

مقاله پژوهشی

پراکندگی و سطح ریسک فلزات سرب و روی در خاک های اطراف معدن آهنگران

بهروز رفیعی^{۱*}، سعیده رحمانی^۲، اعظم السادات خدایی^۳

۱. دانشیار گروه زمین شناسی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه بوعلی سینا همدان، b_rafi@basu.ac.ir
۲. دکترای زمین شناسی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه بوعلی سینا همدان، s.rahmani001@yahoo.com
۳. کارشناس ارشد زمین شناسی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه بوعلی سینا همدان، azamkhodae@yahoo.com

دریافت: ۱۳۹۹/۱۰/۱۷ - پذیرش: ۱۴۰۰/۰۵/۰۹

چکیده

دسترسی زیستی^۱ عناصر مضر بالقوه مانند فلزات سنگین در بسیاری از مطالعات نادیده گرفته شده و بیشتر بررسی‌ها بر اساس غلظت کل انجام می‌شود. با توجه به اینکه میزان غلظت کل فلزات، در بیشتر موارد اطلاعات محدودی را در مورد تحرک و زیست‌فراهمی فلزات سنگین نشان می‌دهد بنابراین غلظت بخشی یا عصاره‌گیری، بهترین روش در تخمین مقدار و نسبت فلزات در خاک می‌باشد. در این پژوهش در مجموع تعداد ۴۰ نمونه از خاکهای سطحی اطراف معدن، باطله معدنی و زمین کشاورزی اطراف معدن آهنگران برداشت شد. غلظت کل عنصر سرب و روی توسط ICP-AES و بخش دسترسی زیستی با استفاده از روش تک مرحله ای توسط اسید کلریدریک ۱/۱۰ نرمال توسط دستگاه جذب اتمی (AAS) تعیین گردید. نتایج فاکتور آلودگی (CF) عنصر سرب برای باطله‌های معدنی، اطراف معدن بیانگر آلودگی بسیار زیاد و برای زمین‌های کشاورزی آلودگی متوسط می‌باشد. مقدار CF عنصر روی برای باطله‌های معدنی نشان‌دهنده آلودگی بسیار زیاد و برای سایر مناطق متوسط بوده است. شاخص بار آلودگی (PLI) نشان داد که عناصر در اطراف معدن و باطله معدنی دارای درجه آلودگی شدید و در زمین کشاورزی درجه آلودگی کم است. کد ارزیابی خطر (RAC) که براساس میزان دسترسی زیستی دو عنصر روی و سرب محاسبه شد، برای عنصر روی در تمام مناطق در گروه خطر متوسط و برای عنصر سرب (به جز محدوده زمین کشاورزی) در گروه خطر کم قرار گرفت. پایین بودن مقادیر دسترسی زیستی نشان دهنده حضور فلزات سرب و روی در فاز باقیمانده (به شکل کانی) می‌باشد که خطر زیادی برای موجودات زنده ندارد. افزایش مقادیر دسترسی زیستی در خاک‌های کشاورزی که در فواصل دورتری از معدن قرار گرفته‌اند بیانگر حضور بیشتر این فلزات در فازهای قابل تبادل و متصل به کربنات می‌باشد.

کلمات کلیدی

دسترسی زیستی، سرب و روی، معدن آهنگران، ملایر.

* نویسنده مسئول مکاتبات.

