

Original Research Paper

The behavior pattern of REEs in different sedimentary systems in the Dar-e-Allo copper mine: Application for environmental studies

Hoda Bavi¹, Reza Moussavi-Harami^{1*}, Mohamad Hosein Mahmudy-Gharaie¹, Hamed Zand-Moghadam², Asadollah Mahboubi¹, and Mohammad Reza Tohidi³

¹ Department of Geology, Faculty of Sciences, Ferdowsi University of Mashhad, Mashhad, Iran

² Department of Geology, Faculty of Sciences, Shahid Bahonar University of Kerman, Kerman, Iran

³ National Iranian Copper Industry Co., Kerman, Iran

ARTICLE INFO

Article history:

Received: 2023 March 06

Accepted: 2023 April 24

Available online: 2024 March 20

Keywords:

Dar-e-Allo copper mine

Geochemistry

Σ REE

Normalization

mBCR selective extraction

ABSTRACT


The geochemical separation pattern and environmental behavior of rare earth elements (Σ REE) have been investigated in 5 different sedimentary systems related to the Dar-e-Allo copper mine. For this purpose, the total concentration and sequential patterns of Σ REE elements were determined using multi-acid digestion and mBCR (Modified Community Bureau of Reference, European Commission) selective extraction method. The normalization patterns of the total concentration of Σ REE are drawn based on the average North American Shale Composition (NASC) and Upper Continental Crust (UCC). General trends of concentration changes in the five sedimentary systems are very similar to each other, and the concentration of LREEs is higher than that HREEs, just a sample taken from under the rock dump that contains sulfide-leached elements shows a pattern different from other samples and standard patterns. Opposite of the changes in the concentration of Σ REEs, more enrichment is seen in HREEs compared to LREEs. This pattern of enrichment changes is consistent with the higher tendency of HREEs than LREEs for mobility during weathering and oxidation. The geochemical separation patterns of Σ REEs in natural sediment and samples containing iron and manganese oxides are mainly dominated by the residual fraction. Surprisingly, considering the different conditions of formation and stability in the samples taken from the waterways leading to the mine, evaporite deposits and sediments washed from the rock dump, the separation pattern of Σ REEs is controlled mainly with two parts soluble in Acid and reducible fraction. According to the enrichment trends, the trend of mobility and bioavailability from LREEs to HREEs increases with an upward slope. These results show that speciation, geochemical separation pattern and environmental behavior for Σ REEs without considering key environmental factors lead to a lack of understanding or even misinterpretation. The results of this study can be used as a reference in organizing the mine development and environmental planning of the Dar-e-Allo copper mine.

* Corresponding author: Reza Moussavi-Harami; E-mail: moussavi@um.ac.ir

Citation:

Bavi, H., Moussavi-Harami, R., Mahmudy-Gharaie, M. H., Zand-Moghadam, H., Mahboubi, A., 2024. The behavior pattern of REEs in different sedimentary systems in the Dar-e-Allo copper mine: Application for environmental studies. Scientific Quarterly Journal of Geosciences, 34(1), 131, 35-52. <https://doi.org/10.22071/gsj.2023.388297.2069>.

E-ISSN: 2645-4963; Copyright©2021 G.S. Journal & the authors. All rights reserved.

 doi: 10.22071/gsj.2023.388297.2069

 dor: 20.1001.1.10237429.1403.34.1.3.7



This is an open access article under the by-nc/4.0/ License (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/>)

1. Introduction

The Dar-e-Allo copper mine is considered as one of the new generations of mines in the Iranian copper belt. The behavior of metals in sediments such as mobility and bioavailability is not predictable based on the total concentration of REEs (Khadhar et al., 2020). The bioavailable component of REEs is part of the total concentration that is available to participate in biological processes (Khadhar et al., 2020). The authors try to determine the level of bioavailability of REEs from sediments to dynamic systems of the environment before the expansion of mining activities cause irreparable damage to the living ecosystem.

The Dar-e-Allo Cu mine is one of the largest copper mines in the southeastern part of the Urumieh-Dokhtar Magmatic Belt (UDMB), about 120km south of Kerman, Iran. The oldest lithologic unit of this region is Eocene in age. The petrology of the area is predominantly composed of igneous and volcanic rocks. The host of Cu ores in the Dar-e-Allo mine is a massive granodiorite (Alimohamadi et al., 2015).

2. Research and Methodology

2.1. Sample selection

Twenty-seven sediment samples from five sedimentary systems were collected at the end of the dry season (September 2019), when evaporative phases are formed due to intense evaporation and the supersaturation process. The sampling locations included waste rock drainages, sediments along the natural streams, evaporative deposits, sediments containing ferrous compounds and natural background sediment.

2.2. Sample analysis

2.2.1. Total Concentration of PTEs

To measure the total concentration of REEs in the investigated samples we used ICP-MS after the multi-Acid digestion method ($\text{HCl}+\text{HNO}_3+\text{HF}+\text{HClO}_4$) in the Zar-Azma Laboratory, Tehran, Iran. The total concentration results were evaluated by normalizing the REEs concentration in the investigated samples to its corresponding concentrations in the North American Shale Composite (NASC) (Taylor and McLennan, 1985) and Upper Crust Continental (UCC) (Rudnich and Gao, 2003).

2.2.2. mBCR Sequential Extraction Procedure

The mBCR methodology was used to obtain information about the geochemical fractionation patterns of REEs in the collected samples. Three extraction procedure steps were applied to clarify the leaching or retention of REEs in contaminated sediments. The fourth step is the remaining phase in acid to identify the REEs in the inaccessible part (Keshavarzifard et al., 2019).

3. Results

The minimum sum average (60.5 mg/kg) of Σ REEs can be seen in the evaporate deposits. The concentration of LREEs is higher than HREEs in sediment samples. The only sample that has a pattern different from other samples and even shows drastic changes with the standard patterns is S22, which was collected from under the rock dump and has secondary mineral phases.

The evaluation of the enrichment factor shows that there is no significant enrichment in Σ REEs. Indeed, the trend of LREEs to HREEs shows an inverse relationship between concentration and enrichment factor. This geochemical pattern of enrichment is following with the higher tendency of HREEs to move during weathering and oxidation. (Johannesson et al., 1997). The negative anomaly of Eu shows an obvious depletion in the sediments (except sample S22).

The pattern of chemical separation of Σ REEs in sediments shows that the oxidizing fraction (F3) plays a minimal role in the pattern of Σ REEs separation in all sediments. The average mobility and bioavailability of REEs in ascending order include: natural background (02.1%), ferrous sediments (9.1%), washed sediments from waste dump (30%), sediments of the natural waterway leading to the mine (4.36%) and evaporative deposits (77%). In general, the geochemical separation pattern of Σ REE in the natural sediment and Fe-Mn compositions is dominated by the residual fraction. The separation pattern of Σ REEs in the other samples mainly are controlled by two parts soluble in acid and reducible fraction. According to the enrichment trends, the trend of mobility and bioavailability increases from LREEs to HREEs.

4. Discussions

In general, the geochemical behavior pattern of Σ REEs during the primary mineral formation is controlled by high temperature and pressure conditions. But the environmental behavior of these elements is mainly controlled by low temperature/low pressure, weathering processes such as oxidation, dissolution/precipitation, complexation and sorption/desorption processes (Astrom, 2001). Σ REEs do not show a significant positive anomaly in acidic rocks such as granodiorite in Dar-e-Allo, because Σ REEs generally tend to accumulate and be enriched in basic and ultrabasic rocks (Randive et al., 2014).

Negative anomalies of Eu in sedimentary systems show that depletion is related to redox conditions during sedimentation. Minerals such as plagioclase tend to accumulate Eu (II) whit using Ca^{2+} , Na^{+} and K^{+} isomorphs (Banks et al., 1999).

Based on the results of selective extraction, except for the oxidizing phase (F3), other phases of mBCR can have the main contribution to the chemical separation pattern of Σ REEs. Undoubtedly, during the weathering of primary minerals, especially in acidic conditions,

HREEs have a higher release potential than LREEs, but ultimately the fate of the released REEs strongly depends on the environmental conditions. The evaluation of the total concentration and selective extraction of mBCR in this study showed that HREEs can easily be released in acid-soluble phases. Also, these elements in sediments containing secondary phases, have a high potential in occupying the reducible phase. All these processes are controlled under low temperature and pressure conditions and specific climatic conditions.

5. Conclusion

To clarify the pollution status of different sedimentary systems before the development of mining activities in the study area, the total concentration and enrichment factor of Σ REEs have been evaluated. Significant differences between the level

of Σ REEs concentration in standard samples and samples collected from mining area show that human resources play a main role in increasing of Σ REEs pollution in sedimentary systems. If these toxic elements accumulate in bio-available phases, they can have serious effects on the health of the surrounding plant and animal ecosystems and ultimately on humans. The Selective extraction shows low to very high mobility and bioavailability of Σ REEs in vital ecosystems around Dar-e-Allo copper mine. The results of the sequential extraction analysis showed that the toxicity and mobility of Σ REEs in sediments depend on their specific chemical form and chemical bonding. It is expected that with the expansion of mining activities in the region, the pattern of geochemical separation of REEs has changed, which reflects the change of Σ REE concentration in different fractions.

الگوی رفتاری عناصر نادر خاکی در سامانه‌های مختلف رسوبی معدن مس در آلو: کاربردی در جهت مطالعات زیست‌محیطی

هدا باوی^۱، سید رضا موسوی حرمی^{۱*}، محمدحسین محمودی قرائی^۱، حامد زنده‌مقدم^۲، اسدالله محبوبی^۱، محمد رضا توحیدی^۳

^۱ گروه زمین‌شناسی، دانشکده علوم، دانشگاه فردوسی مشهد، مشهد، ایران

^۲ گروه زمین‌شناسی، دانشکده علوم، دانشگاه شهید باهنر کرمان، کرمان، ایران

^۳ شرکت ملی صنایع مس ایران، کرمان، ایران

چکیده

الگوی تفکیک زمین‌شیمیایی و رفتار محیطی عناصر کمیاب خاکی (ΣREE) در ۵ سامانه مختلف رسوبی مرتبط با معدن مس در آلو مورد بررسی قرار گرفته است. برای این منظور، غلظت کل و الگوی تفکیک عناصر ΣREE با استفاده از هضم چند اسیدی و روش استخراج گزینشی mBCR (Modified Community Bureau of Reference, European Commission) مشخص شد. الگوهای بهنجارسازی (نرمالیزاسیون) غلظت کل عناصر ΣREE بر اساس متوسط ترکیب شیل آمریکای شمالی (NASC) و پوسته قاره‌ای بالایی (UCC) رسم شده‌اند. روند کلی تغییرات غلظت در ۵ سامانه رسوبی تا حدود زیادی مشابه یکدیگر و غلظت عناصر LREE بالاتر از عناصر HREE است. تنها نمونه برداشت شده از زیر دامپ سنگی - که حاوی عناصر شسته شده سولفیدی است - الگوی متفاوتی با سایر نمونه‌ها و الگوهای استاندارد نشان می‌دهد. برخلاف تغییرات غلظت عناصر ΣREE ، غنی‌شدگی بیشتری در HREE نسبت به LREE دیده می‌شود. این الگوی تغییرات غنی‌شدگی مطابق با تمایل بالاتر HREE نسبت به LREE برای تحرک در طول هوازدگی و اکسیداسیون است. الگوی تفکیک زمین‌شیمیایی عناصر ΣREE در نمونه‌های رسوب طبیعی و حاوی اکسیدهای آهن و منگنز عمدتاً تحت سلطه کسر باقیمانده است. با کمال تعجب، با توجه به شرایط متفاوت تشکیل و پایداری در نمونه‌های برداشت شده از مسیر آبراه‌های منشعب از معدن، نهشته‌های تبخیری و رسوبات شسته شده از دامپ سنگی، الگوی تفکیک عناصر ΣREE عمدتاً با دو بخش محلول در اسید و کسر قابل احیا کنترل می‌شود. مطابق با روندهای غنی‌شدگی، روند تحرک و زیست‌دسترس‌پذیری از LREE به HREE با یک شیب صعودی افزایش می‌یابد. این نتایج نشان می‌دهد که گونه‌زایی، الگوی تفکیک زمین‌شیمیایی و رفتار محیطی برای ΣREE بدون در نظر گرفتن عوامل محیطی کلیدی به عدم درک و یا حتی تفسیر اشتباه می‌انجامد. نتایج این مطالعه می‌تواند به عنوان مرجعی در سامان‌دهی توسعه معدن و برنامه‌ریزی مناسب زیست‌محیطی معدن مس در آلو مورد استفاده قرار گیرد.

اطلاعات مقاله

تاریخچه مقاله:

تاریخ دریافت: ۱۴۰۱/۱۲/۱۵

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۲/۰۲/۰۴

تاریخ انتشار: ۱۴۰۳/۰۱/۰۱

کلیدواژه‌ها:

معدن مس در آلو

زمین‌شیمی

ΣREE

بهنجارسازی

استخراج گزینشی mBCR

۱- پیش‌نوشتار

سامانه‌های آبی- رسوبی و در نهایت مسمومیت ارگانیک‌ها از گیاهی و جانوری شناسایی شده‌اند (Pérez-López et al., 2010; López-González et al., 2012; Lecomte et al., 2017; Soyol-Erdene et al., 2018). در نتیجه فعالیت‌های انسانی و صنعتی غلظت بالایی از ΣREE به صورت فازهای مایع و جامد غیرطبیعی وارد محیط‌های آبی شده و در رسوبات به عنوان تله‌های زیست‌محیطی به دام

عناصر نادر خاکی (Rare Earth Elements: ΣREE) به دلیل رفتارهای زمین‌شیمیایی شاخص و منحصر به فرد، به عنوان ردیاب‌های بسیار قدرتمند در مطالعه فرایندهای رسوبی (McLennan, 1989; Liu et al., 2021) مسائل زیست‌محیطی (Elderfield et al., 1990; Worrall and Pearson, 2001a and b) فرایندهای هیدروژئوشیمیایی (Dia et al., 2000; Pérez-López et al., 2015)، انتقال و انتشار آلودگی‌ها در

* نویسنده مسئول: سید رضا موسوی حرمی؛ E-mail: moussavi@um.ac.ir

ماخذنگاری:

باوی، ه.، موسوی حرمی، س. ر.، محمودی قرائی، م. ح.، زنده‌مقدم، ح.، محبوبی، ا.، توحیدی، م. ر.، ۱۴۰۳، الگوی رفتاری عناصر نادر خاکی در سامانه‌های مختلف رسوبی معدن مس در آلو: کاربردی در جهت مطالعات زیست‌محیطی. فصلنامه علمی علوم زمین، ۳۴(۱)، ۳۵-۵۲. <https://doi.org/10.22071/gsj.2023.388297.2069>

doi: 10.22071/gsj.2023.388297.2069



doi: 20.1001.1.10237429.1403.34.1.3.7

حقوق معنوی مقاله برای فصلنامه علوم زمین و نویسندگان مقاله محفوظ است.



This is an open access article under the by-nc/4.0/ License (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/>)

رسوبات به سامانه‌های پویای محیط اطراف (آب، خاک، گیاهان و حیوانات) تعیین شود. بنابراین در پژوهش حاضر، هدف از مطالعه عناصر نادر خاکی در نهشته‌های رسوبی محدوده معدنی مورد مطالعه را می‌توان به موارد زیر دسته‌بندی کرد: ۱) بررسی غلظت و الگوهای پهنجار شده در ارتباط با سامانه‌های مختلف رسوبی؛ ۲) بررسی شدت آلاینده‌گی عناصر نادر خاکی؛ ۳) ارزیابی زیست‌دسترس‌پذیری عناصر ΣREE در سامانه‌های مختلف رسوبی (۴) منشأیابی (زمین‌زاد یا انسان‌زاد) عناصر نادر خاکی؛ ۵) استفاده از مجموعه داده‌های زمین‌شیمیایی ΣREE برای مطالعات تطبیقی آینده در منطقه.

