
- Berry, L.G., 1947. Composition and optics of copiapite. *The Contributions to Canadian Mineralogy, University of Toronto Studies: VI. Geological Series* 51, 21-34.
- Bigham, J.M., Nordstrom, D.K., 2000. Iron and aluminum hydroxyl sulfates from acid sulfate waters. *Reviews in mineralogy and geochemistry* 40(1), 351-403. <http://doi.org/10.2138/rmg.2000.40.7>

- Blaxland, A.B., 1971. Occurrence of zinc in granitic biotites. *Mineral Deposita* 6, 313-220. <https://doi.org/10.1007/BF00201889>
- 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. <http://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.05.170>
- Brookins, D.G., 2012. Eh-pH diagrams for geochemistry. Springer, P. 176.
- Cala-Rivero, V., Arranz-González, J.C., Rodríguez-Gómez, V., Fernández-Naranjo, F.J., Vellido-Fernández, L., 2018. A preliminary study of the formation of efflorescent sulfate salts in abandoned mining areas with a view to their harvesting and subsequent recovery of copper. *Minerals Engineering* 129, 37-40. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2018.09.014>
- Cánovas, C.R., Riera, J., Carrero, S., Olías, M., 2018. Dissolved and particulate metal fluxes in an AMD-affected stream under different hydrological conditions: The Odiel River (SW Spain). *Catena* 165, 414-424. <https://doi.org/10.1016/j.catena.2018.02.020>
- Carmona, D.M., Cano, Á.F., Arocena, J.M., 2009. Cadmium, copper, lead, and zinc in secondary sulfate minerals in soils of mined areas in Southeast Spain. *Geoderma* 150(1-2), 150-157. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2009.01.023>
- Chou, I.M., Seal, R.R., Wang, A., 2013. The stability of sulfate and hydrated sulfate minerals near ambient conditions and their significance in environmental and planetary sciences. *Journal of Asian Earth Sciences* 62, 734-758. <https://doi.org/10.1016/j.jseaes.2012.11.027>
- Csavina, J., Field, J., Taylor, M.P., Gao, S., Landázuri, A., Betterton, E.A., Sáez, A.E., 2012. A review on the importance of metals and metalloids in atmospheric dust and aerosol from mining operations. *Science of the Total Environment* 433, 58-73. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.06.013>
- Del Rio-Salas, R., Ayala-Ramírez, Y., Loredó-Portales, R., Romero, F., Molina-Freaner, F., Minjarez-Osorio, C., Pi-Puig, T., Ochoa-Landín, L., Moreno-Rodríguez, V., 2019. Mineralogy and geochemistry of rural road dust and nearby mine tailings: a case of ignored pollution hazard from an abandoned mining site in semi-arid zone. *Natural Resources Research* 28, 1485-1503. <https://doi.org/10.1007/s11053-019-09472-x>
- Dimitrova, D., Mladenova, V., Hecht, L., 2019. Efflorescent sulfate crystallization on fractured and polished colloform pyrite surfaces: A migration pathway of trace elements. *Minerals* 10(1), p.12. <http://doi.org/10.3390/min10010012>
- Efimenko, N., Espangenberg, J., Schneider, J., Chiaradia, M., Adatte, T., Matera, V., Follmi, K.B., 2010. High Cd Concentrations in Bajocian carbonates in the Swiss Jura Mountains: Evidences for hydrothermal input. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Elsevier. 59, 5169-5175. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2010.04.030>
- Gier, T.E., Cox, N.L., Young, H.S., 1964. The hydrothermal synthesis of sodium amphiboles. *Inorganic Chemistry* 3, 1001\_1004. <https://doi.org/10.1021/ic50017a018>
- Carter, M.R., Gregorich, E.G., 2007. Soil sampling and methods of analysis. Earth Sciences, Environment and Agriculture, CRC press, P. 1264
- Gunsinger, M.R., Ptacek, C.J., Blowes, D.W., Jambor, J.L., Moncur, M.C., 2006. Mechanisms controlling acid neutralization and metal mobility within a Ni-rich tailings impoundment. *Applied Geochemistry* 21, 1301-1321. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2006.06.006>
- Hakanson, L., 1980. An ecological risk index for aquatic pollution control, a sedimentological approach. *Water Resources* 14; 975-1001. [https://doi.org/10.1016/0043-1354\(80\)90143-8](https://doi.org/10.1016/0043-1354(80)90143-8)
- Hammarstrom, J.M., Seal, R.R., Meier, A.L., Kornfeld, J.M., 2005. Secondary sulfate minerals associated with acid drainage in the eastern US: recycling of metals and acidity in surficial environments. *Chemical Geology* 215(1-4), 407-431. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2004.06.053>
- Humphries, M.S., Kindness, A., Ellery, W.N., Hughes, J.C., 2010. Sediment geochemistry, mineral precipitation and clay neof ormation on the Mkuze River floodplain, South Africa. *Geoderma* 157(1-2), 15-26. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2010.03.010>
- Isfahan Weather Forecast Organization, 2015. Climatic guide of Naein County. Iran Meteorological Organization.
