

بررسی کانی‌شناسی منطقه آلوده به آرسنیک بیجار در استان کردستان

کمال نبی‌الهی^{۱*} و احمد حیدری^۲

^۱ استادیار، دانشکده کشاورزی، دانشگاه کردستان و ^۲ دانشیار، دانشکده مهندسی و فناوری کشاورزی، پردیس کشاورزی و منابع طبیعی دانشگاه تهران

تاریخ پذیرش: ۱۳۹۲/۱۱/۱۲

تاریخ دریافت: ۱۳۹۲/۰۲/۱۲

چکیده

آرسنیک به‌عنوان یک عنصر سمی برای انسان شناخته شده است. فراوانی کانی‌ها می‌تواند بر میزان آرسنیک در محیط تاثیر داشته، در دست داشتن اطلاعات کافی از کانی‌شناسی مکان‌های آلوده می‌تواند به مدل‌های ژئوشیمیایی ارزیابی کننده برای اصلاح آن‌ها کمک کند. به‌منظور بررسی کانی‌شناسی خاک‌های آلوده به آرسنیک در منطقه بیجار، ۸۳ خاک‌رخ بر اساس واحدهای شکل اراضی انتخاب و ۲۲۹ نمونه خاک و ۱۵ نمونه مواد مادری جمع‌آوری شدند. سپس آزمایش‌های فیزیکی و شیمیایی معمول و مقدار آرسنیک کل خاک در کلیه نمونه‌ها اندازه‌گیری شدند. سپس بر اساس میزان آرسنیک (کم، متوسط، زیاد و خیلی زیاد) بر روی ۱۳ خاک‌رخ کانی‌شناسی رسی و پودری و بر روی نمونه‌های مواد مادری کانی‌شناسی پودری صورت گرفت. سنگ‌های آذرین غنی از آهن و گلسنگ در مقایسه با سایر سنگ‌ها دارای آرسنیک بیشتری بودند. مهمترین کانی‌هایی رسی موجود در منطقه کائولینیت، اسمکتیت، کلریت و ایلیت و کانی‌های مختلط میکا-اسمکتیت، میکا-ورمیکولیت و کلریت-اسمکتیت هستند. مهمترین کانی‌های آرسنیک‌دار منطقه با توجه به نتایج کانی‌شناسی پودری شامل انارگیت، آرسنولیت، اسفالریت، نیکولیت، آرسنات مس کلسیم، آرسنوسولوانیت و کبالتیت می‌باشد. نوع و مقدار کانی‌ها متفاوت بوده، اما مقادیر آن‌ها رابطه واضح و مشخصی با مقادیر آرسنیک نشان نداد، فقط در افق‌های زیرین پروفیل‌هایی که مقادیر آرسنیک خیلی زیاد می‌باشند، مقادیر کانی‌های آرسنیک‌دار بیشتر از بقیه بودند.

واژه‌های کلیدی: آهن، آلودگی، پراش اشعه ایکس، کانی، مواد مادری

مقدمه

آلوده به‌وسیله گیاهان باعث ورود آن به زنجیره غذایی و در نهایت به بدن انسان می‌شود (Liao و همکاران، ۲۰۰۵). یافته‌های جدید در ارتباط با سمیت‌های انسانی و محیطی آرسنیک (Ali و Jain، ۲۰۰۰) و آثار سوء آلودگی آرسنیک در مناطقی همچون آرژانتین، بنگلادش، شیلی، چین، مکزیک، هند، تایلند، تایوان و ویتنام باعث شده است که به بررسی منابع آرسنیک و چگونگی جابه‌جایی آن در بوم‌سازگان‌ها توجه بیشتری

وجود فلزات سنگین در منابع آب و خاک، یکی از عوامل محدودکننده استفاده از این منابع می‌باشد. عنصر آرسنیک از عناصر بسیار سمی می‌باشد که در برخی از نقاط جهان مشکلات زیست محیطی و بهداشتی زیادی را به‌وجود آورده است. آرسنیک به‌عنوان یک عامل سرطان‌زا نیز شناخته شده است (Matschullat، ۲۰۰۰). جذب آرسنیک از خاک‌های

که این عنصر در آن‌ها یافت می‌شود. همچنین، آرسنیک در پیریت^۳، کالکوپیریت^۴، گالن^۵ و اسفالریت^۶ نیز وجود دارد. Ghosh و همکاران (۲۰۰۶) در مطالعه کانی‌شناسی بعضی خاک‌های آلوده غرب بنگال در هند نشان دادند که منبع آرسنیک در این خاک‌ها احتمالاً به دلیل وجود کانی‌های آرسنیک‌دار مارکازیت و آرسنوپیریت بوده، همچنین ممکن است، به دلیل جذب آرسنیک به وسیله پوشش‌های اکسیدهای آهن که روی دانه‌های شن و کانی‌های رسی را پوشش داده‌اند باشد. Chen و همکاران (۲۰۱۲) در بررسی آلودگی آرسنیک و مس خاک در امتداد ردیف توپوگرافی در تایوان بیان داشتند که پروفیل‌های پای شیب دارای کانی‌های انارگیت و پیریت بوده که حاوی آرسنیک و مس زیادی می‌باشند. آستانه سمیت آرسنیک برای محصولات کشاورزی حدود ۴۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم است (Matera و همکاران، ۲۰۰۵) و حد مجاز اعلام شده در آب آشامیدنی حدود ۱۰ میکروگرم بر لیتر می‌باشد (WHO، ۲۰۰۱). بررسی‌های صورت گرفته نشان می‌دهد که در برخی از روستاهای شهرستان بیجار در استان کردستان، غلظت آرسنیک در آب آشامیدنی به بیش از یک میلی‌گرم بر لیتر نیز می‌رسد و زخم‌های وسیع پوستی (بیماری قانقاریا^۷) که ناشی از مصرف آب‌های آلوده به آرسنیک است نیز گزارش شده است (Barati و همکاران، ۲۰۱۰). لذا هدف از این تحقیق، شناسایی مهمترین کانی‌های آرسنیک در خاک و سنگ‌های موجود در محدوده مورد مطالعه است، که می‌تواند گامی کلیدی برای اصلاح و مدیریت بهینه این مکان‌ها باشد.