محدوده کانسار مس در آلو از نظر ساختاری در بلوک ایران مرکزی و در بخش جنوب‌خاوری کمان ماگمایی ارومیه-دختر، در زیر پهنه آتشفشانی-نفوذی دهج-ساردوئیه قرار دارد. قدیمی‌ترین واحدهای سنگی محدوده مطالعاتی معدن در آلو سن ائوسن دارند. این واحدها همگی دارای سنگ‌شناسی آذرآوری و آتشفشانی می‌باشند. توف، توفیت، لیتیک توف، کریستال توف، و سنگ‌های آتشفشانی اسیدی تا حدواسط اجزای اصلی سازنده این بخش از توالی سنگی محدوده مطالعاتی می‌باشند (حیدریان، ۱۳۷۸). جوان‌ترین واحدهای سنگی محدوده معدن در آلو رسوبات غیرمنسجم به سن کواترنری هستند. این رسوبات قابل تفکیک به ۳ گروه یادگانه‌ها، رسوبات مخروط‌افکنه قدیمی و واریزه‌ها هستند. سنگ میزبان کانی‌سازی مس در آلو یک توده گرانودیوریتی است. ترکیب و بافت توده میزبان از گرانودیوریت پورفیری نیمه‌آتشفشانی تا میکروگرنایت متغیر است (علیمحمدی و همکاران، ۱۳۹۴). این توده نیمه‌زرف کانه‌دار به صورت یک بیضی با قطر بزرگ ۱۰۰۰ متر و قطر کوچک ۳۵۰ تا ۴۰۰ متر در امتداد شمال‌باختر-جنوب‌خاور (N60W) تاقدیس ملایمی را با همین روند تشکیل داده که بخش گرانودیوریتی در هسته آن قرار دارد (شکل ۱). جایگزینی توده یاد شده همزمان با زمین‌ساخت انجام شده است. بر اساس اطلاعات نقشه ۱:۱۰۰۰۰۰ ورق ساردوئیه سن این توده گرانودیوریتی، الیگوسن می‌باشد (Zolanj et al., 1972). کانسار مس پورفیری در آلو ویژگی‌های کانسارهای پورفیری حاشیه فعال قاره‌ای نوع آند با ۴ پهنه دگرسانی مانند فلیک، پتاسیک، آرژیلیک و پروپیلیتیک را نشان می‌دهد که در این میان فلیکی شدن و پس از آن رسی شدن از توسعه و گسترش بیشتری برخوردار است (صالحیان، ۱۳۸۹). بخش‌های متحمل دگرسانی رسی نرم و فرسایش‌پذیر بوده و باعث ایجاد دامنه‌های کم شیب در منطقه شده است. در مقابل بخش‌هایی از توده که سیلیسی شده است، ریخت‌شناسی خشنی دارد. کانی‌سازی در کانسار مس در آلو عمدتاً شامل پیریت، کالکوپیریت، مولیبدنیت و مگنتیت است. بیشترین تمرکز مس در پهنه‌های اکسیده-سوپرژن و کمترین تمرکز آن در پهنه شسته شده می‌باشد. فراوانی عناصر مس، مولیبدن و طلا با هم نسبت مستقیم داشته و میزان آن‌ها از مرکز توده که واحد گرانودیوریتی دارد به طرف بخش‌های حاشیه‌ای و فواصل دورتر از مرکز توده کاهش می‌یابد (محبی و همکاران، ۱۳۹۲).

۲- روش پژوهش

۲-۱- نمونه برداری از سامانه‌های رسوبی

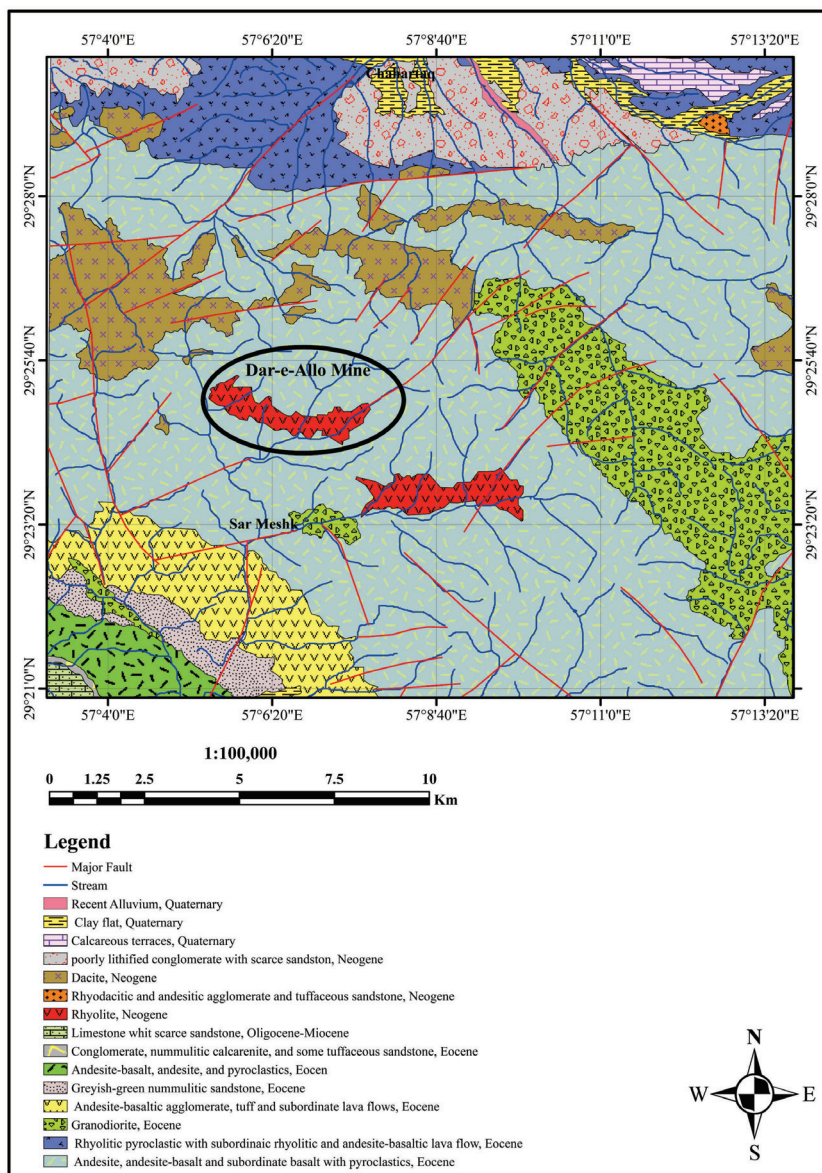
در این پژوهش، عملیات نمونه‌برداری ۲۷ نمونه رسوب از ۵ سامانه رسوبی بر مبنای شرایط میدانی در پایان فصل خشک (شهریور ۱۳۹۸) که فازهای تبخیری به دلیل تبخیر شدید و فرایند فوق‌اشباع تشکیل می‌شوند، انجام شد. افزون بر این، ۴ نمونه رسوب تکراری برای اندازه‌گیری دقت نتایج آنالیز انتخاب شد. نمونه‌های رسوبی از بستر انواع رودخانه‌ها و آبراهه‌های اصلی و فرعی تا رسوبات آبراهه‌های منشعب از معدن (شکل ۲- A)، زهکش سنگ‌های باطله (شکل ۲- B)، رسوبات تبخیری حاشیه آبراهه‌ها (شکل ۲- C) و پهنه‌های موجود در محدوده معدن (شکل ۲- D)، رسوبات حاوی فازهای سولفیدی (شکل ۲- E)، رسوبات حاوی اکسیدها و هیدرواکسیدهای آهن و منگنز (شکل ۲- F) و رسوبات پس‌زمینه طبیعی منطقه (شکل‌های ۲- G و H)

افزاده‌اند (Nieto et al., 2013; Mayfield and Fairbrother, 2014; Matabane et al., 2021; Liu et al., 2021). در طی سالیان مختلف، مطالعات زمین‌شیمی زیست‌محیطی اغلب بر رفتارهای زمین‌شیمیایی عناصر اصلی و تا حدودی فرعی متمرکز بوده و ΣREE کمتر مورد ملاحظات علمی قرار گرفته‌اند. از این‌رو، در دهه گذشته، مطالعه غنی‌شدگی (enrichment)، شکنش (fractionations)، رفتارهای هیدروژئوشیمیایی (hydrogeochemical behaviors) و تحرک (mobility) عناصر نادر خاکی در انواع رسوبات به طور ویژه‌ای مورد توجه قرار گرفته است (Yan et al., 2015; Pourret and Tuduri, 2017; Montes-Avila et al., 2018; Xu et al., 2018; Wang et al., 2018; Consani et al., 2020; Liu et al., 2021).

حضور اکسیدهای فلزی (مانند اکسیدهای آهن، منگنز و آلومینیم) یکی از عوامل مهم در به‌دام انداختن و تجمع عناصر نادر خاکی در رسوبات به‌شمار می‌رود (Compton et al., 2003; Mihajlovic and Rinklebe, 2018; Mihajlovic et al., 2019). همچنین تاثیر اندازه ذرات در تجمع عناصر نادر خاکی انکارناپذیر است به گونه‌ای که مطالعات اخیر نشان می‌دهند که با کاهش اندازه ذرات، غلظت عناصر نادر خاکی افزایش می‌یابد و بیشترین تجمع این عناصر در رسوبات در اندازه رس و کانی‌های رسی مشاهده می‌شوند (Kimoto et al., 2006; Laveuf and Cornu, 2018; Mihajlovic and Rinklebe, 2018). افزون بر فرایندهای طبیعی، فعالیت‌های انسانی به افزایش غلظت و غنی‌شدگی ΣREE رسوب و خاک مناطق صنعتی کمک می‌کند. افزایش غلظت عناصر مختلف از حدود استاندارد سبب اختلال در زیست‌بوم (اکوسیستم)‌های حیاتی و خارج شدن آن‌ها از ساختار طبیعی خود می‌شوند. با این وجود هنوز خطرات بالقوه قرار گرفتن طولانی‌مدت در معرض محیط‌های آلوده به عناصر نادر خاکی به اندازه کافی درک نشده است. معدن مس در آلو نیز که هم‌اکنون به عنوان یکی از معادن مهم مس در استان کرمان به‌شمار می‌رود، از این امر مستثنی نیست. این معدن جزو نسل جدید معادن در کمر بند مس ایران محسوب شده که گسترش فعالیت‌های استخراج و فرآوری در آن مستلزم مطالعه آن از دیدگاه‌های مختلف زمین‌شناسی است. از آنجا که رودخانه‌های فصلی و دائمی مختلفی از ارتفاعات موجود در محدوده معدن مس در آلو، سرچشمه گرفته‌اند و این رودها به عنوان مهم‌ترین منبع آب مصرفی و نیروی حمل و نقل رسوبات به مناطق مسکونی و کشاورزی پایین‌دست محدوده معدن به‌شمار می‌روند، از این‌رو، تاثیر فرایندهای معدن‌کاری می‌تواند کمیت و کیفیت رسوبات حمل شده و آب‌های سطحی و زیرزمینی را تحت تاثیر قرار دهد. از سوی دیگر، از دیدگاه زمین‌شناسی، منطقه مورد نظر همانند سایر مناطق، قابلیت بی‌هنجاری (آتومالی) طبیعی را در بخش‌های مختلف تشکیل دهنده زیست‌بوم مانند رسوب و آب را دارا می‌باشد. در صورت ورود آلاینده‌ها به محیط آبی رودخانه، بی‌هنجاری‌های غیرطبیعی هر دو بخش رسوب و آب را تحت تاثیر آلودگی قرار می‌دهد. در محدوده معدن مس در آلو، مطالعات مربوط به غلظت عناصر آلاینده در رسوبات به صورت بسیار محدوده انجام شده است و تاکنون پژوهش‌های کاملی از تحرک، توزیع و رفتار ΣREE در رسوبات وجود ندارد. این امر مانع از ارزیابی سیستماتیک سطوح آلاینده‌گی ΣREE همچنین تاثیرات انسانی می‌شود. از این‌رو، برای ایجاد پیش‌زمینه مطالعاتی غلظت ΣREE در رسوبات آلوده و برای اجرای دستورالعمل‌های زیست‌محیطی، ارزیابی غلظت عناصر نادر خاکی در سامانه‌های رسوبی معدن امری حیاتی و غیرقابل انکار است. از سوی دیگر، میزان جذب و سمیت ΣREE به شکل شیمیایی آن‌ها بستگی دارد و ارزیابی خطر آلودگی زیست‌محیطی با ΣREE به گونه‌زایی آن پیوند خورده است (Monterroso et al., 2014; Keshavarzifard et al., 2019; Khadhar et al., 2020). بنابراین مطالعه تحرک و زیست‌دسترس‌پذیری ΣREE در رسوبات از اهمیت ویژه‌ای در مطالعات زیست‌محیطی برخوردار است. در این پژوهش، تلاش می‌شود پیش از این که گسترش فعالیت‌های معدنی آسیب‌های جبران‌ناپذیری به زیست‌بوم‌های پیرامون منطقه مورد مطالعه وارد کند، سطح زیست‌دسترس‌پذیری و انتقال ΣREE

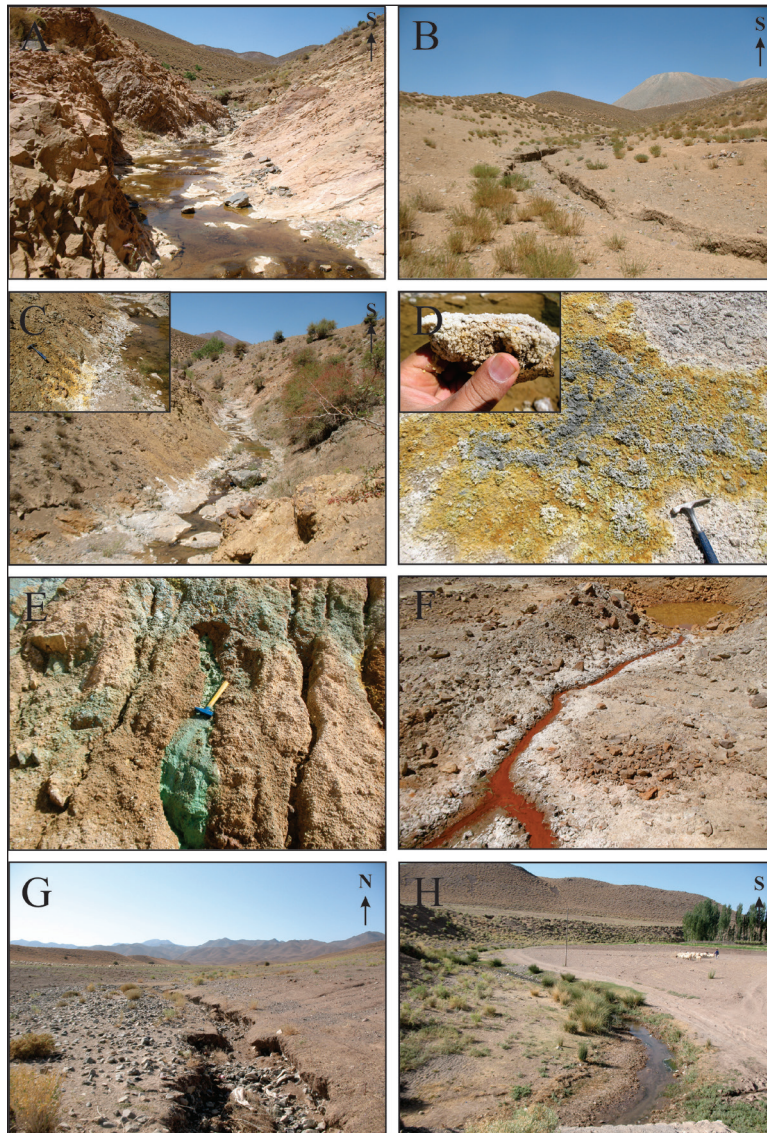
برداشت شده‌اند. بیشتر نمونه‌ها در اندازه سیلت و رس انتخاب شده‌اند که این انتخاب به دلیل قابلیت بالای جذب عناصر Σ REE توسط این ذرات می‌باشد. آماده‌سازی نمونه‌های رسوب برای آنالیز شیمیایی در آزمایشگاه رسوب‌شناسی گروه زمین‌شناسی دانشگاه شهید باهنر کرمان بر طبق مطالعات فورستر (Förstner, 2004) طی مراحل زیر انجام شده است: ۱- خشک کردن نمونه در دمای اتاق؛ ۲- الک کردن و جدا کردن دانه‌های با قطر کوچک‌تر از ۶۳ میکرومتر؛ ۳- پودر کردن نمونه با هاون آگات و ۴- ذخیره و نگهداری نمونه‌ها برای ارسال به آزمایشگاه.