۱- مقدمه

آلودگی خاک به فلزات سنگین در معدن سرب و روی یونان در چین [۹]، دسترسی زیستی در خاک‌های سطحی معدن سرب و روی باما در اصفهان [۱۰] و بررسی توزیع فلزات سنگین در اطراف معدن داشکسن در قروه استان کردستان [۱۱] می‌توان اشاره کرد. همچنین مقالاتی را در زمینه کاربرد آنالیزهای آماری [۱۲ و ۱۳] و برنامه نویسی بیان ژن [۱۴] در معدن مس سرچشمه استان کرمان و نیز استفاده از شبکه عصبی در معدن زغال سنگ رازی در استان گلستان [۱۵] می‌توان نام برد که به بررسی عناصر و آلودگی آنها در زمین‌های اطراف معدن و باطله‌های معدنی پرداخته است. مطالعاتی در زمینه ارزیابی آلودگی آب‌های زیرزمینی در محدوده معدن [۱۶] و غلظت کل عناصر و ارزیابی آلودگی خاک معدن آهنگران به فلزات سنگین [۱۷] انجام شده است. پژوهش صورت گرفته توسط رفیعی و همکاران [۱۷] در منطقه آهنگران نشان داد که خاک‌های اطراف معدن توسط فلزات سنگین (سمی) آلوده شده است. با این حال اطلاعاتی در مورد اثر دسترسی زیستی این فلزات در زمین‌های اطراف در دسترس نیست. هدف این تحقیق عبارتند از: ۱- بررسی غلظت و نحوه پراکندگی فلزات سرب و روی در خاک‌های اطراف معدن و زمین‌های کشاورزی در محدوده معدن آهنگران؛ ۲- تعیین شدت آلودگی این عناصر در خاک‌های محدوده معدن و ۳- ارزیابی مقادیر دسترسی زیستی فلزات سرب و روی در منطقه.