- Jambor, J.L., Nordstrom, D.K., Alpers, C.N., 2000. Metal-sulfate salts from sulfide mineral oxidation. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* 40(1), 303-350. <http://dx.doi.org/10.2138/rmg.2000.40.6>

- Jamieson, H.E., Robinson, C., Alpers, C.N., McCleskey, R.B., Nordstrom, D.K., Peterson, R.C., 2005. Major and trace element composition of copiapite-group minerals and coexisting water from the Richmond mine, Iron Mountain, California. *Chemical Geology* 215(1-4), 387-405. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2004.10.001>
- Kabata-Pendias A., Mukherjee A.B., 2007. *Trace Elements from Soil to Human*. Springer-Verlag, Berlin, P. 23.
- Khoeurn, K., Sakaguchi, A., Tomiyama, S., Igarashi, T., 2019. Long-term acid generation and heavy metal leaching from the tailings of Shimokawa mine, Hokkaido, Japan: Column study under natural condition. *Journal of Geochemical Exploration* 201, 1-12. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2019.03.003>
- Liu, Q., Chen, B., Haderlein, S., Gopalakrishnan, G., Zhou, Y., 2018. Characteristics and environmental response of secondary minerals in AMD from Dabaoshan Mine, South China. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 155, 50-58. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2018.02.017>
- Lowson, R.T., Comarmond, M.C.J., Rajaratnam, G., Brown, P.L., 2005. The kinetics of the dissolution of chlorite as a function of pH and at 25 C. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 69, 1687–1699. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2004.09.028>
- Lu, L., Wang, R., Chen, F., Xue, J., Zhang, P., Lu, J., 2005. Element mobility during pyrite weathering: implications for acid and heavy metal pollution at mining-impacted sites. *Environmental geology* 49(1), 82-89. <https://doi.org/10.1007/s00254-005-0061-8>
- Macbeth Division of Kollmorgen Instruments Corporation, 1994. *Munsell Color Charts*, 1994 edition. New Windsor, NY. P. 8.
- Mange, M.A., Wright, T.D., 2007. *Heavy Minerals in Use*. *Developments in Sedimentology*. *Developments in Sedimentology*, Volume 58, Elsevier, P. 1328.
- McBride, G., 1994. Investigation of contaminated sheep dipping sites in the Waikato. *Proceeding of Wasteminz Annual Conference*, 129-137.