برداشت شده‌اند. بیشتر نمونه‌ها در اندازه سیلت و رس انتخاب شده‌اند که این انتخاب به دلیل قابلیت بالای جذب عناصر Σ REE توسط این ذرات می‌باشد. آماده‌سازی نمونه‌های رسوب برای آنالیز شیمیایی در آزمایشگاه رسوب‌شناسی گروه زمین‌شناسی دانشگاه شهید باهنر کرمان بر طبق مطالعات فورستر



شکل ۱- نقشه زمین‌شناسی منطقه مورد مطالعه (اقتباس از نقشه ۱:۱۰۰۰۰۰ ساردوئیه، Zolanj et al., 1972).

Figure 1. Geological map of the studied area (adapted from the 1:100,000 map of Sarduiyeh, Zolanj et al., 1972).



شکل ۲- نمونه برداری از رسوبات ریزدانه، (A) در بستر آبراهه اصلی منشأ گرفته از معدن، (B) زهکش دامپ سنگ باطله، (C) رسوبات تبخیری حاشیه آبراهه‌های معدن و (D) پهنه‌های موجود در محدوده معدن، (E) رسوبات حاوی فازهای سولفیدی، (F) رسوبات حاوی اکسیدها و هیدروکسیدهای آهن و منگنز و (G و H) رسوبات پس زمینه طبیعی منطقه.

Figure 2. Sampling of fine-grained sediments, A) in the bed of the main streams originating from the mine, B) waste rock dump, C) evaporative sediments on the streams banks of mine and D) in the mine area, E) sediments containing sulfide minerals, F) sediments containing oxy-hydroxide Fe and Mn and G and H) natural background sediments.

۲-۳- استخراج گزینشی mBCR

در میان روش‌های گونه‌زایی و استخراج شیمیایی، روش مرجع mBCR برای به دست آوردن الگوی تفکیک زمین‌شیمیایی عناصر آلوده در ۵ نمونه شاهد مورد استفاده قرار گرفت. از هر سامانه رسوبی یک نمونه با بیشترین غلظت $\sum REE$ به عنوان نمونه شاهد انتخاب شد. طی این روش عناصر در سه مرحله شکنش شامل: (۱) اجزای تبادل پذیر، (۲) اجزای کاهش پذیر و (۳) اجزای اکسایش پذیر تفکیک می‌شوند و بیشتر با مرحله چهارم یعنی انحلال فاز باقیمانده در تیزاب (نسبت ۳ به ۱ اسید کلریدریک به اسید نیتریک) برای شناسایی عناصر موجود در بخش غیردسترس پذیر دنبال می‌شود (Oyeyiola et al., 2011; Fristak et al., 2012; Kumkrong et al., 2012).

۲-۲- آنالیز نمونه‌های رسوب

برای اندازه‌گیری غلظت کل $\sum REE$ در نمونه‌های جمع‌آوری شده، از طیف‌سنجی جرمی پلاسما جفت شده القایی (ICP-MS) مدل Agilent سری ۴۵۰۰ (ساخت ایالات متحده آمریکا) پس از روش هضم چند اسیدی ($HCl+HNO_3+HF+HClO_4$) در آزمایشگاه زرآزما تهران استفاده شده است. نتایج غلظت کل با بهنجارسازی غلظت $\sum REE$ در نمونه‌های مورد بررسی با استفاده از غلظت‌های متناظر در پوسته زمین (UCC; McLennan, 1989; Rudnich and Gao, 2003) و ترکیب شیل آمریکای شمالی (North American Shale Composite, NASD; Taylor and McLennan, 1988) به عنوان استاندارد جهانی ارزیابی شده است.

$RSD = \frac{\delta}{\bar{X}} \times 100$ رابطه (۱)
 در رابطه بالا، δ انحراف معیار و \bar{X} میانگین دو داده تکرار شده است. میانگین RSD برای غلظت کل و غلظت عناصر ΣREE در هر مرحله از استخراج گزینشی mBCR در جدول ۱ و ۲ آورده شده است. میانگین RSD برای غلظت کل ΣREE بین ۱/۵ برای عنصر Yb و ۱۱/۳ برای عنصر Lu در چهار نمونه تکراری محاسبه شده است. همچنین میانگین RSD برای غلظت عناصر ΣREE در هر مرحله از استخراج گزینشی آنالیز mBCR بین ۰/۸ و ۵/۶ به ترتیب برای عناصر Gd و Tb محاسبه شده است؛ بنابراین نتایج کنترل کیفی داده‌های رسوب نشان می‌دهد که ۹۲٪ داده‌های حاصل از آنالیز غلظت کل ΣREE ، و ۱۰۰٪ داده‌های حاصل از آنالیز استخراج گزینشی RSD کمتر از ۱۰٪ نشان می‌دهند. از این رو، در بیشتر موارد دقت داده‌ها قابل قبول ارزیابی شده است.

این روش در آزمایشگاه زمین‌شیمی رسوبی و محیط زیست گروه زمین‌شناسی دانشگاه فردوسی مشهد با استفاده از اسید استیک (مرحله ۱)، هیدروکسیل آمین (مرحله ۲) و پراکسید هیدروژن و آمونیم استات (مرحله ۳) انجام شده است. غلظت عناصر نادر خاکی در محلول‌های استخراج شده با استفاده از روش ICP-MS در آزمایشگاه زراژما تهران به دست آمده است.

۴-۲- ارزیابی دقت نتایج آنالیز

دقت نتایج غلظت کل و غلظت عناصر ΣREE در هر مرحله از استخراج گزینشی آنالیز mBCR با استفاده از شاخص انحراف معیار نسبی (Relative Standard Deviation, RSD) به صورت درصد بیان می‌شود (Quevauviller, 1995). این شاخص براساس رابطه ۱ محاسبه می‌گردد.

جدول ۱- خلاصه آماری نتایج غلظت کل برای عناصر ΣREE در ۵ گروه رسوبات نمونه‌برداری شده.

Table 1. Statistical summary of total concentration results for ΣREE elements in 5 groups of sediments.

ΣREE		LREEs											HREEs		
Element	مکان نمونه برداری	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Er	Tm	Yb	Lu	
DL		1	0.5	0.05	0.5	0.02	0.1	0.05	0.1	0.02	0.05	0.1	0.05	0.1	
Unit		ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	
Mean	رسوبات زمینه طبیعی	18.00	35.25	3.17	12.26	3.03	1.01	2.63	0.51	3.28	1.98	0.25	2.96	0.20	
Std. Deviation		3.37	8.50	1.05	4.16	1.16	0.23	0.90	0.15	1.21	0.65	0.06	1.34	0.04	
Minimum		16.00	31.00	2.45	9.20	2.25	0.84	1.90	0.39	2.33	1.50	0.19	1.90	0.14	
Maximum		23.00	48.00	4.74	18.40	4.75	1.34	3.91	0.73	5.01	2.92	0.33	4.90	0.24	
Mean	رسوبات آبرانه های منشعب از معدن	13.68	25.75	2.72	10.71	2.87	0.92	1.90	0.46	3.02	1.67	0.21	2.49	0.15	
Std. Deviation		4.00	8.25	1.05	3.58	0.67	0.17	0.38	0.06	0.50	0.29	0.04	0.56	0.05	
Minimum		6.00	11.00	1.11	5.00	1.86	0.70	1.07	0.37	2.33	1.24	0.13	1.70	0.05	
Maximum		20.00	36.00	4.67	17.80	4.31	1.22	2.55	0.56	3.84	2.08	0.28	3.60	0.22	
Mean	رسوبات زیر دامپ سنگی و حاوی قازهای سولفیدی در محدوده معدن	43.25	108.25	19.27	86.36	24.97	6.19	12.64	3.13	22.65	11.19	1.38	11.71	1.00	
Std. Deviation		45.91	140.01	27.37	128.57	38.86	9.59	19.89	4.87	36.37	17.68	2.19	17.57	1.60	
Minimum		18.00	32.00	4.69	17.50	4.31	1.16	2.18	0.58	3.77	1.85	0.23	2.30	0.14	
Maximum		112.00	318.00	60.30	279.15	83.24	20.57	42.47	10.43	77.20	37.70	4.66	38.05	3.40	
Mean	رسوبات حاوی هیدروکسیدهای آهن و منگنز در محدوده معدن	21.00	29.67	4.98	19.65	4.74	1.18	2.93	0.75	5.40	3.15	0.34	4.90	0.23	
Std. Deviation		3.61	10.60	1.17	4.05	1.06	0.31	1.04	0.31	2.68	2.03	0.22	2.85	0.14	
Minimum		18.00	20.00	4.25	16.90	3.78	0.82	1.82	0.42	2.86	1.34	0.13	2.40	0.10	
Maximum		25.00	41.00	6.33	24.30	5.87	1.36	3.89	1.04	8.20	5.35	0.56	8.00	0.38	
Mean	رسوبات تخییری در محدوده معدن	9.00	15.50	2.51	11.50	4.81	1.29	2.58	0.85	5.56	2.88	0.31	3.55	0.20	
Std. Deviation		0.00	4.95	0.94	5.66	2.33	0.93	0.86	0.21	1.15	0.15	0.01	0.78	0.01	
Minimum		9.00	12.00	1.84	7.50	3.16	0.63	1.97	0.70	4.75	2.77	0.30	3.00	0.19	
Maximum		9.00	19.00	3.17	15.50	6.46	1.95	3.19	0.99	6.37	2.98	0.32	4.10	0.20	
RSD %		2.68	2.17	4.63	4.65	4.20	5.44	3.39	3.15	3.38	3.32	2.92	1.47	11.27	
Standards	NASC	31.1	66.7	7.9	27.40	5.59	1.18	3.55	0.85	3.13	1.79	0.5	3.06	0.456	
	UCC	30	64	7.1	26	4.5	0.88	3.8	0.64	3.5	2.3	0.33	2.2	0.32	

باقیمانده و غلظت کل دارد. درصد بازیافت بین ۵۵ درصد در نهشته‌های تبخیری تا ۱۰۳ درصد در نهشته‌های آهن دار است که نشان دهنده دقت متوسط تا بالا و قابل قبول در نتایج استخراج گزینشی است (Choque et al., 2013; Saleem et al., 2017). درصد بازیافت نمونه‌های مختلف در جدول ۲ آورده شده است. زمانی که مقدار یک فلز بالقوه سمی بر اساس انواع گوناگونی از شکل حضور آن فلز در محیط‌های زمین‌شناختی تعیین گردد، این امکان وجود دارد که پتانسیل تحرک و میزان خطر واقعی آن را مورد ارزیابی قرار داد (Keshavarzifard et al., 2019). شاخص تحرک یکی از معیارهای برآورد خطر عناصر بالقوه سمی می‌باشد. این شاخص برای هر عنصر بر مبنای درصد اجزای دارای تحرک پذیری بالا که به طور ضعیف به سازه‌های رسوب پیوند خورده‌اند (برای مثال اجزای محلول در آب،

جهت برآورد اثربخشی روش تفکیک شیمیایی عناصر و دقت نتایج به دست آمده از پارامتر درصد بازیافت (Recovery percent) استفاده می‌شود (Rumah et al., 2017). که به صورت زیر تعریف می‌شود:

$$\text{Recovery \%} = \left(\frac{C_{ex} + C_{red} + C_{ox} + C_{res}}{C_{total}} \right) * 100 \quad \text{رابطه (۲)}$$

بر این اساس، اثربخشی روش و دقت نتایج به دست آمده از آنالیز استخراج گزینشی به وسیله محاسبه نسبت بین غلظت عناصر استخراج شده در هر مرحله از آنالیز به غلظت کل فلزات اندازه گیری می‌شود (Ferna ndez et al., 2004; Rumah et al., 2019). در این معادله C_{total} و C_{red} ، C_{ex} ، C_{res} ، C_{ox} (2017; Keshavarzifard et al., 2019) به ترتیب اشاره به غلظت فلزات در مراحل تبادل پذیر، احیاشونده، اکسیدشونده،

در رابطه بالا، صورت کسر بیانگر مجموع مقادیر هر فلز سمی در اجزا با انحلال پذیری بالا نسبت به کل اجزای آن در نمونه خاک و یا رسوب می‌باشد. بر اساس مقدار به‌دست آمده از رابطه بالا، پیرین و همکاران (Perin et al., 1985) کدهای ارزیابی خطر را به این صورت پیشنهاد کردند: $MF < 1$ بدون خطر، $1 \leq MF \leq 10$ خطر کم، $11 \leq MF \leq 30$ خطر متوسط، $31 \leq MF \leq 50$ خطر زیاد و $MF \geq 50$ خطر خیلی زیاد را نشان می‌دهد. نتایج حاصل از شاخص تحرک هر یک از نمونه‌های رسوب در جدول ۲ آورده شده است.

تبادل پذیر و یا در پیوند با کربنات‌ها) نسبت به مجموع تمام اجزا محاسبه می‌گردد (Salbu et al., 1998; Narwal et al., 1999; Owor et al., 2006; Shen et al., 2011; Jamali et al., 2007; Nemati et al., 2011). فاکتور تحرک (MF) هر یک از عناصر مورد نظر در محیط‌های زمین‌شیمیایی مختلف بر طبق رابطه ۳ محاسبه می‌گردد.

$$MF = \sum_{i=1}^{i=4} \frac{CF(i)}{Cfi} * 100 \quad \text{رابطه (۳)}$$

جدول ۲- نتایج استخراج گزینشی عناصر Σ REE به همراه میانگین RSD، متوسط درصد بازیافت و فاکتور تحرک پذیری برای هر یک از نمونه‌های رسوب برداشت شده.

Table 2. Selective extraction results of Σ REE elements with average RSD, average recovery and mobility factor for each of the collected sediment samples.