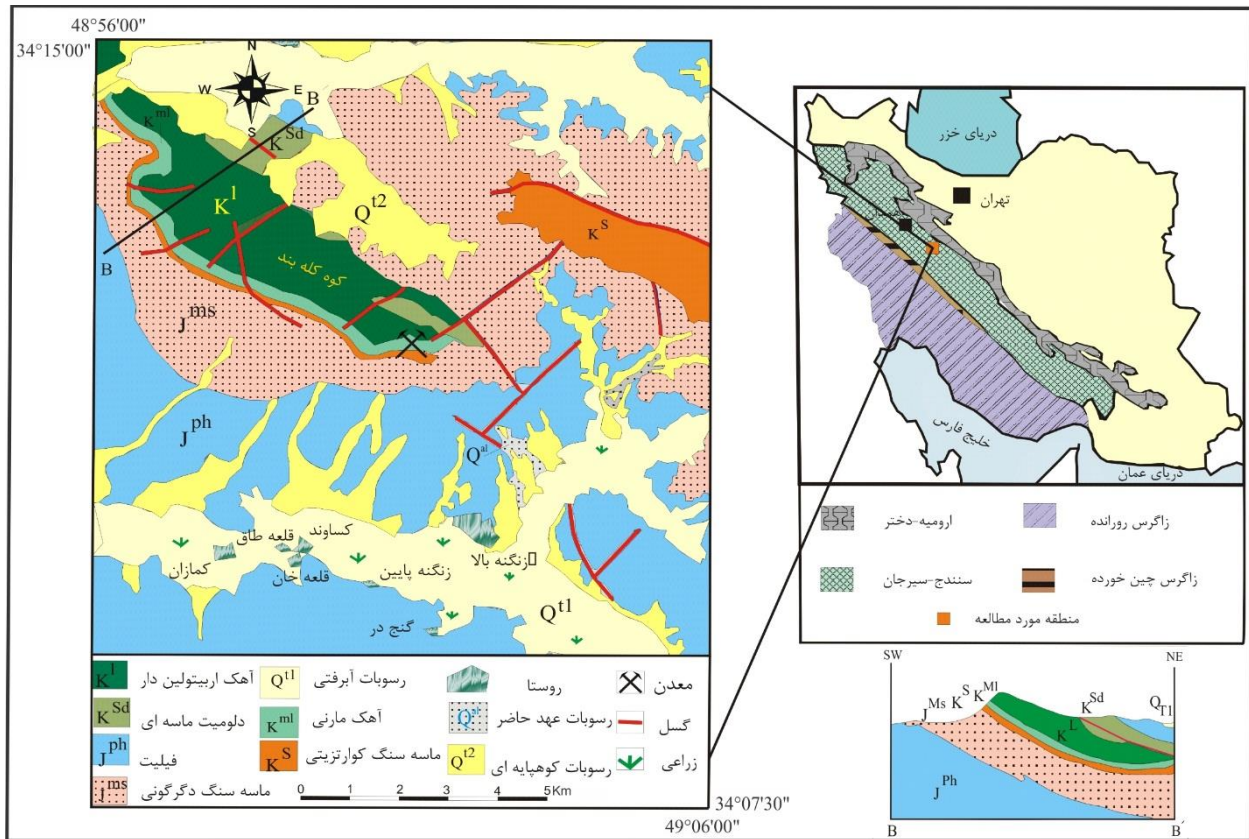
۲- مواد و روش‌ها

۲-۱- منطقه مطالعاتی

معدن سرب و روی آهنگران، با مساحتی حدود ۲۵/۲۹ کیلومتر مربع، در محدوده ۳۱' ۰۷" ۳۴° تا ۵۴' ۱۱" ۳۴° عرض شمالی و ۴۰' ۵۷" ۴۸° تا ۳۵' ۰۱" ۴۹° طول شرقی، در قسمت غربی ایران، جنوب شرقی استان همدان و در ۲۳ کیلومتری شرق شهرستان ملایر واقع شده است (شکل ۱). این منطقه از یک طرف به روراندگی زاگرس و از طرف دیگر به قسمتی از چاله‌های داخلی سیرجان تا قروه با جهت شمال غربی- جنوب شرقی مشرف می‌باشد و در زون ساختاری سنج - سیرجان قرار دارد. منطقه مورد مطالعه از سنگ‌های دگرگونی درجه ضعیف اسلیت، فیلیت، ماسه‌سنگ کوارتزی و کربنات‌های کرتاسه پایینی پوشیده شده است. کنسار معدنی در قاعده سازند کربناته کرتاسه قرار گرفته است و به شکل ناودیس نسبتاً متقارنی است که یال‌های ناودیس در اثر فرآیندهای تکتونیکی دارای روند شمال غربی- جنوب شرقی می‌باشد. افق معدنی توسط واحدهای سیلیسی و دولومیتی احاطه شده است و شامل کانی‌های سولفیدی (گالن، پیریت، کالکوپیریت، مالاکیت و آزوریت) و اکسیدی (سیدریت،

خاک‌ها بر روی سلامت موجودات تأثیر می‌گذارند به همین دلیل به عنوان ابزاری برای تشخیص شرایط محیط زیستی مورد استفاده قرار می‌گیرند [۱]. آلودگی خاک توسط فلزات سنگین به خاطر سمیت و توانایی آنها در انباشته شدن در موجودات، یکی از مهمترین مشکلات زیست محیطی در بسیاری از نقاط جهان است [۲]. غلظت کل فلزات سنگین در خاک می‌تواند پارامتر مفیدی برای تعیین شدت آلودگی باشد. اما این غلظت ضرورتاً یک شاخص واقعی از مقدار قابل جذب عناصر برای موجودات نیست. میزان سمیت فلزات برای گیاهان و میکروارگانیسم‌های خاک و یا مقادیر بالای انتقال فلزات به زنجیره غذایی به دسترسی زیستی فلز مرتبط است. دسترسی زیستی فلزات در محیط خاک، میزان تبادل پذیری فلزات و قابل جذب برای گیاهان است [۳]. فلزات سنگین می‌توانند از منابع انسان‌زاد^۲ و زمین‌زاد^۳ وارد محیط زیست شوند. فلزاتی که به طور طبیعی در مواد اولیه تشکیل دهنده خاک وجود دارند، دسترسی زیستی کمی دارند به همین دلیل قابل دسترس^۴ برای جذب گیاه نیستند و کمترین تأثیر را بر روی خاک و ارگانیسم‌ها دارند. برخلاف منابع زمین‌زاد، فلزاتی که توسط فعالیت‌های انسان‌زاد به خاک افزوده می‌شوند معمولاً از دسترسی زیستی بالایی برخوردار هستند [۴]. مهمترین فعالیت انسان‌زاد که عمده‌ترین منبع رهاسازی فلزات در محیط زیست است، فعالیت‌های صنعتی مانند معدنکاری و ذوب فلزات می‌باشد [۵]. معدنکاری از منابع بالقوه ورود فلزات به محیط به ویژه خاک و گیاهان است. بهره‌برداری از ذخایر معدنی و یا فرآوری کان‌سنگ‌ها معمولاً با تولید حجم زیادی از باطله‌ها و یا پسماند همراه است. این مواد بیشترین غلظت از انواع فلزات سنگین را دارند. مهمترین فلزات سنگین آلاینده محیط زیست بر حسب میزان سمیت جیوه، کادمیوم، سرب، کروم و روی می‌باشند. خاک‌های اطراف معادن سرب و روی حاوی غلظت بالایی از عناصر سنگین به ویژه سرب و روی هستند. این عناصر می‌توانند از طریق خاک به زنجیره غذایی وارد شوند و به سلامتی انسان آسیب وارد کنند؛ بنابراین آلودگی خاک مجاور مناطق معدنی به عناصر سمی یکی از مسایل مهم و نگران کننده زیست محیطی می‌باشد [۶]. بعد از تعطیلی معدن نیز، پسماندهای معدنی سبب ایجاد خطرات زیست محیطی مانند پراکندگی فلزات در هوا، شستشوی فلزات و آلودگی آب‌های زیرزمینی، رواناب پسمانده و اسیدی در مناطق معدنی می‌گردد [۷]. پژوهش‌های مختلفی در زمینه توزیع و دسترسی زیستی فلزات سنگین در معدن و خاک‌های اطراف آن در جهان انجام شده است که به بررسی میزان دسترسی زیستی فلزات سنگین در باطله‌های معدنی و خاک اطراف آن در آفریقا [۸]، توزیع و ارزیابی