- Mendez, M.O., Maier, R.M., 2008. Phytoremediation of mine tailings in temperate and arid environments. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology* 7, 47-59. <https://doi.org/10.1007/s11157-007-9125-4>
- Moncur, M.C., Ptacek, C.J., Blowes, D.W., Jambor, J.L., 2005. Release, transport and attenuation of metals from an old tailings impoundment. *Applied geochemistry* 20(3), 639-659. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2004.09.019>
- Moncur, M.C., Ptacek, C.J., Blowes, D.W., Peterson, R.C., 2015. The Occurrence and Implications of Efflorescent Sulfate Minerals at the Former Sherritt–Gordon Zn–Cu Mine, Sherridon, Manitoba, Canada. *Canadian Mineralogist* 53(5), 961-977. <http://doi.org/10.3749/canmin.1500092>
- Muller, G., 1969. Index of geoaccumulation in sediments of the Rhine River. *Geojournal* 2, 108-118.
- Newman, C.P., Poulson, S.R., McCrea, K.W., 2020. Contaminant generation and transport from mine pit lake to perennial stream system: Multidisciplinary investigations at the Big Ledge Mine, Nevada, USA. *Geochemistry* 80(4), p.125552. <https://doi.org/10.1016/j.chemer.2019.125552>
- 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. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2016.05.024>
- Nieva, N.E., Garcia, M.G., Borgnino, L., Borda, L.G., 2021. The role of efflorescent salts associated with sulfide-rich mine wastes in the short-term cycling of arsenic: Insights from XRD, XAS, and  $\mu$ -XRF studies. *Journal of Hazardous Materials* 404, p.124158. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.124158>
- Nordstrom, D.K., Alpers, C.N., 1999. Negative pH, efflorescent mineralogy, and consequences for environmental restoration at the Iron Mountain Superfund site, California. *Proceedings of the National Academy of Sciences* 96(7), 3455-3462. <http://doi.org/10.1073/pnas.96.7.3455>
- Obiora, S.C., Chukwu, A., Davies, T.C., 2016. Heavy metals and health risk assessment of arable soils and food crops around Pb–Zn mining localities in Enyigba, southeastern Nigeria. *Journal of African Earth Sciences* 116, 182-189. <https://doi.org/10.1016/j.jafrearsci.2015.12.025>

- Ozverdi, A., Erdem, M., 2006. Cu<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup> and Pb<sup>2+</sup> adsorption from aqueous solutions by pyrite and synthetic iron sulphide. *Journal of Hazardous Materials* B137, 626–632. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.02.051>
- Pi-Puig, T., Solé, J, Gómez Cruz, A., 2020. Mineralogical Study and Genetic Model of Efflorescent Salts and Crusts from Two Abandoned Tailings in the Taxco Mining District, Guerrero (Mexico). *Minerals* 10(10), 871. <https://doi.org/10.3390/min10100871>
- Rashid, I., Daraghmeh, N.H., Al Omari, M.M., Chowdhry, B.Z., Leharne, S.A., Hodali, H.A, Badwan, A.A., 2011. Magnesium silicate. In *Profiles of Drug Substances, Excipients and Related Methodology* 36, 241-285. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-387667-6.00007-5>
- Stoilova, D., Wildner, M., 2004. Blödite-type compounds Na<sub>2</sub>Me(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O (Me = Mg, Co, Ni, Zn): crystal structure and hydrogen bonding systems. *Journal of Molecular Structure* 706, 57-63. <https://doi.org/10.1016/j.molstruct.2004.01.070>
- Takeno, N., 2005. Atlas of Eh-pH diagrams, Intercomparison of thermodynamic databases, Geological Survey of Japan Open File Report, 419(102), P. 285.
- Taylor, S.R., 1964. Abundance of chemical elements in the continental crust: a new table. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 28(8), 1273-1285. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(64\)90129-2](https://doi.org/10.1016/0016-7037(64)90129-2)
- Valente, T.M., Gomes, C.L., 2009. Occurrence, properties and pollution potential of environmental minerals in acid mine drainage. *Science of the Total Environment* 407(3), 1135-1152. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2008.09.050>
- Warren, J.K., 2006. *Evaporites: sediments, resources and hydrocarbons*, Springer, P. 1035.
- Wilson, B.M., 2007. *Igneous petrogenesis a global tectonic approach*, Springer. P. 486.