Elements Unit	La		Ce		Pr		Nd		Sm		Eu		Gd		Tb		Dy		Yb		Lu		Mean Recovery	Mean MF
	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb		
Detection Limit	1.00		1.00		1.00		0.01		0.01		0.10		0.01		1.00		0.1		1.00		0.1			
Sample	Fraction	Total	Fraction	Total	Fraction	Total	Fraction	Total	Fraction	Total	Fraction	Total	Fraction	Total	Fraction	Total	Fraction	Total	Fraction	Total	Fraction	Total		
S3	F1S3	148	400	30	144	30	144	30	144	30	144	30	144	30	144	30	144	30	144	30	144	30	71	1
	F2S3	23000	1356	48000	3600	4740	204	18400	820	4750	128	1340	36	3910	212	730	22	5010	166	4900	44	240	2	
	F3S3	48	200	200	14	102	14	102	14	102	14	102	14	102	14	102	14	102	14	102	14	102	14	
	F4S3	13034	26000	3438	15942	3774	776	249	1095	150	963	429	63											
S14	F1S14	1428	3900	597	3066	897	249	1095	150	963	429	63												
	F2S14	18000	303	36000	900	4670	120	17800	582	4310	135	1220	39	2220	144	540	24	3730	108	3000	39	200	3	61
	F3S14	30	300	300	3	15	3	15	3	15	3	15	3	15	3	15	3	15	3	15	3	15	3	
	F4S14	8199	15000	1746	7500	1458	381	1584	174	936	264	42												
S22	F1S22	24804	79200	8498	46084	13418	3288	17302	2306	3930	510													
	F2S22	112000	25186	318000	86400	60295	279150	48630	83240	14040	20565	3506	42465	19812	10425	2920	77195	17398	38050	6216	3395	744	64	30
	F3S22	4702	600	1676	9212	3004	758	3592	1176	2410	22	132	18	86	30	2								
	F4S22	17772	112000	7524	34208	9938	2410	11214	1784	11926	6172	770												
S24	F1S24	622	1200	88	396	96	22	132	18	86	30	2												
	F2S24	25000	1476	41000	2800	6330	244	24300	970	5870	202	1360	48	3090	356	780	52	5150	328	4300	134	220	12	103
	F3S24	114	400	400	28	192	52	192	52	192	52	192	52	192	52	192	52	192	52	192	52	192	52	
	F4S24	20868	42000	5416	23972	5390	1176	5956	1756	4254	1590	194												
S27	F1S27	3372	6000	836	3868	1112	218	1730	248	1706	102	76.2												
	F2S27	9000	92	12000	200	1840	24	7500	94	3160	22	630	6	1970	32	700	2	4750	26	3000	2	190	2	55
	F3S27	20	200	200	2	10	2	10	2	10	2	10	2	10	2	10	2	10	2	10	2	10	2	
	F4S27	1820	2000	434	1594	358	88	328	32	192	10	5												
Mean RSD ₂₁₂₄ (%)	0.96		2.40		1.79		1.35		1.21		3.12		0.83		5.58		2.05		3.14		2.80			

۳- داده‌ها و اطلاعات

۳-۱- غلظت کل و غنی‌شدگی

استانداردهای یاد شده جهت مقایسه روند تغییرات غلظت عناصر Σ REE رسم شده‌اند. همان‌گونه که در شکل ۳ مشاهده می‌شود، شباهت‌ها و اختلافات معناداری در الگوهای تغییرات غلظت عناصر در سامانه‌های مختلف رسوبی مشاهده می‌شود. الگوهای تغییرات غلظت Σ REE نشان می‌دهد که:

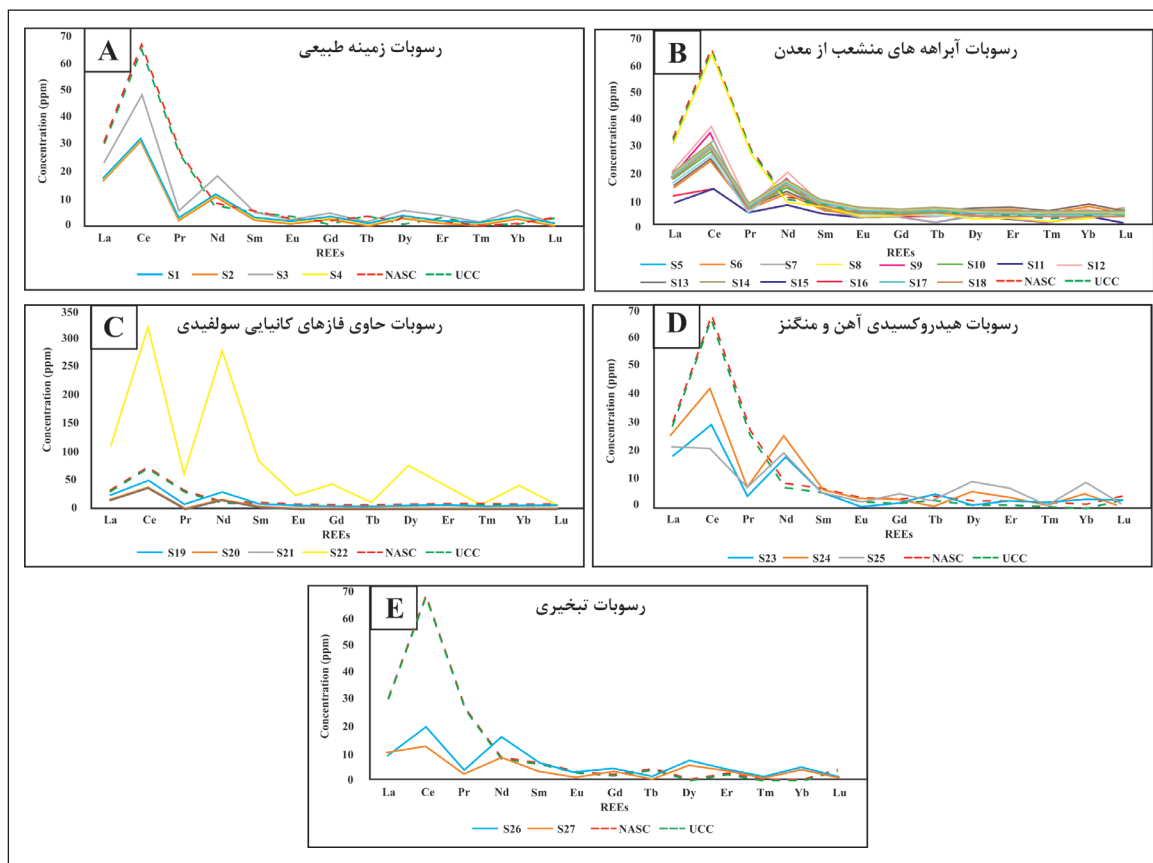
- ۱- روند کلی تغییرات غلظت در ۵ سامانه رسوبی تا حدود زیادی مشابه یکدیگر و از روند تغییرات غلظت عناصر Σ REE در پوسته بالایی زمین و ترکیب شیل آمریکای شمالی پیروی می‌کنند. بیشترین تشابه در روند تغییرات غلظت عناصر با روندهای استاندارد را می‌توان در نمونه‌های رسوب زمینه طبیعی مشاهده کرد.
- ۲- غلظت عناصر نادر خاکی سبک (LREEs) بالاتر از عناصر نادر خاکی سنگین (HREEs) در نمونه‌های رسوب است.
- ۳- تنها نمونه‌ای که دارای الگوی متفاوت با سایر نمونه‌ها بوده و حتی تغییرات آشکار با الگوهای استاندارد نشان می‌دهد، نمونه رسوب S22 است که از رسوبات شسته شده در زیر دامپ سنگی برداشت شده که دارای فازهای کانیاپی سولفیدی است. این فازهای سولفیدی سبب جلوه رسوبات به رنگ سبز-آبی می‌شوند. با این وجود روند نزولی غلظت از عناصر نادر خاکی سبک (LREEs) به سمت عناصر نادر خاکی سنگین (HREEs) در این نمونه رسوب نیز آشکارا دیده می‌شود.
- ۴- به‌طور کلی بیشترین غلظت عناصر نادر خاکی متعلق به عنصر Ce است که بدون استثنا در همه سامانه‌های رسوبی دیده می‌شود.

در این مطالعه جهت توصیف بهتر نتایج، عناصر نادر خاکی بر اساس شعاع اتمی به دو گروه (۱) عناصر نادر خاکی سبک (شامل La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu) و (۲) عناصر نادر خاکی سنگین (شامل Lu, Gd, Tb, Dy, Er, Tm, Yb) تقسیم‌بندی شده‌اند. در جدول ۱ خلاصه آماری نتایج غلظت کل برای مجموع عناصر نادر خاکی در ۵ گروه رسوبات نمونه‌برداری شده آورده شده است. این ۵ گروه رسوبات شامل: (۱) رسوبات زمینه طبیعی منطقه، (۲) رسوبات در مسیر آبراهه‌های منشعب از معدن، (۳) رسوبات زیر دامپ سنگ باطله و حاوی فاز کانیاپی سولفیدی، (۴) رسوبات حاوی اکسیدها و هیدروکسیدهای آهن و منگنز و (۵) رسوبات تبخیری در محدوده معدن است. کمینه مجموع میانگین عناصر Σ REE در رسوبات تبخیری دیده می‌شود که این مقدار برابر با ۶۰/۵ mg/kg است. برای رسوبات زمینه طبیعی، رسوبات آبراهه‌های منشعب از معدن، رسوبات زیر دامپ سنگ باطله حاوی فاز کانیاپی سولفیدی و رسوبات حاوی اکسیدها و هیدروکسیدهای آهن و منگنز مجموع میانگین عناصر نادر خاکی به ترتیب ۸۴/۵، ۶۶/۵، ۳۵۲ و ۹۹ محاسبه شده است.

جهت ارزیابی بهتر الگوی زمین‌شیمیایی عناصر Σ REE، نمودارهای غلظت و غنی‌شدگی عناصر نادر خاکی در سامانه‌های مختلف رسوبی نسبت به دو استاندارد جهانی NASC و UCC در شکل‌های ۲ و ۳ نمایش داده شده است. منحنی‌های غلظت

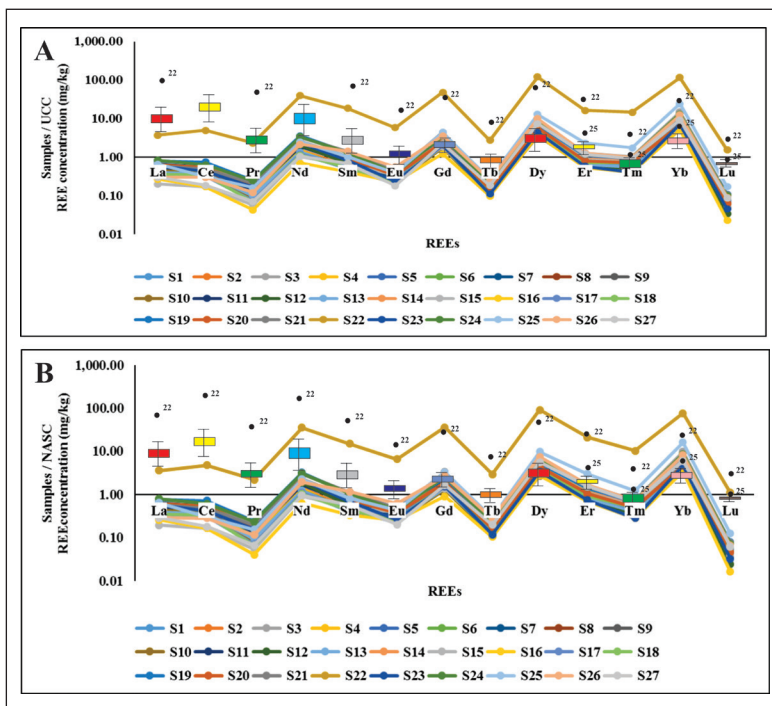
ارزیابی نمودارهای غنی‌شدگی در شکل ۴ نشان می‌دهد که در اغلب عناصر Σ REE غنی‌شدگی شایان توجهی وجود ندارد. زیرا در مقایسه با سنگ‌های میانی و اسیدی مانند گرانودیوریت در آکو، این عناصر تمایل به انباشتگی در سنگ‌های تشکیل اولیه و اولترابازیک‌ها دارند (Randive et al., 2014). بی‌هنجاری منفی Eu که در منحنی‌های بهنجار شده با انحراف از خطوط تعریف شده استاندارد مشاهده می‌شود، یک تهنی‌شدگی آشکار در رسوبات (به‌جز نمونه S22) نشان می‌دهد. میانگین بی‌هنجاری منفی Eu در رسوبات زمینه طبیعی، رسوبات آبراهه‌های در مسیر زهاب اسیدی، رسوبات آهن‌دار و نهشته‌های تیخیری به ترتیب برابر ۰/۳۲، ۰/۲۹، ۰/۳۷ و ۰/۴۱ است. بر خلاف تغییرات غلظت عناصر که در آن‌ها غلظت LREEs در نمونه‌های رسوب بیشتر از HREEs است؛ غنی‌شدگی شایان توجهی در عناصر HREEs نسبت به LREEs دیده می‌شود که یک روند تخلیه‌شدگی بی‌هنجاری منفی Eu می‌شود (Asadi et al., 2014).

در رسوبات زمینه طبیعی (A) را نشان می‌دهد. در واقع روند تغییرات غلظت و غنی‌شدگی از LREEs به سمت HREEs یک ارتباط معکوس بین این دو پارامتر را نشان می‌دهد. این الگوی زمین‌شیمیایی غنی‌شدگی مطابق با تمایل بالاتر HREEs نسبت به LREEs برای تحرک در طول هوازدگی و اکسیداسیون است (Johannesson et al., 1996, 1997). مجموعه عناصر متمرکز در نمونه رسوب برداشت شده حاصل از شستشو (leached sample) دامپ سنگ باطله (S22) با روندی مشابه با سایر نمونه‌ها، غنی‌شدگی چند برابری و بسیار شدیدی را نشان می‌دهد. از آنجا که بی‌هنجاری‌های منفی Eu، به ویژه در ماگماهای فلسیک، به‌طور عمده توسط فلدسپار کنترل می‌شود. بنابراین خارج شدن فلدسپار از یک مذاب فلسیک از راه جزء به جزء شدگی بلوری یا ذوب بخشی سنگی که فلدسپار در منشا آن باقیمانده است، سبب بی‌هنجاری منفی Eu می‌شود (Asadi et al., 2014).



شکل ۳- روند تغییرات غلظت عناصر Σ REE در پنج سامانه مختلف رسوبی (A) زمینه طبیعی، (B) رسوبات آبراهه‌های منشعب از معدن، (C) رسوبات حاوی فازهای کانیایی سولفیدی، (D) رسوبات هیدروکسیدی آهن و منگنز و (E) رسوبات تیخیری (خطوط منقطع نشان دهنده روند تغییرات غلظت Σ REE در استانداردهای جهانی NASC و UCC است).

Figure 3. The trend of changes in the Σ REEs concentration in five different sedimentary systems A) natural background, B) sediments of streams originate from the mine, C) sediments containing sulphide minerals, D) sediments containing Fe and Mn oxy-hydroxides, and E) evaporative sediments (dashed lines indicate the trend of changes of Σ REEs in the NASC and UCC).



شکل ۴- الگوهای غنی شدگی Σ REE نسبت به استانداردهای UCC (A) و NASC (B) (خطوط شکسته نشان دهنده روند تغییرات غنی شدگی عناصر و نمودارهای جعبه‌ای توزیع غلظت کل عناصر Σ REE را نشان می‌دهد).

Figure 4. Σ REE enrichment patterns with A) UCC and B) NASC standards; (The broken lines show the trend of changes in the enrichment of elements and the box plots show the distribution of the total concentration of Σ REEs).