مواد و روش‌ها

موقعیت جغرافیایی منطقه مورد پژوهش: به‌منظور مطالعه و بررسی کانی‌شناسی و سنگ‌شناسی در خاک‌های آلوده به آرسنیک و استفاده از آن‌ها در جهت اصلاح و مدیریت بهینه در شهرستان بیجار

شود (Plant و همکاران، ۲۰۰۴). مقدار فلزات سنگین، تحت تأثیر عواملی از قبیل فعالیت‌های انسان، نوع کاربری، کاربرد علف‌کش‌ها و غیره نیز می‌باشد.

علاوه بر فعالیت‌های کشاورزی، تغییرات طبیعی در مقادیر فلزات خاکی می‌تواند ناشی از مواد مادری مختلف باشد (Schulin و همکاران، ۲۰۰۷). مقادیر طبیعی فلزات سنگین در خاک در نواحی با مواد مادری متفاوت تغییرپذیری زیادی نشان می‌دهند (Anawar و همکاران، ۲۰۰۶). در نواحی با سنگ‌شناسی متفاوت، مقادیر طبیعی فلزات سنگین در خاک تغییرپذیری زیادی نشان می‌دهند که به وسیله مواد مادری کنترل می‌شوند (Anawar و همکاران، ۲۰۰۶). آرسنیک عنصر نادری است که حدود پنج هزارم درصد پوسته زمین را تشکیل می‌دهد. غلظت آرسنیک در فسفریت‌ها و رسوبات رسی بیشتر است (Dhankher و همکاران، ۲۰۰۲). آرسنیک در برخی از رسوبات احیایی تا غلظت ۳۰۰۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم تجمع می‌یابد و همراه با هیدروکسید و سولفید آهن در سنگ‌های رسوبی یافت می‌شود (Kim و همکاران، ۲۰۰۹). غلظت آرسنیک در سنگ‌های آذرین معمولاً کم است. اگرچه میانگین ۱/۵ میلی‌گرم بر کیلوگرم برای کل سنگ‌های آذرین ارائه شده است، اما معمولاً کمی بیشتر (کمتر از پنج میلی‌گرم بر کیلوگرم) از این مقدارند و در مورد شیشه‌های آتشفشانی تا حدی بیشتر (۵/۹ میلی‌گرم بر کیلوگرم) گزارش شده است (Kinniburgh و Smedley، ۲۰۰۲).

برای ارزیابی و مدیریت خطرات مکان‌های آلوده، بررسی شرایط ژئوشیمیایی و کانی‌شناسی حائز اهمیت می‌باشند و لازم است داده‌های کانی‌شناسی و ژئوشیمیایی هر دو گرد آوری شوند، فراوانی کانی‌ها می‌تواند در فرایندهای ژئوشیمیایی که سرنوشت آرسنیک را کنترل می‌کنند، موثر باشد (Lin و Puls، ۲۰۰۳). تأثیر کانی‌ها بر سرنوشت و انتقال آرسنیک توجه زیادی را به خود جلب کرده است. در دست داشتن اطلاعات کافی از کانی‌شناسی مکان‌های آلوده می‌تواند به مدل‌های ژئوشیمیایی ارزیابی کننده برای اصلاح آن‌ها کمک کند (Lin و Puls، ۲۰۰۳). آرسنوپیریت^۱ و اورپیمنت^۲ از کانی‌های اصلی هستند

² Orpiment

³ Pyrite

⁴ Galcopyrite

⁵ Gallen

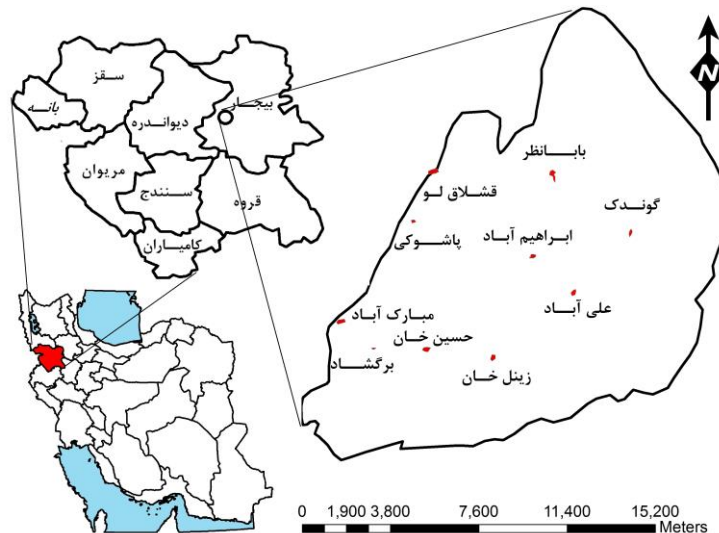
⁶ Sphalerite

⁷ Gangrene

¹ Arsenopyrite

آهک حاوی فسفیل، تراس‌های قدیمی، رسوبات آبرفتی و گابرو (شکل ۲) بوده، دارای دو کاربری کشاورزی دیم و مرتع می‌باشد. رژیم رطوبتی و حرارتی خاک در منطقه به ترتیب: زیریک و مزیک بوده و میانگین بارندگی سالانه ۳۳۳/۴ میلی‌متر و میانگین دمای سالیانه ۱۰/۴۸ می‌باشد.