۳-۲-۲- الگوی تفکیک شیمیایی Σ REE در رسوبات آبراهه طبیعی منشعب از معدن

الگوی تفکیک شیمیایی عناصر Σ REE در نمونه آبراهه طبیعی منشعب از معدن یک روند صعودی منظم در فازهای زیست‌دسترس پذیر (F1 تا F3) را نشان می‌دهد (شکل ۵). این ویژگی نشان دهنده قدرت انحلال‌پذیری بالای این عناصر حتی در آب مقطر می‌باشد؛ از این رو، عناصر Σ REE به سرعت وارد آب می‌شوند و در دسترس محیط زیست قرار می‌گیرند. میانگین زیست‌دسترس‌پذیری و تفکیک Σ REE از کمتر از ۲۰ درصد در LREEs شروع و به بالای ۶۰ درصد در HREEs می‌رسد. بنابراین، HREEs در طی واکنش‌های هوازدگی و اکسیداسیون در شرایط دما/فشار پایین تمایل بیشتری به شکنش و آزاد شدن از پیوندهای شیمیایی بین عناصر دارند. این الگوی زمین‌شیمیایی نشان می‌دهد که رفتار LREEs در فاز باقیمانده (F4) به شدت توسط عوامل لیتوژنیکی منطقه کنترل می‌شود و در کانی‌هایی که در شرایط ترمودینامیکی دما/فشار بالا تشکیل می‌شوند به دام می‌افتند. به‌طور متوسط سهم مشارکت مراحل مختلف تفکیک شیمیایی Σ REE در رسوب آبراهه‌های منشعب از معدن به‌صورت روند $F4(58\%) > F1(36\%) > F2(5\%) > F3(1\%)$ مشخص می‌شود. محاسبه شاخص تحرک و زیست‌دسترس‌پذیری عناصر در این نمونه مقادیر نسبتاً بالایی (۳۶/۴ درصد) را نشان می‌دهد که شاخص رسوبات با درجه خطر بالا می‌باشد؛ در نتیجه نگرانی زیست‌محیطی در رابطه با آزادسازی عناصر Σ REE به زیست‌بوم‌های اطراف از این نمونه وجود دارد.

۳-۲-۳- الگوی تفکیک شیمیایی Σ REE در رسوب شسته شده از دامپ سنگ باطله

رسوبات شسته شده در زیر دامپ سنگ باطله حاوی فازهای کانیایی سولفیدی است و از محدوده معدن برداشت شده است. این نمونه درجه غنی‌شدگی بسیار بالایی (میانگین استاندارد NASC و UCC: کمترین غنی‌شدگی ۱/۳ برابر در Lu و ۱۰۶ برابر

۳-۲-۱- استخراج گزینشی

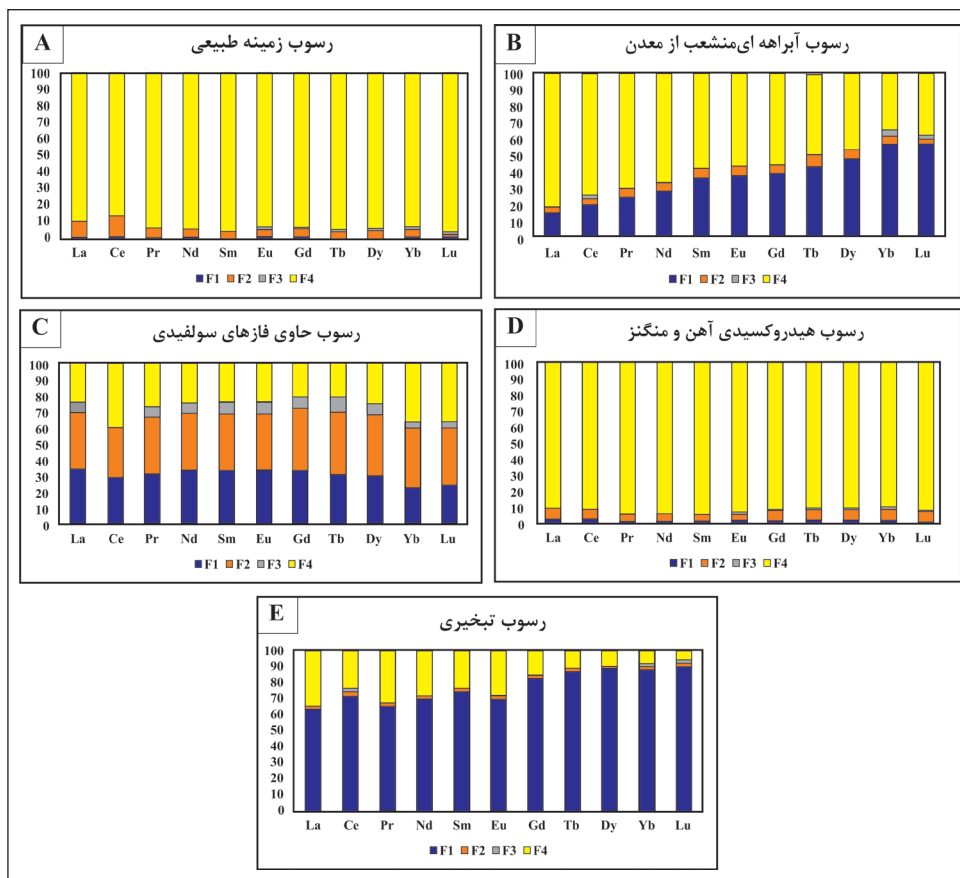
نتایج آنالیز استخراج گزینشی از هر ۳ مرحله تفکیک شیمیایی و مرحله بازمانده در جدول ۲ خلاصه شده است. به‌منظور تسهیل در ارائه و تحلیل نتایج، مقدار هر یک از عناصر Σ REE در فازهای تفکیک شده به‌صورت درصد محاسبه و نمودارهای مربوطه به‌طور جداگانه برای هر یک از نمونه‌ها ترسیم شد. تنوع در ماهیت منابع آلودگی (کانه‌زایی طبیعی و هوازدگی کانی‌های سولفیدی) عامل موثری در تعیین شکل حضور عناصر Σ REE و پتانسیل آلودگی آن‌ها خواهد بود.

۳-۲-۱- الگوی تفکیک شیمیایی Σ REE در رسوبات زمینه طبیعی

شکل ۵ الگوی تفکیک شیمیایی Σ REE به‌صورت درصد در زمینه طبیعی منطقه نشان می‌دهد. با توجه به نتایج به دست آمده از روش استخراج mBCR الگوی تفکیک شیمیایی عناصر در این نمونه نشان می‌دهد که بیشترین غلظت عناصر Σ REE در فاز باقیمانده متمرکز است که نشان دهنده تاثیر عوامل زمین‌زاد بر غلظت این عناصر می‌باشد. این روند تفکیک شیمیایی عناصر در رسوبات طبیعی که تحت تاثیر فعالیت‌های معدن‌کاری قرار نگرفته‌اند، یک الگوی قابل انتظار است. در رسوب زمینه طبیعی میانگین شکنش LREEs در فازهای متحرک $(F1+F2+F3)$ و غیر متحرک (F4) به ترتیب ۸/۲ و ۹۱/۸ درصد و میانگین تفکیک در HREEs در فازهای متحرک ۶/۱ درصد و در فاز غیرمتحرک معادل ۹۳/۹ درصد است. نتایج نشان می‌دهند که تفاوت آشکاری بین مقادیر تفکیک عناصر سبک و سنگین مشاهده نمی‌شود. به‌طور متوسط، سهم مشارکت مراحل مختلف تفکیک شیمیایی Σ REE در رسوب زمینه طبیعی به‌صورت $F4(93\%) > F2(5\%) > F1(1\%) > F3(1\%)$ مشخص می‌شود. جزء اکسیدکننده کمترین سهم را در الگوی تفکیک Σ REE در رسوبات طبیعی دارد. محاسبه میانگین شاخص تحرک و زیست‌دسترس‌پذیری نسبی عناصر در این نمونه (۱/۰۲ درصد) تایید کننده خطر زیستی کم این نمونه در ارتباط با سامانه‌های زیستی اطراف است.

نشان‌دهنده حضور موثر این عناصر در بخش‌های سولفیدی اولیه (F3) می‌باشد و ارتباط قوی با برخی کانی‌های سولفیدی دارد. مطالعات کانی‌شناختی نیز حضور کانی‌های سولفیدی اعم از پیریت و کالکوپیریت را در سنگ‌های باطله این دامپ تایید می‌کند (نبی زاده، ۱۳۹۸). به نظر می‌رسد روند‌های زمین‌شیمیایی مشاهده شده در فاز کاهشی (F3) بیشتر با رفتار عناصر Σ REE در دمای بالا و فوگاسیته اکسیژن پایین در ارتباط است. زیرا عناصر از طریق اکسایش سریع کانیهای سولفیدی آزاد می‌شوند (Khorasanipour and Rashidi, 2019). مسلماً فاز کاهشی آنالیز استخراج‌گزینشی در هوازدگی طبیعی و آزادسازی عناصر در محیط رسوبی رخ نداده و به‌طور کامل تحت تاثیر شرایط ترمودینامیکی زمان تشکیل کانی‌ها می‌باشد که با شرایط سطحی تفاوت اساسی دارد؛ از این رو، پیش‌بینی اثرات زیست‌محیطی بر مبنای نتایج این مرحله مربوط به هوازدگی کانی‌های سولفیدی و سایر ساختارهای کانی‌شناختی اولیه در طولانی مدت امکان‌پذیر خواهد بود. عناصر این گروه بیشتر طی تفریق ماگمایی، در مراحل ابتدایی وارد کانی‌های تشکیل‌دهنده سنگ می‌شوند. از همین رو غالباً در سنگ‌های مافیک و اولترامافیک متمرکز شده‌اند (Kabata-Pendias and Mukherjee, 2007; Khorasanipour and Rashidi, 2019). محاسبه میانگین شاخص تحرک عناصر در این رسوب نشان می‌دهد که این نمونه با فاکتور تحرک نسبی حدود ۳۰ درصد دارای خطر زیست‌دسترسی پذیری متوسط است. این موضوع گویای این مطلب است که به‌رغم بیشترین غلظت و غنی‌شدگی عناصر Σ REE در این رسوب، عناصر Σ REE بیشتر در پیوندهایی حضور دارند که به راحتی آزاد نمی‌شوند.

در (Dy) را نشان می‌دهد. فازهای زیست‌دسترسی‌پذیر در رسوب برداشت شده از زیر دامپ سنگی درصد بالایی از غلظت کل را شامل می‌شوند، که این امر می‌تواند به سبب تخلخل (porosity) و نفوذپذیری (permeability) بالای کومه‌های سنگ باطله باشد. به دلیل این تخلخل و نفوذپذیری بالا، به مرور زمان نفوذ آب و اکسیژن سبب افزایش هوازدگی شیمیایی در کانی‌های سولفیدی موجود در کومه‌های سنگ باطله می‌شود. خروج زهاب اسیدی با pH پایین از زیر این باطله‌ها، به‌ویژه در نخستین بارندگی‌های فصلی سبب افزایش انحلال عناصر می‌شود و حجم عظیمی از زهاب‌های به‌شدت غنی از عناصر بالقوه سمی به محیط وارد می‌شود. این عناصر به‌شدت زیست‌دسترسی‌پذیر می‌باشند. در تفکیک شیمیایی این رسوب بیشترین غلظت عناصر HREEs و LREEs رها شده در فازهای غیربازمانده (فازهای ۱ تا ۳) به ترتیب معادل ۷۲٪ و ۷۱٪ می‌باشند (شکل ۵). زیست‌دسترسی‌پذیری این عناصر در رسوب زیر دامپ سنگی را می‌توان معادل زیست‌دسترسی‌پذیری آن‌ها در رسوبات تبخیری در نظر گرفت. به‌طور متوسط سهم مشارکت مراحل مختلف تفکیک شیمیایی Σ REE در رسوب زیر دامپ سنگی به‌صورت روند $F2(36\%) > F1(30\%) > F4(28\%) > F3(6\%)$ مشخص می‌شود. نتایج تفکیک شیمیایی عناصر نشان می‌دهد که بخش مهمی از آلودگی آزاد شده از نمونه رسوب زیر دامپ سنگی توسط هیدروکسیدهای آهن و منگنز (F2) و بخش‌های تبادل‌پذیر و کربناته (F1) جذب شده‌اند که در مواقع سیلابی (flushing) به دلیل تخلیه شدید زهاب از این باطله‌های سولفیدی به رسوبات پایین دست راه می‌یابند. آزادسازی شدید عناصر Σ REE از رسوبات زیر دامپ سنگی طی فاز کاهشی



شکل ۵- الگوی تفکیک زمین‌شیمیایی عناصر Σ REE در نمونه‌های شاهد (A) رسوب زمینه طبیعی، (B) رسوبات آبراهه‌های منشعب از معدن، (C) رسوبات حاوی فازهای کانیایی سولفیدی، (D) رسوبات هیدروکسیدی آهن و منگنز و (E) رسوبات تبخیری.

Figure 5. Geochemical separation pattern of Σ REEs in control samples A) natural background sediment, B) sediment of stream originate from the mine, C) sediment containing sulphide minerals, D) sediment containing Fe and Mn oxy-hydroxides, and E) evaporative sediment

آب و ترکیبات کربناتی (F1) بیشترین نقش را در تفکیک شیمیایی این رسوب دارند (۶۹٪ در LREEs و ۷٪ در HREEs). همانند بیشتر نمونه‌های بررسی شده، کسر فاز اکسید شونده (F3) دارای کمینه نقش در الگوی تفکیک شیمیایی عناصر REE نمونه رسوب جمع آوری شده از لایه تبخیری است. اگر چه به‌طور کلی به نظر می‌رسد زیست‌دسترس‌پذیری رسوبات تبخیری معادل رسوبات حاوی فازهای ثانویه است، با این وجود الگوی تفکیک شیمیایی عناصر REE در این دو رسوب نشان می‌دهد که درصد آزادسازی عناصر در فازهای مختلف با یکدیگر متفاوت است. به گونه‌ای که آزادسازی عناصر در رسوبات تبخیری حاصل واکنش رسوب با آب‌های اسیدی ضعیف است ولی رها شدن عناصر REE از رسوبات حاوی فازهای ثانویه در دو مرحله تعامل با اسیدهای ضعیف (F1) و گسستن پیوند این عناصر با اکسیدها و هیدروکسیدهای آهن و منگنز (F2) است. بنابراین سهم مشارکت فازهای تفکیک شیمیایی در این دو نمونه رسوب به شدت با یکدیگر متفاوت است. میانگین مشارکت مراحل مختلف تفکیک شیمیایی REE در نهشته تبخیری به صورت روند $F1(77\%) > F4(20\%) > F2(2\%) > F3(1\%)$ مشخص می‌شود.

۴-۴ بحث

رفتار زمین‌شیمیایی عناصر REE در محیط‌های معدنی توسط چندین عامل مهم مانند کانی‌شناسی سنگ مادر، ترکیب پسماندهای جامد، واکنش‌های هوازدگی و اکسیداسیون، کانی‌شناسی فازهای ثانویه، واکنش جذب و بازجذب، نحوه مدیریت زیست‌محیطی و شرایط آب و هوایی کنترل می‌شود (Dold and Fontboté, 2001; Berger et al., 2008). در مطالعه حاضر، پس از بررسی روند تغییرات غلظت عناصر REE و نمایش روندهای غنی‌شدگی و تهی‌شدگی عناصر در ۵ گروه رسوب، به مطالعه و بررسی الگوی رفتاری این عناصر در تفکیک شیمیایی برخی رسوبات آلوده به عنوان نمونه‌های شاهد از هر سامانه رسوبی پرداختیم.

به طور کلی، الگوی رفتاری زمین‌شیمیایی عناصر REE در طول فرایند تشکیل کانی‌های اولیه توسط شرایط دما و فشار بالا کنترل می‌شود. اما رفتار زیست‌محیطی این عناصر به‌طور عمده توسط فرایندهای هوازدگی دما/فشار پایین مانند اکسیداسیون (oxidation)، انحلال/رسوب‌گذاری (dissolution/precipitation)، فرایندهای کمپلکس (complexation) و جذب/واکنش (sorption/desorption) کنترل می‌شود (Byrne and Kim, 1993; Astrom, 2001). استخراج و فرآوری سنگ معدن سولفیدی پورفیری مس در شرایط اقلیمی نیمه‌خشک منطقه درآلو شرایط زیست‌محیطی منحصر به فردی را برای درک بهتر رفتار زمین‌شیمیایی عناصر REE ایجاد می‌کند. عناصر REE بی‌هنجاری مثبت شایان توجهی در سنگ‌های اسیدی مانند گرانودیوریت درآلو نشان نمی‌دهند زیرا در مقایسه با شکل‌گیری سنگ‌های میانی و اسیدی، عناصر REE به‌طور عموم تمایل به تجمع و غنی‌شدگی در سنگ‌های بازیک و اولترابازیک‌های اولیه دارند (Randive et al., 2014).