(روستاهای ابراهیم آباد، بابانظر، باشوکی، علی‌آباد و گوندک)، منطقه‌ای آلوده به آرسنیک واقع در محدوده طول‌های جغرافیائی ۷۰۲۰۲۳ و ۷۱۲۴۸۳ و عرض‌های جغرافیائی ۳۹۵۱۵۵۹ و ۳۹۷۱۰۷۵ در نظر گرفته شد (شکل ۱). منطقه از لحاظ سنگ‌شناسی شامل: تراورتن، مارن، کنگلومرا، سنگ آهک رسی، شیل، سنگ‌های حاوی آهن زیاد، گل‌سنگ، سنگ



شکل ۱- موقعیت منطقه مورد پژوهش

(Zinck, ۱۹۸۸) (شکل ۳).

نمونه‌برداری میدانی: شبکه نقاط نمونه‌برداری بر اساس تغییرات پارامترهای ذکر شده بر روی نقشه ژئومورفولوژی طراحی و ۸۳ پروفیل حفر و بر اساس روش‌های طبقه‌بندی آمریکایی خاک تشریح، نمونه‌برداری و طبقه‌بندی شد (شکل ۲). برای هر نقطه مطالعاتی اطلاعات لازم اعم از محل پروفیل در زمین‌نما، نوع واحد ژئومورفیک و نوع مواد مادری یادداشت‌برداری و از افق‌های هر پروفیل نمونه‌برداری شد. علاوه بر نمونه‌برداری خاک از پروفیل‌ها ۱۵ نمونه مواد مادری نیز برداشته شد.

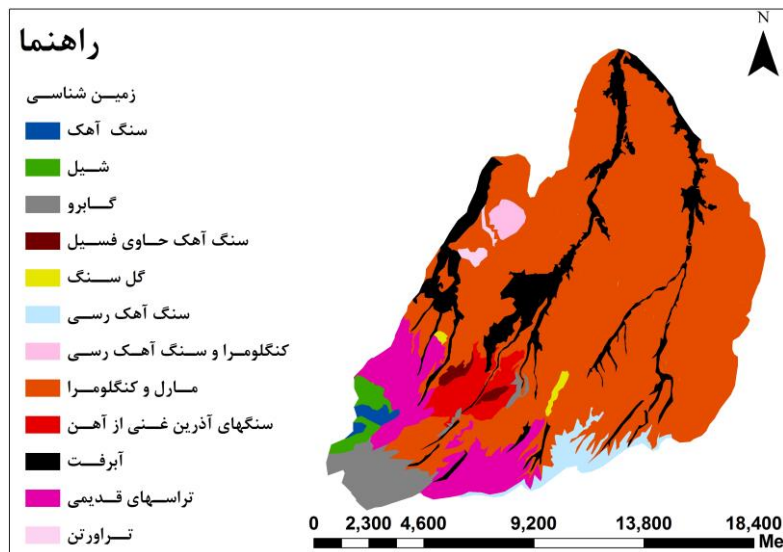
تجزیه‌های آزمایشگاهی: بافت خاک به روش هیدرومتری (Gee و Bauder, ۱۹۸۶)، هدایت الکتریکی و اسیدیته به روش عصاره گل اشباع (Richards, ۱۹۵۴)، ظرفیت تبادل کاتیونی به روش باور (Bower و همکاران, ۱۹۶۶)، کربنات کلسیم به روش حجم‌سنجی (Sparks و همکاران, ۱۹۹۶)، ماده آلی به روش تیتراسیون (Black, ۱۹۸۲) و آرسنیک

طراحی نقاط نمونه‌برداری: برای پوشش دادن به کلیه عوامل کنترل‌کننده مقدار و توزیع آرسنیک خاک در منطقه مورد مطالعه (زمین‌شناسی، پروسه‌های ژئومورفولوژی، پستی و بلندی اراضی، کاربری و فرایندهای داخلی خاک‌ها)، نمونه‌برداری با توجه به نقشه ژئومورفولوژی و تفکیک واحدهای اشکال اراضی انجام شد. نمونه‌برداری به گونه‌ای که شبکه نمونه‌برداری متناسب با تنوع واحدهای ژئومورفیک و تنوع خاک‌ها باشد، انجام پذیرفت.

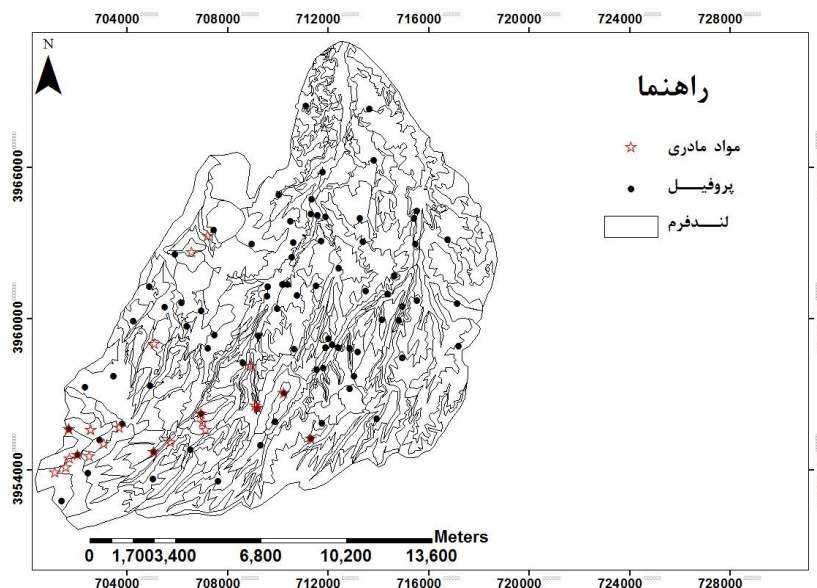
تهیه نقشه ژئوپدولوژی منطقه: برای تهیه نقشه ژئوپدولوژی از روش تفسیر استریوسکوپي عکس‌های هوایی با مقیاس ۱:۵۵۰۰۰ منطقه و کنترل و اصلاح صحرایی نقشه حاصله استفاده شد. سپس نقشه واحدهای ژئومورفیک را به سامانه جغرافیایی Arc-GIS وارد نموده و تصحیحات هندسی اعمال و زمین مرجع شد. با تلفیق نقشه‌های زمین‌شناسی، توپوگرافی (مدل رقومی ارتفاع) نقشه درصد شیب و کاربری اراضی نقشه ژئوپدولوژی در سطح لندفرم تهیه شد