بی‌هنجاری اندک منفی Eu و غنی‌شدگی ملایم HREEs نسبت به LREEs در نمودارهای نرمال NASC و UCC دو ویژگی برجسته زمین‌شیمیایی عناصر REE رسوبات درآلو است. نتایج داده‌های تهی‌شدگی عنصر Eu نشان می‌دهند که فرایندهای رسوبی که شامل هوازدگی سنگ مادر منطقه و انتقال و ته‌نشست در آبراه‌های اطراف است نتوانسته‌اند Eu را با توجه به غلظت عناصر هم‌جوار خود (Sm و Gd) تفکیک و پراکنده کنند. تحقیقات گذشته نشان می‌دهند که ترکیب و توزیع Eu در پوسته قاره‌ای اساساً توسط کانی‌های درون پوسته حاوی Eu (به عنوان مثال پلاژیوکلاز) کنترل می‌شود (McLennan, 2001; Liu et al., 2021). به هر حال، بی‌هنجاری‌های منفی Eu در سامانه‌های مختلف رسوبی نشان می‌دهد که تهی‌شدگی با تغییرات شرایط اکسایش-احیا در طول رسوب‌گذاری مرتبط است. تحرک ترجیحی Eu(II) نسبت به دیگر REE سه ظرفیتی به جداسازی Eu از سری لانگانید تحت شرایط کاهش می‌انجامد (Lee et al., 2003). بی‌هنجاری‌های Eu به

۳-۲-۴- تفکیک شیمیایی عناصر REE در رسوبات حاوی ترکیبات آهن‌دار

مشاهدات میدانی نشان می‌دهند که رسوبات حاوی ترکیبات آهن‌دار بیشتر به‌صورت نهشته‌هایی در حاشیه معدن و پهنه‌هایی در زیر رسوبات تبخیری به رنگ قهوه‌ای مایل به قرمز با محتوای کلوییدهای آهن‌دار مشاهده می‌شوند. با وجود غنی‌شدگی عناصر REE در این رسوبات ملاحظه می‌شود که بیش از ۹۰ درصد عناصر REE طی مرحله تفکیک اجزای باقیمانده (فاز F4) آزاد می‌شوند. بنابراین به‌رغم بالا بودن غلظت بسیاری از این عناصر در رسوبات آهن‌دار (میانگین ۹۹mg/kg)، اجزای دارای تحرک‌پذیری بالا (محلول در آب و تبادل‌پذیر) درصد ناچیزی از مقدار کل این عناصر را شامل می‌شوند و زیست‌دسترس‌پذیری عناصر REE از این رسوبات به کمتر از ۱۰ درصد در فازهای زیست‌دسترس‌پذیر تفکیک شیمیایی (F1+F2+F3) می‌رسد (شکل ۵). در رسوب آهن‌دار میانگین تفکیک LREEs در فازهای تفکیک زیست‌دسترس‌پذیر (F1+F2+F3) و فاز باقیمانده (F4) به ترتیب ۷/۵ و ۹۲/۵ درصد و میانگین تفکیک در HREEs در فازهای متحرک ۹ درصد و در فاز غیرمتحرک معادل ۹۱ درصد است که تفاوت آشکاری بین مقادیر تفکیک عناصر نادر خاکی سبک و سنگین مشاهده نمی‌شود. به‌طور متوسط سهم مشارکت مراحل مختلف تفکیک شیمیایی REE در رسوب آهن‌دار به صورت روند $F4(92\%) > F2(5\%) > F1(2\%) > F3(1\%)$ مشخص می‌شود. بر اساس شاخص خطر و تحرک زیست‌محیطی، نمونه آهن‌دار با فاکتور تحرک‌پذیری ۱/۹ در رده نمونه‌های با درجه خطر و زیست‌دسترس‌پذیری کم قرار می‌گیرد. با توجه به نتایج حاصل از استخراج گزینشی این نمونه می‌توان دریافت که بالا بودن غلظت عناصر REE در یک نمونه به معنای خطرناک بودن و زیست‌دسترس بودن عناصر از آن نمونه نمی‌باشد؛ از سوی دیگر می‌توان به اهمیت انجام آنالیز استخراج گزینشی چند مرحله‌ای برای نمونه‌های با غنی‌شدگی بالا پی برد.

۳-۲-۵- تفکیک شیمیایی عناصر REE در نهشته‌های تبخیری

نهشته‌های تبخیری که به صورت پهنه‌های نمکی گسترده با تنوع رنگی بالا در محدوده عملیاتی معدن تشکیل می‌شوند، حاوی محلول‌ترین و متحرک‌ترین عناصر هستند و به همین سبب از دیدگاه زیست‌محیطی از اهمیت بالایی برخوردار هستند. این نهشته‌ها در فصل خشک بر اثر افزایش تبخیر و خشک‌شدگی مقطعی به صورت پهنه‌های گسترده در محدوده معدن، حواشی آبراه‌های منشا گرفته از معدن و در مسیر زهاب اسیدی مشاهده می‌شوند. در مطالعه شاخص‌های زیست‌محیطی، این رسوبات غنی‌شدگی بسیار بالایی را نشان می‌دهند (Bavi et al., 2023). الگوی متفاوت تفکیک شیمیایی REE در نهشته‌های تبخیری نشان می‌دهد که اجزای محلول در آب و فازهای تبادل‌پذیر بیشترین درصد فراوانی را در تفکیک شیمیایی همه عناصر به ویژه عناصر HREEs موجود در ساختار رسوبات تبخیری دارند؛ از این‌رو، در رسوبات تبخیری HREEs بیشترین پتانسیل تحرک و زیست‌دسترس‌پذیری (میانگین ۹۰٪) را در محیط دارند. از آنجا که پایین بودن pH زهاب‌های اسیدی خارج شده در محدوده معدن می‌تواند سبب افزایش تحرک عناصر باشد؛ از این‌رو با پایان فصل خشک و به دنبال نخستین بارندگی‌های فصلی حجم عظیمی از عناصر در مسیر این زهاب‌ها وارد سامانه آبی می‌شوند. بر اساس شاخص تحرک و زیست‌دسترس‌پذیری (۷۷ درصد)، این نمونه جزو نمونه‌های با درجه زیست‌دسترس‌پذیری بالا و خطر بسیار بالا می‌باشد. شکل ۵ تفکیک شیمیایی هر یک از عناصر REE را به صورت درصد در نهشته‌های تبخیری نشان می‌دهد. همان‌گونه که در نمودار رسم شده مشاهده می‌شود و بر اساس درجه تفکیک مجموع عناصر REE، به‌طور متوسط حدود ۷۱ درصد عناصر LREEs و حدود ۹۰ درصد عناصر HREEs در اولین واکنش‌ها با آب‌های سطحی (بارندگی‌های سیلابی و فصلی) به صورت محلول از رسوبات تبخیری خارج شده و در دسترس سامانه آبی (آب‌های سطحی و زیرزمینی) و چرخه غذایی موجودات و گیاهان قرار می‌گیرند؛ از این‌رو، اجزای محلول در

می‌یابند، شرکت می‌کنند. با فرا رسیدن فصول سیلابی، این نهشته‌های تبخیری در مسیر زهاب‌های اسیدی پتانسیل تولید و آزادسازی AMD (Acid Mine Drainage) غنی از عناصر REE آلاینده را دارند. بنابراین، الگوی زمین‌شیمیایی عناصر REE در پسماند باطله‌های سنگی به‌طور عمده توسط فرایندهایی که در شرایط اسیدی رخ می‌دهند، کنترل می‌شود. نویسندگان بسیاری رابطه معکوس بین pH و غلظت عناصر REE، به ویژه در آب‌های اسیدی معدن را گزارش کرده‌اند (Smedley, 1991; Aström, 2001; Protano and Riccobono, 2002; Janssen and Verweij, 2003; Verplanck et al., 2004; Gammons et al., 2005; Olias et al., 2005). مشابه همه نمونه‌های مورد بررسی، فاز اکسید شده کمترین نقش را در الگوی تفکیک شیمیایی این عناصر در رسوب جمع‌آوری شده از زهاب سنگ باطله دارد.

نتایج حاصل از این مطالعه، آشکارا نشان می‌دهد که ارزیابی زمین‌شیمی عناصر REE تنها بر اساس غلظت کل تنها به درک ناقص و مبهم از الگوهای رفتاری این عناصر در محیط زیست می‌انجامد. بر اساس نتایج استخراج‌گزینشی، به جز فاز اکسیدکننده (F3) که دارای کمترین نقش در الگوی تفکیک عناصر REE در همه نمونه‌های مورد مطالعه دارد، فازهای دیگر mBCR با توجه به کانی‌شناسی، زمین‌شیمی و موقعیت زیست‌محیطی می‌توانند دارای سهم مشارکت اصلی در الگوی تفکیک شیمیایی عناصر REE داشته باشند. به عنوان مثال، در برخی از نمونه‌ها مانند رسوبات جمع‌آوری شده از زهاب دامپ‌های سنگ باطله و نهشته‌های تبخیری سطحی تشکیل شده در پله‌های معدن که هر دو از کانی‌های ثانویه تشکیل شده‌اند، انتظار یک الگوی شکنش BCR مشابه برای عناصر REE می‌رفت، اما تفکیک شیمیایی این دو گروه الگوهای تفکیک متفاوتی از عناصر REE را نشان داد. چنین تفاوت‌هایی ممکن است به تفسیرهای متضاد در مورد رفتارهای زمین‌شیمیایی و زیست‌محیطی عناصر REE بیانجامد. البته نویسندگان بسیاری از جمله بوزاو و همکاران (Bozau et al., 2004) و گامون و همکاران (Gammons et al., 2005) بر این باورند که افزایش غنی‌شدگی MREEs و HREEs را نمی‌توان به طور کلی به عنوان یک الگوی عمومی برای REE در pH پایین در نظر گرفت. با توجه به این واقعیت که با افزایش پتانسیل یونی میل به جذب شدن و کاهش تحرک کاهش می‌یابد (Thompson and Goyne, 2012)؛ بنابراین مکانیسم جذب ترجیحی LREEs و کاهش تحرک آن‌ها به دلیل پتانسیل یونی کمتر نسبت به HREEs مطرح می‌شود. بدون شک در طول واکنش‌های هوازدگی کانی‌های اولیه، به ویژه در شرایط اسیدی، HREEs پتانسیل رهاسازی/تحرک بالاتری نسبت به LREEs دارند، اما در نهایت، سرنوشت عناصر آزاد شده به شدت به شرایط محیطی پیش‌رو بستگی دارد. ارزیابی غلظت کل و نتایج استخراج‌گزینشی mBCR در این مطالعه نشان داد که HREEs به راحتی می‌توانند در فازهای محلول در اسید آزاد شوند مانند نمونه‌های جمع‌آوری شده از نهشته‌های تبخیری سطحی که در پله‌های معدن تشکیل شده‌اند یا رسوبات برداشت شده از آبراهه‌هایی که در مسیر زهاب‌های اسیدی قرار دارند. همچنین در صورت حضور این عناصر در رسوبات حاوی فازهای سولفیدی مانند نمونه‌های سبز آبی برداشت شده از زیر دامپ سنگ باطله، این عناصر پتانسیل بالایی در اشغال فاز احیا شونده دارند. همه این فرایندها تحت شرایط دما و فشار پایین و شرایط اقلیمی خاص کنترل می‌شوند. مطالعات بسیاری مشابه یافته‌های پژوهش حاضر در استان کرمان (Barzegar, 2007; Khorasanipour and Jafari, 2018; Khorasanipour and Rashidi, 2019; Byrne and Kim, 1993) و جهان (Bayless and Olyphant, 1993; Astrom, 2001; Keith et al., 1999; Keith et al., 2001; Yan et al., 2015; Pourret and Tuduri, 2017; Montes-Avila et al., 2018; Xu et al., 2018; Wang et al., 2018; Consani et al., 2020; Liu et al., 2021; Compton et al., 2003; Mihajlovic and Rinklebe, 2018; Mihajlovic et al., 2019)؛ تغییرات درجه غنی‌شدگی و بعضاً زیست‌دسترسی پذیری عناصر نادر خاکی در رسوبات را تایید می‌کنند.

عنوان شاخصی برای بررسی منشأ REE و همچنین تحرک عناصر حساس به شرایط اکسیداسیون و کاهش پیشنهاد شده است (Guo et al., 2010; Davranche et al., 2011). کانی‌شناسی رسوبات یکی دیگر از عوامل مهم در ایجاد بی‌هنجاری منفی Eu در رسوبات است. به‌طور عموم عناصر REE کاتیون‌های سه ظرفیتی ایجاد کرده و دارای پتانسیل جایگزینی با کاتیون‌های اصلی با شعاع اتمی مشابه در گستره وسیعی از کانی‌ها را دارند (Randive et al., 2014). کانی‌هایی مانند پلاژیوکلاز تمایل به تجمع Eu(II) نسبت به REE سه ظرفیتی با استفاده از هم‌ریخت‌های (ایزومورف‌های Ca^{2+} ، Na^{+} و K^{+}) دارند (Banks et al., 1999).

الگوی تفکیک شیمیایی رسوب زمینه طبیعی و نهشته‌های آهن‌دار محدوده معدن توسط فاز باقیمانده (F4) کنترل می‌شود. این الگو با روند $F4 > F2 > F1 > F3$ در هر دو گروه رسوب زمینه طبیعی و نهشته‌های آهن‌دار دیده می‌شود. در این نمونه‌ها در نمودارهای بهنجارسازی NASC و UCC روند صعودی نمودار، غنی‌شدگی بیشتری را در HREEs نسبت به LREEs در فاز باقیمانده (میانگین $91/7\%$ در LREEs و $9/4\%$ در HREEs) نشان می‌دهند. در مقابل، غنی‌شدگی LREEs در فاز احیاشونده بیشتر از HREEs (میانگین $6/5\%$ در LREEs و $3/8\%$ در HREEs) است. برخی از پژوهشگران بر این باورند که REE می‌توانند به عنوان نانوذرات و ادخال (inclusions) در برخی کانی‌های سولفیدی مانند بلورهای پیریت گنجانده شوند (Deditius et al., 2011). اما نتایج استخراج‌گزینشی نشان داد که فازهای اکسید شده (F3) که شامل کانی‌های سولفیدی است، تقریباً در تمام نمونه‌های مورد بررسی، کمترین نقش را در الگوی تفکیک شیمیایی عناصر REE دارد.

رسوبات تبخیری جمع‌آوری شده از پله‌های معدن غالباً از کانی‌های ثانویه تشکیل شده‌اند. این نمونه‌ها بیشتر حاوی عناصر محلول و در نتیجه متحرک هستند. در شرایط آب و هوایی خشک تا نیمه‌خشک منطقه در آلو، تشکیل کانی‌های ثانویه می‌تواند تحرک عناصر آزاد شده را تا حدود زیادی مهار کند. اما این کنترل و کاهش سرعت در زیست‌دسترسی پذیری عناصر امری موقتی است و فقط تا شروع بارندگی قابل تضمین است (Bayless and Olyphant, 1993; Keith et al., 1999). بیشتر این فازهای ثانویه به ویژه نمک‌های قابل انحلال در نخستین بارندگی‌های سالانه و نخستین رخدادهای سیلابی در فصول مرطوب سال به آسانی قابل انحلال و زیست‌دسترسی پذیری هستند (Keith et al., 2001). در این شرایط، آب‌های منطقه به دلیل آزادسازی یون‌های H^{+} به شدت اسیدی شده و سبب آزادسازی بسیاری از عناصر بالقوه سمی از جمله عناصر REE به دام افتاده در شبکه‌های بلوری می‌شوند. نتایج استخراج‌گزینشی نشان می‌دهد که فاز محلول در آب و در پیوند با کربنات‌ها (F1) در الگوی تفکیک شیمیایی REE در نهشته‌های تبخیری مهم‌ترین نقش (69% در LREEs و 7% در HREEs) را دارد.