استفاده از جذب اتمی کوره گرافیتی^۲ اندازه‌گیری شدند.

کل خاک در نمونه‌های خاک و مواد مادری پس از هضم به کمک آکوا-رژیا^۱ (USEPA، ۱۹۹۶) با



شکل ۲- نقشه زمین‌شناسی منطقه



شکل ۳- نقشه ژئوپدولوژی منطقه در سطح لندفرم (Zinck، ۱۹۸۸)

کمتر از ۳۰، متوسط: ۳۰-۱۰۰، زیاد: ۱۰۰-۳۰۰ و خیلی زیاد: بیشتر از ۱۰۰۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم) انتخاب شدند.

نتایج و بحث

وضعیت آرسنیک در خاک و مواد مادری: در جدول ۱ خلاصه خصوصیات آماری آرسنیک، ظرفیت تبادل کاتیونی، کربن آلی، اسیدیته، کربنات کلسیم،

تحلیل‌های کانی‌شناسی: بر روی ۳۵ نمونه خاک شامل ۱۳ پروفیل کانی‌شناسی رسی با استفاده از دستگاه XRD مدل زیمنس D5000 در گروه مهندسی علوم خاک دانشگاه تهران انجام گرفت (Kittrick و Hope، ۱۹۶۳). بر روی همین ۳۵ نمونه خاک و ۱۵ نمونه مواد مادری هم کانی‌شناسی پودری هم صورت گرفت. این نمونه‌ها بر اساس میزان آرسنیک (کم:

^۱ Aqua regia

^۲ GTA 110; Varian Spectra 220

۱۵/۵۷ میلی‌گرم بر کیلوگرم کمترین است. همچنین، از لحاظ میانگین آرسنیک خاک، پروفیل ۵۱ (Typic Haploxererts) با میانگین ۷۱۸/۱ میلی‌گرم بر کیلوگرم بیشترین و پروفیل ۴۷ (Typic Calcixererts) با میانگین ۲۲/۶۸ میلی‌گرم بر کیلوگرم کمترین میزان آرسنیک را دارا هستند.

رس، سیلت، شن آمده است. گروه‌های بزرگ موجود در خاک‌های منطقه مورد مطالعه شامل Xerorthents, Calcixerolls, Haploxerolls, Endoaquolls, Haploxerepts و Calcixererts می‌باشند. بررسی کلیه افق‌ها نشان می‌دهد که میزان آرسنیک در افق زیرین (B_{w2}) پروفیل ۵۱ با مقدار ۲۶۴۸ میلی‌گرم بر کیلوگرم بیشترین و در افق زیرین پروفیل ۶۲ با میزان

جدول ۱- خصوصیات آماری آرسنیک خاک و خصوصیات خاک در خاک سطحی و زیرین

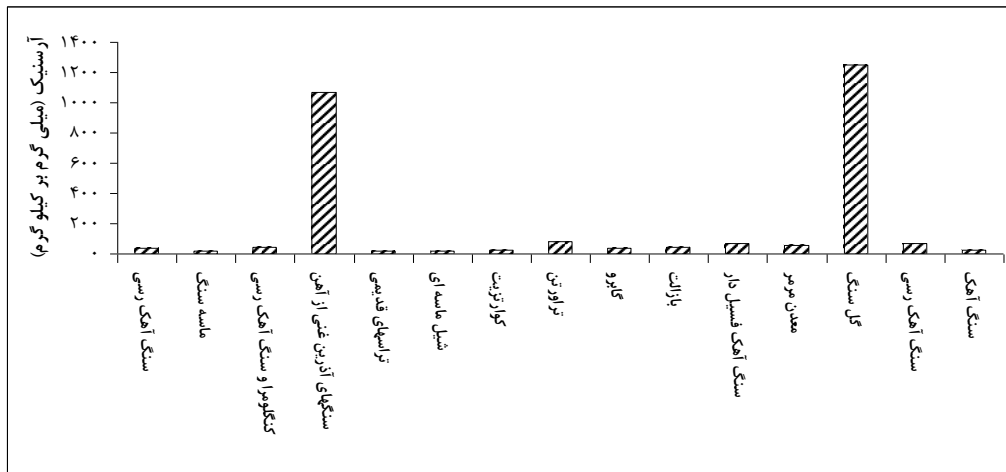
pH	کربن آلی	کربنات کلسیم	رس	سیلت	شن	اکسید آهن	CEC (cmol ⁺ .kg ⁻¹)	آرسنیک (mg.kg ⁻¹)		
۸۳	۸۳	۸۳	۸۳	۸۳	۸۳	۸۳	۸۳	۸۳	تعداد	
۷/۵	۱/۲	۱۷/۶	۱۰/۸	۳۶	۲۹/۳	۰/۹۳	۲۰/۴	۱۲۰	میانگین	خاک سطحی
۰/۲	۰/۶	۱۰/۱	۰/۲	۷/۸	۱۰	۰/۵۸	۴	۱۶۷	انحراف معیار	
۷/۲	۰/۲	۰/۵	۶۲/۵	۱۶	۱۳	۰/۱۶	۱۰/۲	۱۷	کمینه	
۷/۹	۲/۷	۴۳/۵	۰/۵۷	۵۳	۵۹/۲	۲	۲۸/۷	۱۹۰۰	بیشینه	
۱۴۴	۱۴۴	۱۴۴	۱۴۴	۱۴۴	۱۴۴	۱۴۴	۱۴۴	۱۴۴	تعداد	
۷/۶	۰/۵	۲۲/۶	۱۱/۲	۳۳/۹	۳۰/۱۷	۰/۹۸	۲۰/۵	۱۶۰/۴	میانگین	خاک زیرین
۰/۱۶	۰/۳۷	۱۰/۶۳	۱۲/۸	۷/۳	۱۱	۰/۶	۴/۲۶	۲۹۶/۲	انحراف معیار	
۷/۱	۰/۰۲	۰/۲۵	۶۴	۱۵	۱۲	۰/۰۲	۷/۰۷	۱۶	کمینه	
۰/۷۶	۲/۱۱	-۰/۲۹	۰/۷۶	-۰/۰۰۲	-۰/۱۹	-۱/۵۱	۰/۲۹	۳۷/۹۱	کشیدگی	

دارند (Smedley و Kinniburgh, ۲۰۰۲). غلظت آرسنیک در سنگ‌های دگرگونی بستگی به غلظت آرسنیک در سنگ‌های آذرین و رسوبی تشکیل‌دهنده آن‌ها دارد. بیشترین غلظت آرسنیک حدود پنج میلی‌گرم بر کیلوگرم یا کمتر است. غلظت آرسنیک در سنگ‌های رسوبی معمولاً در حدود پنج تا ۱۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم هستند که این مقدار کمی بالاتر از میانگین سنگ‌های آذرین می‌باشد. رسوبات رسی میانگین غلظت آرسنیک بیشتری نسبت به ماسه‌سنگ دارند (۱۳ میلی‌گرم بر کیلوگرم). غلظت آرسنیک در رسوبات زغال‌سنگ و بیسموت متغیر اما اغلب زیاد است. سنگ آهن نیز دارای غلظت زیاد آرسنیک می‌باشد. سنگ‌های کربناته معمولاً دارای غلظت‌های کم هستند (Smedley و Kinniburgh, ۲۰۰۲). در سنگ‌های غنی از آهن غلظت زیاد آرسنیک هم گزارش شده است. داده‌های جمع‌آوری شده از قسمت‌های مختلف جهان نشان داده که غلظت

در شکل ۴، میانگین غلظت آرسنیک خاک در مواد مادری مختلف منطقه نشان داده شده است. میزان آرسنیک خاک در سنگ‌های آذرین غنی از آهن (۱۰۶۹ میلی‌گرم بر کیلوگرم) و گل‌سنگ (۱۲۵۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم) بیشترین می‌باشد. که می‌تواند به دلیل بیشتر بودن حضور کانی‌های آرسنیک‌دار، اکسید آهن زیاد و زیاد بودن ذرات ریز رس باشد. بر اساس منابع موجود غلظت آرسنیک در سنگ‌های آذرین معمولاً کم است. میانگین ۱/۵ میلی‌گرم بر کیلوگرم برای همه سنگ‌های آذرین ارائه شده است، اما معمولاً کمی بیشتر از این مقدارند (کمتر از پنج میلی‌گرم بر کیلوگرم) فقط شیشه‌های آتشفشانی کمی بیشترند (۵/۹ میلی‌گرم بر کیلوگرم). به‌طور کلی تفاوت نسبی بین انواع سنگ‌های مختلف آذرین وجود دارد. علی‌رغم نبود غلظت‌های استثنایی آرسنیک در سنگ‌های آذرین، سنگ‌های آذرین به‌ویژه خاکسترها عمدتاً در تولید آب‌های حاوی آرسنیک تاثیر زیادی

کیلوگرم گزارش کرده‌اند. غلظت آرسنیک در گل سنگ هم بیشتر از ۴۹۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم گزارش شده است (Smedley و Kinniburgh, ۲۰۰۲).

آرسنیک در سنگ آهن بیشتر از ۸۰۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم است (Smedley و Kinniburgh, ۲۰۰۲). Boyle و Jonasson (۱۹۷۳) برای سنگ‌های غنی از آهن غلظت آرسنیک را بیشتر از ۲۹۰۰ میلی‌گرم بر



شکل ۴ - میانگین آرسنیک (میلی‌گرم بر کیلوگرم) برای مواد مادری مختلف موجود در منطقه

برای آرسنیک باشد (Smedley و Kinniburgh, ۲۰۰۲). در ۱۳ پروفیل که بر اساس مقادیر مختلف آرسنیک انتخاب شدند و در آن‌ها مطالعات کانی‌شناسی صورت گرفت، نوع و مقدار کانی‌ها متفاوت بوده، اما مقادیر آن‌ها رابطه واضح و مشخصی با مقادیر آرسنیک نشان نداد، فقط در افق‌های زیرین پروفیل‌های که مقادیر آرسنیک خیلی زیاد می‌باشند، مقادیر کانی‌های آرسنیک‌دار بیشتر از بقیه می‌باشند.