همان‌گونه که پیش از این اشاره شد، باطله‌های سنگی یکی از مهم‌ترین منابع تولیدکننده اسید در محدوده عملیاتی معدن مس در آلو هستند. از این‌رو، الگوی تفکیک شیمیایی عناصر REE در رسوبات برداشت شده از زیر دامپ سنگ باطله به‌طور کامل با الگوی تفکیک REE در سایر نمونه‌ها متفاوت است. نتایج استخراج‌گزینشی mBCR نشان داد که در این رسوب REE در هر دو بخش قابل احیا و محلول در اسید سهم قابل توجهی دارند، با این وجود پتانسیل تحرک و قابلیت زیست‌دسترسی پذیری (F1) از LREEs به سمت HREEs کمی کاهش می‌یابد. بنابراین، در شرایط هوازدگی و واکنش‌های اکسیداسیون LREEs نیز مانند بسیاری از مواد محلول دیگر با سرعت بیشتری از دامپ‌های سنگ باطله آزاد شده و در دسترس زیست‌بوم‌های محیطی و جانوری جاذب اطراف قرار می‌گیرند. در فصول خشک سال و در طول فرایند فوق‌اشباع و تشکیل کانی‌های تبخیری ثانویه در مسیر زهاب خارج شده از دامپ سنگ باطله، REE به‌طور موثر توسط فازهای کانیایی حاوی آهن جذب شده یا در ترکیب کانی‌هایی که در اسیدهای ضعیف انحلال

۵- نتیجه گیری

آلایندگی آن‌ها جلوگیری کرد. نتایج تجزیه و تحلیل استخراج متوالی چهار مرحله‌ای نشان داد که سمیت و تحرک REE در رسوبات نه تنها به غلظت کل آن‌ها بلکه به شکل شیمیایی خاص و حالت پیوند شیمیایی آن‌ها نیز بستگی دارد. همچنین الگوی تفکیک زمین شیمیایی REE در طی فرایندهای تشکیل سنگ با رفتار محیطی آن‌ها که عمدتاً در شرایط ترمودینامیکی دمایی پایین رخ می‌دهد، به‌طور کامل متفاوت است. انتظار می‌رود که با گسترش فعالیت‌های معدن‌کاری در منطقه، الگوی تفکیک زمین شیمیایی عناصر تغییر کرده که این امر منعکس‌کننده تغییر غلظت REE در فازهای مختلف پیوندی است.

سپاسگزاری

پژوهش حاضر بخشی از رساله دکتری نویسنده اول است؛ از این‌رو از تمام همکاری‌های علمی و حمایت‌های معنوی و مادی گروه زمین‌شناسی دانشگاه فردوسی مشهد از طریق کمک هزینه شماره ۳/۵۰۳۱۱ تشکر و قدردانی می‌شود. بی‌شک این تحقیق بدون حمایت‌های بخش تحقیق و توسعه صنایع مس سرچشمه قابلیت اجرایی پیدا نمی‌کرد. از این‌رو، از مدیریت و کارشناسان محترم مجتمع مس سرچشمه به‌ویژه آقای دکتر حسن صحرایی و خانم مهندس عصمت اسماعیل زاده و از مدیریت و کارشناسان محترم معدن مس در آلو برای همکاری در نمونه‌برداری‌ها کمال تشکر را داریم. در پایان، از گروه‌های زمین‌شناسی و شیمی دانشگاه شهید باهنر کرمان جهت حمایت‌های علمی و فراهم آوردن شرایط ویژه جهت نمونه‌برداری و آماده‌سازی نمونه‌ها تشکر می‌کنیم.

در پژوهش حاضر برای روشن شدن وضعیت آلودگی سامانه‌های مختلف رسوبی پیش از توسعه فعالیت‌های معدنی در منطقه مورد مطالعه، غلظت کل و شاخص غنی‌شدگی REE مورد ارزیابی قرار گرفته است. اختلافات شایان توجه بین سطح غلظت REE در نمونه‌های استاندارد و نمونه‌های معدنی (به‌ویژه نمونه‌های برداشت شده از زیر دامپ‌های سنگ باطله) کاملاً نشان می‌دهد که منابع انسانی (فعالیت‌های معدن‌کاری) در افزایش درجه آلایندگی REE در سیستم‌های رسوبی نقش دارند. این عناصر سمی در صورت تجمع در فازهای زیست‌دسترس پذیر می‌توانند اثرات جدی بر سلامت زیست‌بوم‌های گیاهی و جانوری اطراف و در نهایت انسان داشته باشند. روند کاهشی غلظت متوسط REE در رسوبات به‌صورت $352 < 352 < 67 < 61$ به ترتیب در رسوبات زیر دامپ سنگی، رسوبات آهن‌دار، رسوبات زمینه طبیعی، رسوبات آبراهه‌های منشعب از معدن و نهشته‌های تبخیری دیده می‌شوند. غنی‌شدگی براساس دو استاندارد NASC و UCC در عناصر HREEs بیشتر از LREEs است. به گونه‌ای که درجه غنی‌شدگی بر اساس استاندارد NASC عناصر HREEs ۴ برابر و در استاندارد UCC ۳ برابر LREEs است. استخراج گزینشی نمونه‌های رسوب نشان‌دهنده تحرک کم تا بسیار بالا و زیست‌دسترس‌پذیری متفاوت عناصر هدف REE در زیست‌بوم‌های گیاهی و جانوری اطراف معدن مس در آلو است. بنابراین، با توجه به الگوهای تفکیک زمین شیمیایی REE در سامانه‌های مختلف رسوبی، آلایندگی رسوبات تبخیری، رسوبات زیر دامپ سنگی و رسوبات آبراهه‌های در مسیر زهاب‌های اسیدی معدن در نتیجه انتشار AMD است. با توجه به گستردگی کم این نهشته‌ها و فعالیت‌های نوپای معدنی می‌توان از ادامه روند

کتابکاری

- حیدریان، ف.، ۱۳۷۸، بررسی زمین‌شناسی و پتانسیل معدنی کانسار مس پورفیری در آلو. پایان‌نامه کارشناسی ارشد، دانشکده علوم، دانشگاه شهید باهنر کرمان، ۱۸۱ص.
- صالحیان، م.، ۱۳۸۹، مطالعات کانی‌شناسی، ژئوشیمی و سیالات درگیر کانسار مس پورفیری در آلو، جنوب کرمان. پایان‌نامه کارشناسی ارشد دانشگاه تربیت مدرس، ۲۲۲ص.
- علیمحمدی، م.، علیرضایی، س.، قادری، م. و کنتاک، د.، ۱۳۹۴، زمین‌شیمی، سنگ زایش و جایگاه زمین‌ساختی سنگ‌های آتشفشانی و نفوذی در محدوده ذخایر مس پورفیری در آلو و سرمشک، جنوب کمر بند مس کرمان، ایران. فصلنامه علوم زمین، شماره ۹۸، ۱۵۹-۱۷۰.
- مجیبی، آ.، بهزادی، م.، میرزاد، ح. و تقی‌زاده، ح.، ۱۳۹۲، شناسایی هاله‌های دگرسانی همراه با کانه‌زایی مس پورفیری در کوه هنزا با استفاده از تصاویر ASTER. سنجش از دور و GIS ایران، شماره ۵، ۵۳-۶۴.
- نبی‌زاده، آ.، ۱۳۹۸، ارزیابی اثرات زیست‌محیطی و پتانسیل اقتصادی دامپ‌های سنگ باطله معدن در آلو؛ پایان‌نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه شهید باهنر کرمان، ۲۰۱ص.

References

- Alimohammadi, M., Alirezaei, S., Ghaderi, M., and Kentucky, D., 2016. *Geochemistry, regeneration and tectonic location of volcanic and intrusive rocks in the area of porphyry copper deposits in Dar-e-allo and Sarmashk, south of the belt Kerman Copper, Iran. Earth Sciences, 98, 159-170. doi.10.22071/gsj.2016.41187 (In Persian).*
- Asadi, S., Moore, F., and Zarasvandi, A., 2014. Discriminating productive and barren porphyry copper deposits in the southeastern part of the central Iranian volcano-plutonic belt, Kerman region, Iran: a review. *Earth Sci. Rev.* 138, 25-46. doi.10.1016/j.earscirev.2014.08.001.
- Aström, M., 2001. Abundance and fractionation of rare earth elements in streams affected by acid sulphate soils. *Chem. Geol.* 175, 249-258. doi.10.1016/S0009-2541(00)00294-1.
- Banks, D., Hall, G., Reimanna, C., and Siewers, U., 1999. Distribution of rare earth elements in crystalline bedrock groundwaters: Oslo and Bergen regions, Norway. *Appl. Geochem.* 14, 27-39. doi.10.1016/S0883-2927(98)00037-7.
- Barzegar, H., 2007. *Geology, petrology and geochemical characteristics of alteration zones within the Seridune prospect, Kerman, Iran. Unpublished Ph.D. thesis, Aachen University, Germany, p. 202.*
- Bavi, H., Mahmudy-Gharaie, M.H., Moussavi-Harami, R., Zand-Moghadam, H., Mahboubi, A., and Tohidi, M.R., 2023. Spatial dispersion hot spots of contamination and human health risk assessments of PTEs in surface sediments of streams around porphyry copper mine, Iran. *Environ Geochem Health*, doi.10.1007/s10653-022-01471-x.
- Bayless, E.R., and Olyphant, G.A., 1993. Acid generating salts and their relationship to the chemistry of groundwater and storm runoff at an abandoned mine site in southwestern Indiana, USA. *J. Contam. Hydrol.* 12, 313-328. doi.10.1016/0169-7722(93)90003-B.

- Berger, B.R., Ayuso, R.A., Wynn, J.C., and Seal, R.R., 2008. Preliminary model of porphyry copper deposits: U.S Geological Survey Open-File Report, 1321, 55 p.
- Bozau, E., Leblanc, M., Seidel, J.L., and Stärk, H.J., 2004. Light rare earth elements enrichment in an acidic mine lake (Lusatia, Germany). *Appl. Geochem*, 19, 261–271. doi.10.1016/S0883-2927(03)00150-1.
- Byrne, R.H., and Kim, K.H., 1993. Rare earth precipitation and coprecipitation behavior: the limiting role of PO₄³⁻ on dissolved rare earth concentrations in seawater. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 57, 519–526. doi.10.1016/0016-7037(93)90364-3.
- Choque, L.F.C., Ramos, O.E.R., Castro, S.N.V., Aspiazú, R.R.Ch., Mamani, R.G.Ch., Alcazar, S.G.F., and Sracek, O., P., 2013. Fractionation of heavy metals and assessment of contamination of the sediments of Lake Titicaca. *Environ. Monit. Assess*, 185, 9979-9994. doi.10.1007/s10661-013-3306-0.
- Compton, J. S., White, R. A., and Smith, M., 2003. Rare earth element behavior in soils and salt pan sediments of a semi-arid granitic terrain in the Western Cape, South Africa. *Chem. Geol*, 201 (3-4), 239-255. doi.10.1016/S0009-2541(03)00239-0.
- Consani, S., Cutroneo, L., Carbone, C., and Capello, M., 2020. Baseline of distribution and origin of Rare Earth Elements in marine sediment of the coastal area of the Eastern Gulf of Tigullio (Ligurian Sea, North-West Italy). *Mar. Pollut. Bull*, 155, doi.10.1016/j.marpolbul.2020.111145.
- Davranche, M., Grybos, M., Gruau, G., Pédrot, M., Dia, A., and Marsac, R., 2011. Rare earth element patterns: a tool for identifying trace metal sources during wetland soil reduction. *Chem. Geol*, 284(1-2), 0-137. doi.10.1016/j.chemgeo.2011.02.014.
- Deditius, A.P., Utsunomiya, S., Reich, M., Kesler, S.E., Ewing, R.C., Hough, R., and Walshe, J., 2011. Trace metal nanoparticles in pyrite. *Ore Geol. Rev.* 42, 32–46. rock system: evidence from fracture-filling calcite. *Appl. Geochem*, 18, 135-143. doi.10.1016/j.oregeorev.2011.03.003.
- Dia, A., Gruau, G., Olivie-Lauquet, G., Riou, C., Molénat, J., and Curmi, P., 2000. The distribution of rare earth elements in groundwaters: assessing the role of source-rock composition, redox changes and colloidal particles. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 64, 479 4131–4151. doi.10.1016/S0016-7037(00)00494-4.
- Dold, B., and Fontboté, L., 2001. Element cycling and secondary mineralogy in porphyry copper tailings as function of climate, primary mineralogy, and mineral processing. *J. Geochem. Explor*, 74, 2–55. doi.10.1016/S0375-6742(01)00174-1.
- Elderfield, H., Upstill-Goddard, R., and Sholkovitz, E.R., 1990. The rare earth elements in rivers, estuaries, and coastal seas and their significance to the composition of ocean waters. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 54(4): 971-991.
- Fernández, E., Jiménez, R., Lallena, A.M., and Aguilar, J., 2004. Evaluation of the BCR sequential extraction procedure applied for two unpolluted Spanish soils. *Environ. Pollut*, 131, 355-364. doi.10.1016/j.envpol.2004.03.013.
- Forstner, U., 2004. Traceability of sediment analysis. *TRAC*, 23, 217-236. doi.10.1016/0016-7037(90)90432-K.
- Fristak, F., Valovciakova, M., Pipiska, M., and Augustin, J., 2012. Simultaneous and Sequential Extraction Protocols as Tools for Determination of Zinc Bioavailability in Dried. *Nova Biotechnologica et Chimica*, 11-2. doi.10.2478/v10296-012-0019-7.
- Gammons, C.H., Wood, S.A., Pedrozo, F., Varekamp, J.C., Nelson, B.J., Shope, C.L., and Baffico, C., 2005. Hydrogeochemistry and rare earth element behaviour in volcanically acidified watershed in Patagonia, Argentina. *Chem. Geol*, 222, 249–267. doi.10.1016/j.chemgeo.2005.06.002.
- Guo, H. M., Zhang, B., Wang, G. C., and Shen, Z. L., 2010. Geochemical controls on arsenic and rare earth elements approximately along a groundwater flow path in the shallow aquifer of the Hetao Basin, Inner Mongolia. *Chem. Geol*, 270, 517 117-125. doi.10.1016/j.chemgeo.2009.11.010.
- Heydarian, F., 2000. *Investigation of geology and mineral potential of porphyry copper deposit in Dar-e-Allo. Master's thesis, Faculty of Science, Shahid Bahonar University, Kerman, 181 pages. (In Persian).*
- Jamali, M.K., Kazi, T.G., Afridi, H.I., Arain, M.B., Jalbani, N., and Memon, A.R., 2007. Speciation of heavy metals in untreated domestic wastewater sludge by time saving BCR sequential extraction method. *Environ. Sci. Health*, 42, 649–659. doi.10.1080/10934520701244433 .
- Janssen, R.P.T., and Verweij, W., 2003. Geochemistry of some rare earth elements in groundwater, Vierlingsbeek, The Netherlands. *Water Res*, 37(6), 1320-50. doi.10.1016/S0043-1354(02)00492-X .
- Johannesson, K.H., Stetzenbach, K.J., and Hodge, V.F., 1997. Rare earth elements as geochemical tracers of regional groundwater mixing. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 61, 3605–3618. doi.10.1016/S0016-7037(97)00177-4.
- Johannesson, K.H., Stetzenbach, K.J., Hodge, V.F., and Lyons, W.B., 1996. Rare earth element complexation behavior in circumneutral pH groundwaters: assessing the role of carbonate and phosphate ions. *Earth Planet. Sci. Lett*, 139, 305–319. doi.10.1016/0012-821X(96)00016-7.
- Kabata-Pendias, A., and Mukherjee, A.B., 2007. *Trace Elements from Soil to Human*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 561p.
- Keith, D.C., Runnells, D.D., Esposito, K.J., Chermak, J.A., and Hannula, S.R., 1999. Efflorescent Sulfate Salts— Chemistry, Mineralogy, and Effects on ARD Streams. *Tailings and Mine Waste '99*. Balkema, Rotterdam, 573–579. doi.10.2138/am-2003-11-1235.
- Keith, D.C., Runnells, D.D., Esposito, K.J., Chermak, J.A., Levy, D.B., Hannula, S.R., Watts, M., and Hall, L., 2001. Geochemical models of the impact of acidic groundwater and evaporative sulfate salts on Boulder Creek at Iron Mountain, California. *Appl. Geochem*. 16, 947–961, doi.10.1016/S0883-2927(00)00080-9.
- Keshavarzifard, M., Moore, F., and Sharifi., R., 2019. The influence of physicochemical parameters on bioavailability and bioaccessibility of heavy metals in sediments of the intertidal zone of Asaluyeh region, Persian Gulf, Iran. *Geochemistry*, 79, 178–187. doi.10.1016/j.geoch.2018.12.007.