Ghosh و همکاران (۲۰۰۶) در مطالعه کانی‌شناسی بعضی خاک‌های آلوده غرب بنگال در هند نشان دادند که منبع آرسنیک در این خاک‌ها احتمالاً به دلیل وجود کانی‌های آرسنیک‌دار مارکازیت و آرسنوپیریت بوده، همچنین ممکن است به دلیل جذب آرسنیک به وسیله پوشش‌های اکسیدهای آهن که روی دانه‌های شن و کانی‌های رسی را پوشش داده‌اند، باشد. Chen و همکاران (۲۰۱۲) در بررسی آلودگی آرسنیک و مس خاک در امتداد ردیف توپوگرافی در تایوان بیان داشتند که پروفیل‌های پای شیب دارای کانی‌های انارگیت و پیریت بوده که حاوی آرسنیک و مس زیادی می‌باشند (شکل ۵).

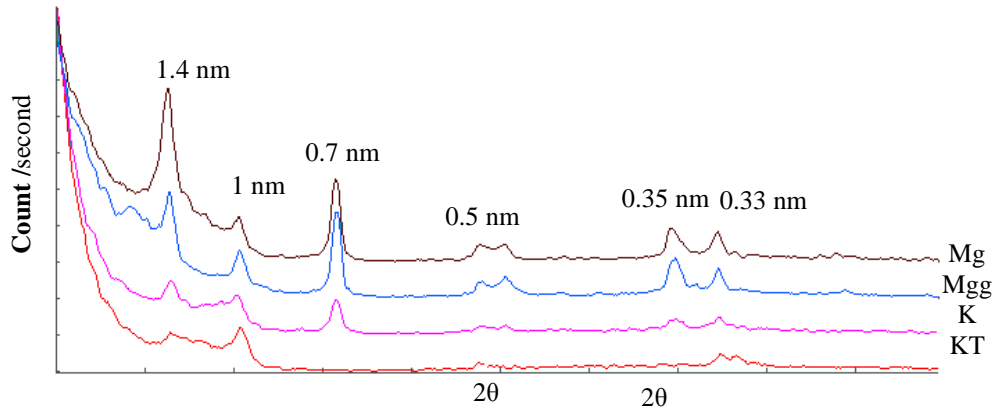
نتایج کانی‌شناسی پودری مواد مادری نیز نشان می‌دهد که مهمترین کانی‌های آرسنیک‌دار موجود در

نتایج کانی‌شناسی: مهمترین کانی‌هایی رسی موجود در منطقه کائولینیت، اسمکتیت، کلریت و ایلیت و کانی‌های مختلط میکا-اسمکتیت، میکا-ورمیکولیت و کلریت-اسمکتیت هستند (شکل ۴). Khormali و Abtahi (۲۰۰۵) بیان کردند که مهمترین کانی‌های موجود در سنگ‌های رسوبی آهکی جنوب ایران کائولینیت، اسمکتیت، کلریت، ایلیت، پالیگورسکیت و ایلیت-اسمکتیت هستند.

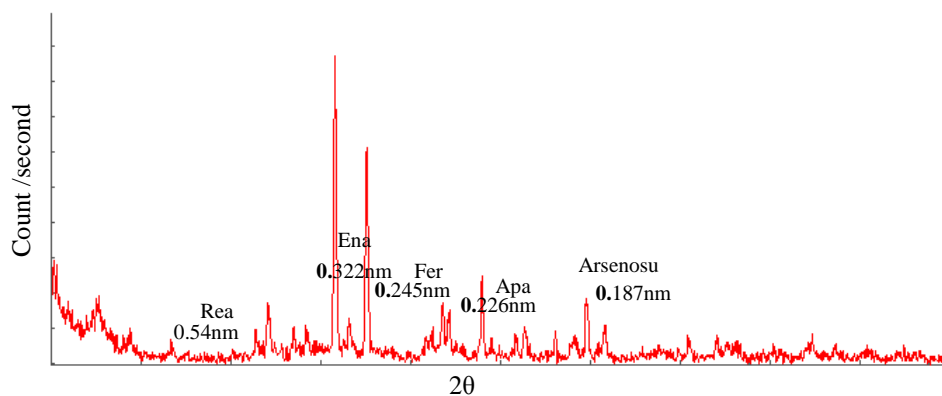
مهمترین کانی‌های آرسنیک‌دار منطقه با توجه به نتایج کانی‌شناسی پودری شامل انارگیت (Cu_3As_4)، آرسنولیت (As_2O_3)، اسفالریت (ZnS)، نیکولیت ($NiAs$)، آرسنات مس کلسیم ($(CaCu(AsO_4)(OH))$)، آرسنوسولوانیت ($(Ha(UO_2)_4(AsO_4).40(H_2O))$) و کبالتیت ($CoAsS$) می‌باشد. این کانی‌ها عمدتاً کانی‌های ثانویه بوده، ناشی از اکسیداسیون سایر کانی‌های آرسنیک‌دار می‌باشند و یا در رگه‌های هیدروترمال وجود دارند (Smedley و Kinniburgh, ۲۰۰۲). همراه این کانی‌های آرسنیک‌دار، کانی آپاتیت به وفور وجود دارد که طبق بعضی منابع می‌تواند منشا آرسنیک باشد (Smedley و Kinniburgh, ۲۰۰۲). همچنین، کانی آهن‌دار فری‌هیدریت به دلیل قابلیت ویژه آهن برای جذب آرسنیک، می‌تواند منبع خوبی

در سنگ‌های غنی از آهن مقدار بعضی از این کانی‌ها کمی بیشتر و در بقیه مواد مادری کانی‌های آرسنیک‌دار کم بوده و تنوعی هم ندارند (شکل ۶ و جدول ۲).

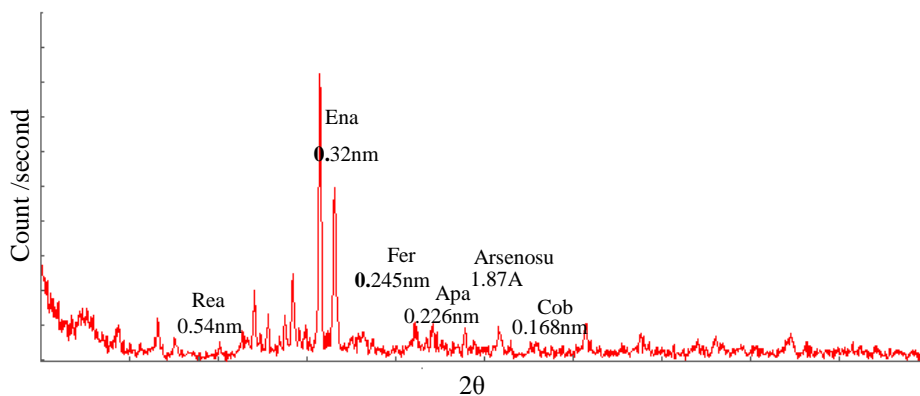
مواد مادری شامل، انارگیت، اسفالریت، آرسنات-مس کلسیم، آرسنوسولوانیت آرسنولیت و به‌ندرت رآلگار می‌باشد. به‌طوری که در مواد مادری بازالت، سنگ آهک رسی، تراورتن، گابرو، کنگلومرا و سنگ آهک رسی و گل سنگ مقادیر این کانی‌ها متوسط و



شکل ۵- پراش نگاشت اشعه ایکس پروفیل ۵، افق B_{w1}



شکل ۶- پراش نگاشت اشعه ایکس نمونه پودری پروفیل ۵، افق A



شکل ۷- پراش نگاشت اشعه ایکس نمونه پودری سنگ غنی از آهن

جدول ۲- ترتیب فراوانی کانی‌ها در نمونه‌های پودری مواد مادری بر اساس سطح زیر پیک‌های پرتو ایکس

ترتیب فراوانی کانی	نوع مواد مادری
اسفالریت > آرسنوسولوانیت	کوارتزیت
اسفالریت = فری‌هایدریت > انارگیت = آرسنوسولوانیت	بازالت
آرسنولیت > آرسنوسولوانیت > انارگیت	سنگ آهک رسی
آرسنوسولوانیت > انارگیت	تراورتن
آرسنات مس کلسیم > آرسنوسولوانیت	سنگ آهک حاوی فسفیل
آرسنوسولوانیت > آپاتیت > اسفالریت	گابرو
آرسنوسولوانیت	ماسه‌سنگ
آرسنوسولوانیت	مرمر
آرسنات مس کلسیم > آرسنوسولوانیت	سنگ آهک
رآلگار > آرسنوسولوانیت = آپاتیت = کبالتیت = فری‌هایدریت > انارگیت	سنگ‌های غنی از آهن
آرسنات مس کلسیم = انارگیت = کبالتیت > آرسنوسولوانیت	گل‌سنگ
آرسنوسولوانیت	تراس‌های قدیمی
آرسنات مس کلسیم > انارگیت > آرسنوسولوانیت	کنگومرا و سنگ آهک رسی
آرسنوسولوانیت	شیل

نتیجه‌گیری

آرسنیک بوده، در مقایسه با سایر سنگ‌ها دارای آرسنیک بیشتری بودند. نوع و مقدار کانی‌ها متفاوت بوده، اما مقادیر آن‌ها رابطه واضح و مشخصی با مقادیر آرسنیک نشان نمی‌دهد، فقط در افق‌های زیرین پروفیل‌های که مقادیر آرسنیک خیلی زیاد می‌باشند، مقادیر کانی‌های آرسنیک‌دار بیشتر از بقیه بودند.

در این مطالعه بررسی کانی‌شناسی در خاک‌های آلوده به آرسنیک در منطقه بیجار صورت گرفت. آلودگی‌های موجود در منطقه از نوع ژئوژنیک بوده، مرتبط با فعالیت‌های آتشفشانی جوان منطقه است و سنگ‌های آذرین غنی از آهن و گل‌سنگ منشا

منابع مورد استفاده

- Anawar, H.M., A. Garcia-Sanchez, A. Murciego and T. Buyolo. 2006. Exposure and bioavailability of arsenic in contaminated soils from the La Parrilla mine, Spain. *Environmental Geology*, 50: 170-179.
- Barati, A., A. Maleki and M. Alasvand. 2010. Multi-trace elements level in drinking water and the prevalence of multi-chronic arsenical poisoning in residents in the west area of Iran. *Science of the Total Environment*, 408: 1523-1529.
- Black, C.A. 1982. Method of soil analysis, chemical and microbiological properties. American Society of Agronomy, Soil Science Society of America, 195 Pages.
- Boyle, R.W. and I.R. Jonasson. 1973. The geochemistry of As and its use as an indicator element in geochemical prospecting. *Geochemical Exploration*, 2: 251-296.
- Bower, C.A. and J.T. Hatchea. 1966. Simultaneous determination of surface area and cation exchange capacity. *Soil Science Society of America*, 30: 525-527.
- Chen, W.H., J. Wang, M.K. Wang, K.Y. Chiang, Y.M. Chen, C.H. Liu and T.M. Taso. 2012. Copper and arsenic (enargite) contamination of soils along a toposequence in Chinkuashih, northern Taiwan. *Geoderma*, 170: 96-102.
- Dhankher, O.P., Y. Li, B.P. Rosen, J. Shi, D. Salt, J.F. Senecoff, N.A. Sashti and R.B. Meagher. 2002. Engineering tolerance and hyperaccumulation of arsenic in plants by combining arsenate reductase and G-glutamylcysteine synthetase expression. *Nature Biotechnology*, 20: 140-145.
- Gee, G. and J.W. Bauder. 1986. Particle size distribution analysis. *Soil Science Society of American Journal*, 9: 383-411 pages.
- Ghosh, A.K., D. Sarkar, P. Bhattacharyya, U.K. Maurya and D.C. Nayak. 2006. Mineralogical study of some arsenic contaminated soils of West Bengal, India. *Geoderma*, 136: 300-309.
- Jain, C.K. and I. Ali. 2000. Arsenic: occurrence, toxicity, and speciation techniques. *Water Research*, 34: 4304-4312.