- Khadhar, S., Sdiri, A., Chekirben, A., Azouzi, R., and Charef, A., 2020. Integration of sequential extraction, chemical analysis and statistical tools for the availability risk assessment of heavy metals in sludge amended soils. *Environ. Pollut*, 263, 114543. doi:10.1016/j.envpol.2020.114543.
- Khorasanipour, M., and Rashidi, S., 2019. Geochemical fractionation pattern and environmental behavior of rare earth elements (REEs) in mine wastes and mining contaminated sediments; Sarcheshmeh mine, SE of Iran. *J. Geochem. Explor*, doi:org/10.1016/j.gexplo.2019.106450.
- Khorasanipour, M., and Jafari, Z., 2018. Environmental geochemistry of rare earth elements in Cu porphyry mine tailings in the semiarid climate conditions of Sarcheshmeh mine in southeastern Iran. *Chem. Geol.* 477, 58-72, doi:10.1016/j.chemgeo.2017.12.005.
- Kimoto, A., Nearing, M. A., Zhang, X. C., and Powell, D. M., 2006. Applicability of rare earth element oxides as a sediment tracer for coarse-textured soils. *Catena*, 65 (3), 214-221. doi:10.1016/j.catena.2005.10.002.
- Kumkrong, P., Dy, E., Tyo, D.D., Jiang, C., Pihilligawa, I.G., Kingston, D., and Mercier, P.H.J., 2022. Investigation of metal mobility in gold and silver mine tailings by single-step and sequential extractions. *Environ. Monit. Assess*, 194, 423. doi:10.1007/s10661-022-10054-3.
- Laveuf, C., and Cornu, S., 2009. A review on the potentiality of rare earth elements to trace pedogenetic processes. *Geoderma*, 154, 1-12. doi:10.1016/j.geoderma.2009.10.002.
- Lecomte, K.L., Sarmiento, A.M., Borrego, J., and Nieto, J.M., 2017. Rare earth elements mobility processes in an AMD-affected estuary: Huelva Estuary (SW Spain). *Mar. Pollut. Bull.*, 121, 282- 291. doi. =10.1016/j.marpolbul.2017.06.030.
- Lee, S. G., Lee, D. H., Kim, Y., Chae, B. G., Kim, W. Y., and Woo, N. C., 2003. Rare earth elements as indicators of groundwater environment changes in a fractured rock system: evidence from fracture-filling calcite. *Appl. Geochem.* 18, 135-143, doi.10.1016/S0883-2927(02)00071-9.
- Liu, H., Guo, H., Pourret, O., and Liu, M., 2021. Geochemical characteristics of rare earth elements in sediments of the North China Plain: implication for sedimentation process. HAL Id, hal-03285967. doi:10.5281/zenodo.4311130.
- López-González N., Borrego J., Carro B., Grande J. A., de la Torre M. L., and Valente T., 2012. Rare earth-element fractionation patterns in estuarine sediments as a consequence of acid mine drainage: A case study in SW Spain. *Boletín Geológico y Minero*, 123 (1), 55-64. ISSN: 0366-0176.
- Matabane, D.L., Godeto, T.W., Mampa, R.M., and Ambushe, A.A., 2021. Sequential Extraction and Risk Assessment of Potentially Toxic Elements in River Sediments. *Minerals*, 11, 874, doi: 10.3390/min11080874. doi.org/10.3390/min11080874.
- Mayfield, D.B., and Fairbrother, A., 2014. Examination of rare earth element concentration patterns in freshwater fish tissues. *Chemosphere* 120C, 68-74, doi:10.1016/j.chemosphere.2014.06.010. doi. 10.1016/j.chemosphere.2014.06.010.
- McLannan, S.M., 1989. Rare Earth Elements in Sedimentary Rocks: Influence of Provenance and Sedimentary Processes. *Reviews in Mineral. Geoch*, 21 (1), 169-200. doi.10.1515/9781501509032-010.
- McLennan, S. M., 2001. Relationships between the trace element composition of sedimentary rocks and upper continental crust. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 2(4). doi.10.1029/2000GC000109.
- Mihajlovic, J., and Rinklebe, J. 2018. Rare earth elements in German soils-A review. *Chemosphere*, 205, 514-523. doi:10.1016/j.chemosphere.2018.04.059.
- Mihajlovic, J., Bauriegel, A., Stärk, H. J., Roßkopf, N., Zeitz, J., Milbert, G., and Rinklebe, J., 2019. Rare earth elements in soil profiles of various ecosystems across Germany. *Appl. Geochem*, 102, 197-217. doi:10.1016/j.apgeochem.2019.02.002.
- Mohebi, A., Behzadi, M., Miranjad, H., and Taghizadeh, H., 2013. Identification of alteration halos associated with porphyry copper ore formation in Henza mountain using ASTER images. *Iran Remote Sensing and GIS*, 5, 53-64, doi.10.1016/j.jseae.2011.07.017. (In Persian).
- Monterroso, C., Rodríguez, F., Chaves, R., Diez, J., Becerra-Castro, C., Kidd, P.S., and Macías, F., 2014. Heavy metal distribution in mine-soils and plants growing in a Pb/Zn-mining area in NW Spain. *Appl. Geochemistry*, 44, 3-11. doi.10.1016/j.apgeochem.2013.09.001.
- Montes-Avila, I., Espinosa-Serrano, E., Castro-Larragoitia, J., Lázaro, I., and Cardona, A., 2018. Chemical mobility of inorganic elements in stream sediments of a semiarid zone impacted by ancient mine residues *Appl. Geochemistry*, 100, 8-21. doi.10.1016/j.apgeochem.2018.11.002.
- Nabizadeh, A., 2018. Evaluation of the environmental effects and economic potential of Dar-e-Allo mine waste rock dumps; Master's thesis, Shahid Bahonar University of Kerman, 201 p. (In Persian).
- Narwal, R. P., Singh, B. R., and Salbu, B., 1999. Association of cadmium, zinc, copper, and nickel with components in naturally heavy metal –rich soils studied by parallel and sequential extractions. *Commun Soil Sci Plant Anal*, 30, 1209-1230. 10.1080/00103629909370279.
- Nemati, K., Abu Bakar, N.C., Abas, M.R., and Sobhanzadeh, E., 2011. Speciation of heavy metals by modified BCR sequential extraction procedure in different depths of sediments from Sungai Buloh, Selangor, Malaysia. *J. Hazard. Mater*, 192, 402-410. doi:10.1016/j.jhazmat.2011.05.039 .
- Nieto, J.M., Sarmiento, A.M., Canovas, C.R., Olias, M., and Ayora, C., 2013. Acid mine drainage in the Iberian Pyrite Belt: 1. Hydrochemical characteristics and pollutant load of the Tinto and Odiel rivers. *Environ. Sci. Pollut. Res*, 20, 7509-7519. doi.10.1007/s11356-013-1634-9 .
- Oliás, M., Cerón, J.C., Fernández, I., and De la Rosa, J., 2005. Distribution of rare earth elements in an alluvial aquifer affected by acid mine drainage: the Guadiamar aquifer (SW Spain). *Environ. Pollut*, 135 (1), 53-64. doi.10.1016/j.envpol.2004.10.014.
- Owor, M., Hartwig, T., Muwanga, A., Zachmann, D., and Pohl, W., 2006. Impact of tailings from the Kilembe copper mining district on Lake George, Uganda. *Environ. Geol*, 51, 1065-1075. doi.10.1007/s00254-006-0398-7.

- Oyeyiola, A.O., Olayinka, K.O., and Alo, B. I., 2011. Comparison of three sequential extraction protocols for the fractionation of potentially toxic metals in coastal sediments. *Environ. Monit. Assess*, 172, 319–327. doi:10.1007/s10661-010-1336-4 .
- Perez-Lopez, R., Delgado, J., Nieto, J.M., and Marquez-Garcia, B., 2010. Rare earth element geochemistry of sulphide weathering in the Sao Domingos mine area (Iberian Pyrite Belt): A proxy for fluid–rock interaction and ancient mining pollution. *Chem. Geol*, 276(1–2), 29-40. doi:10.1016/j.chemgeo.2010.05.018.
- Pérez-López, R., Nieto, J.M., De la Rosa, J., and Bolívar, J.P., 2015. Environmental tracers for elucidating the weathering process in a phosphogypsum disposal site: implications for restoration. *J. Hydrol*, 559, 1313–1323. doi:10.1016/j.jhydrol.2015.08.056.
- Perin, G., Craboledda, L., Lucchese, M., Cirillo, R., Dotta, L., Zanetta, M.L., and Oro, A.A., 1985. Heavy metal speciation in the sediments of northern Adriatic Sea. A new approach for environmental toxicity determination. In: Lakkas TD (Ed.). *Heavy Metals in the Environment*, CEP Consultants, Edinburgh, 2. doi:10.1051/e3sconf/20130116001 .
- Pourret, O., and Tuduri, J., 2017. Continental shelves as potential resource of rare 609 earth elements. *Sci. Rep*, 7, 585. doi:10.1038/s41598-017-06380-z.
- Protano, G., and Riccobono, F., 2002. High contents of rare earth elements (REE) in stream waters of a Cu–Pb–Zn mining area. *Environ. Pollut*, 117, 499–514. doi:10.1016/s0269-7491(01)00173-7 .
- Quevauviller, Ph., 1995. *Quality Assurance in Environmental Monitoring, Sampling and Sample Pretreatment*. Edt, Published jointly by VCH Verlagsgesellschaft mbH. Weinheim (Federal Republic of Germany) VCH Publishers, Inc, New York, NY (USA), 321 p.
- Randive, K., Kumar, J.V., Bhondwe, A., and Lanjewar, S., 2014. Understanding the Behaviour of Rare Earth Elements in Minerals and Rocks. *Gond. Geol. Mag*, 29(1 and 2), 29-37.
- Rudnick, R. L., and Gao, S., 2003. Composition of the Continental Crust. *Treatise Geochem*, 3, 1-64, doi:10.1016/B0-08-043751-6/03016-4. doi:10.1016/B0-08-043751-6/03016-4.
- Rumah, H.T., Salihu, L., and Alhaji, B.B., 2017. Evaluation of Heavy Metals in Soil Using Modified BCR Sequential Extraction. *Int. J. Miner. Process*, 2, 79-82. doi:10.11648/j.ijmpem.20170205.13.
- Salbu, B., Krekling, T., and Oughton, D.H., 1998. Characterization of radioactive particles in the environment. *Anlst*, 123, 843-849. doi:10.1039/A800314I.
- Saleem, M., Iqbal, J., Akhter, G., and Shah, M.H., 2017. Fractionation, bioavailability, contamination and environmental risk of heavy metals in the sediments from a freshwater reservoir, Pakistan. *J. Geochem. Explor*, doi:10.1016/j. gexplo.2017.11.002. doi:10.1016/j. gexplo.2017.11.002.
- Salehian, M., 2009. Mineralogical, geochemical and fluid inclusion studies in Da-e-Allo porphyry copper deposit, south of Kerman. Master's thesis of Tarbiat Modares University, 222 pages. (In Persian).
- Shen, J., Liu, E., Zhu, Y., Hu, S., and Qu, W., 2007. Distribution and chemical fractionation of heavy metals in recent sediments from Lake Taihu, China. *Hydrobiologia*, 581, 141–150. doi. 10.1007/978-1-4020-6158-5_16.
- Smedley, P.L., 1991. The geochemistry of rare earth elements in groundwater from the Carnmenellis area, southwest England. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 55, 2767–2779. doi:10.1016/0016-7037(91)90443-9.
- Soyol-Erdene, T.O., Valente, J.A., Grande, M.L., and Torre, D.L., 2018. Mineralogical controls on mobility of rare earth elements in acid mine drainage environments. *CHEM* 21243, doi: 10.1016/j.chemosphere, 2018.04.095.
- Taylor, S. R., and McLennan, S. M., 1985. *The Continental Crust: Its Composition and Evolution*. Blackwell, Boston, 312 pp.
- Thompson, A., and Goynes, K.W., 2012. Introduction to the Sorption of Chemical Constituents in Soils. *Nature Education Knowledge* 3(6):15. Available on: http://epsc413.wustl.edu/Adsorption_soil_reading.pdf.
- Verplanck, P.L., Nordstrom, D.K., Taylor, H.E., and Kimball, B.A., 2004. Rare earth element partitioning between hydrous ferric oxides and acid mine water during iron oxidation. *Appl. Geochem*, 19, 1339– 1354. doi:10.1016/j.apgeochem.2004.01.016.
- Wang, L., Han, X., Liang, T., Guo, Q., Li, J., Dai, L., and Ding, S., 2018. Discrimination of rare earth element geochemistry and co-occurrence in sediment from Poyang Lake, the largest freshwater lake in China. *Chemosphere*, 217, 851-857. doi:10.1016/j.chemosphere.2018.11.060 .
- Worrall, F., and Pearson, D. G., 2001a. The development of acidic groundwaters in coal-bearing strata: Part I. Rare earth element fingerprinting. *Appl. Geochem*, 16, 1465– 1480. doi:10.1016/S0883-2927(01)00018-X.
- Worrall, F., and Pearson, D. G., 2001b. Water- rock interaction in an acidic mine discharge as indicated by rare earth element patterns. *GCA*, 65, 3027-3040. doi:10.1016/S0016-7037(01)00662-7.
- Xu, N., Morgan, B., W., and Rate, A., 2018. From source to sink: Rare-earth elements trace the legacy of sulfuric dredge spoils on estuarine sediments. *Sci. Total Environ*, 1537-1549. doi. 10.1016/j.scitotenv.2018.04.398.
- Yan, W.B., Mahmood, Q., Peng, D.L., Fu, W.J., Chen, T., and Wang, Y., 2015. The spatial distribution pattern of heavy metals and risk assessment of moso bamboo forest soil around lead–zinc mine in Southeastern China. *Soil Tillage Res*, 153, 120–130. doi. 10.1016/j. still.2015.05.013.
- Zolanj, S., Dimitrijevic, M.N., Cvetic, S., and Dimitrijevic, M.N., 1972. *Geological Map of Sarduiyeh*, 1: 100,000 Series Sheet 7448. Ministry of Economy, Geological Survey of Iran.