11. Kim, K.W., S. Bang, Y. Zhu, A.A. Meharg and P. Bhattacharya. 2009. Arsenic geochemistry, transport mechanism in the soil-plant system, human and animal health issues. *Environment international*, 35: 453-455.
12. Kittrick, J.A. and E.W. Hope. 1963. A procedure for the particle size separation of soils for X-ray diffraction analysis. *Soil Science Society of America*, 37: 201-205.
13. Khormali, F., A. Abtahi and H.R. Owliaie. 2005. Late Mesozic-Cenozic clay mineral successions of southern Iran and their paleoclimatic implications. *Clay Miner*, 40: 191-203.
14. Liao, X.Y., T.B. Chen, H. Xie and Y.R. Liu. 2005. Soil as contamination and its risk assessment in areas near the industrial districts of Chenzhou City, Southern China. *Environment International*, 31: 791-798.
15. Lin, Z. and R.W. Puls. 2003. Potential indicators for the assessment of arsenic natural attenuation in the subsurface. *Advances in Environmental Research*, 7: 825-834.
16. Matera, V., I.L. Hecho, A. Laboudigue, P. Thomas, S. Tellier and M. Astruc. 2005. A methodological approach for the identification of arsenic bearing phases in polluted soils. *Environmental Pollution*, 126: 51-64.
17. Matschullat, J. 2000. Arsenic in the geosphere. *Science of the Total Environment*, 249: 297- 312.
18. Plant, J.A., D.G. Kinniburgh, P.L. Smedley, F.M. Fordyce and B.A. Klinck. 2004. Arsenic and Selenium. In: Lollar, B.L. (Ed.), *Treatise on Geochemistry: Environmental Geochemistry* (vol. 9). 17-66 pages.
19. Richards, L.A. 1954. *Diagnosis and improvement of saline and alkali soils*. USDA Handbook No. 60. U.S. Government Printing Office. Washington, DC.
20. Schulin, R., F. Curchod, M. Mondeshka, A. Daskalova and A. Keller. 2007. Heavy metal contamination along a soil transect in the vicinity of the iron smelter of Kremikovtzi (Bulgaria). *Geoderma*, 140: 52-61.
21. Smedley, P.L. and D.G. Kinniburgh. 2002. A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters. *Geoderma*, 17: 517-568.
22. Sparks, D.L., A.L. Page, P.A. Helmke, R.H. Leppert, P.N. Soltanpour, M.A. Tabatabai, G.T. Johnston and M.E. Summer. 1996. *Methods of soil analysis, part 3*, Soil Science Society of American Journal, Madison, Wisconsin. USEPA, 1996. United States Environmental Protection Agency, Method 3050B: Acid Digestion of Sediments, Sludges, Soils and Oils. SW-846, Washington D.C.
23. World Health Organization (WHO). 2001. Arsenic in drinkingwater[EB]. <http://www.who.int/mediacentre/factsheets/fs210/en/>, last visited August 12.
24. Zinck, J.A. 1989. *Physiography and soils*. Lecture notes for K6 course. Soils Division, ITC, Enschede, The Netherlands, 156 pages.

Investigation of Mineralogy of arsenic-contaminated region of Kurdistan, Bijar

Kamal Nabiollahi^{*1} and Ahmad Haidari²

¹ Assistant Professor, Faculty of Agriculture, University of Kurdistan, Iran and ² Associate Professor, Faculty of Agricultural Engineering and Technology, College of Agriculture and Natural Resources, University of Tehran, Iran

Received: 02 May 2013

Accepted: 01 February 2014

Abstract

Arsenic has been recognized as a toxin element for human. Minerals frequency can effect on arsenic content and sufficient mineralogical characterization of contaminated sites should assist geochemical models that assess the potential of natural attenuation remediation of a subsurface contaminated with arsenic. In order to mineralogy investigation in the arsenic soil in Bijar area, 83 profiles were selected based on the prepared geopedology map and 229 soil and 15 parent material samples were collected. Routine physical and chemical characteristics and soil arsenic contents were measured in all samples. Relative quantity and types of clay and powder minerals were determined for 35 soil and 15 parent material samples by XRD analysis. Smectite, illite, kaolinite, chlorite and vermiculite were the most important clay minerals in the region. enargite, arsenoilte, sphalerite, nicoolite, conichalcite, arsenosulvanite and cobaltite based on the powdery mineralogy results were the most important arsenic bearing minerals in the region. The type and content of minerals were different and their content were higher in the profiles with very high arsenic. In the mudston and Fe-rich rock arsenic concentration are higher compared to the other parent materials. Also the minerals content were higher in the mudston and Fe-rich rock compared to the other parent materials.

Keywords: Fe, Mineral, Parent material, Pollution, XRD

* Corresponding author: k.nabiollahi@uok.ac.ir