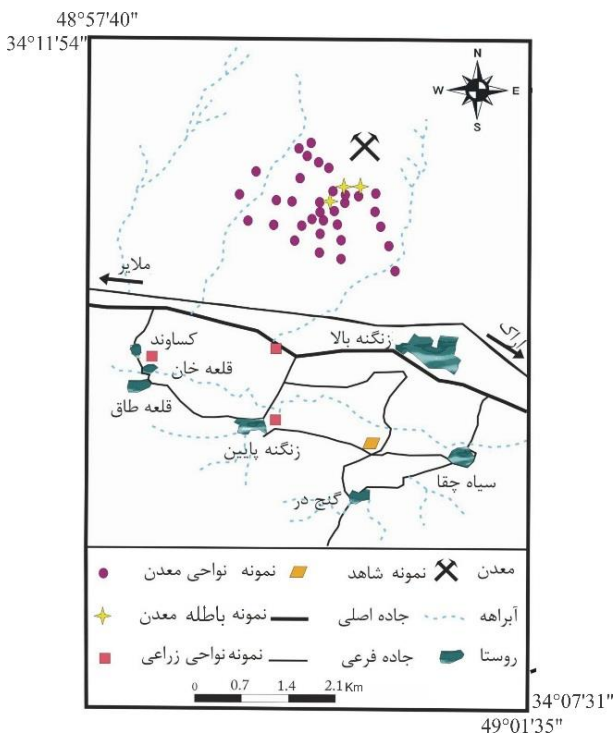
هماتیت و گوتیت) می‌باشد. ضخامت واحد معدنی به سمت شرق افزایش می‌یابد [۱۸].



شکل ۱: نقشه زمین‌شناسی محدوده معدن سرب و روی آهن‌گران (۱)، با اندکی تغییرات.

۲-۲- نمونه‌برداری و آماده‌سازی نمونه

در این پژوهش نقاطی را که احتمال می‌رفت بیشترین پتانسیل آلودگی را در بر داشته باشند برای نمونه‌برداری انتخاب گردید. نمونه‌برداری به صورت شعاعی نسبت به معدن و باطله معدنی صورت گرفت. مجموعاً ۴۰ نمونه خاک از عمق صفر تا ۳۰ سانتی‌متری برداشت شد. نمونه‌های برداشت شده شامل سه گروه هستند: ۱- خاک‌های معدنی که عمدتاً در مجاورت نواحی معدنی قرار دارند (نمونه: ۳۳)؛ ۲- باطله معدنی که حاصل فرآیندهای استخراج و فرآوری مواد معدنی می‌باشند (نمونه: ۳) و ۳- خاک‌های کشاورزی که تحت کشت محصولات زراعی هستند (نمونه: ۳). یک نمونه خاک شاهد نیز از نواحی دورتر از منطقه مورد مطالعه که احتمال می‌رود چندان تحت تأثیر فعالیت‌های معدنکاری قرار نگرفته است، برای مقایسه برداشت شد (شکل ۲). نمونه‌ها بعد از انتقال به آزمایشگاه، در ابتدا به مدت چند روز در دمای آزمایشگاه خشک شدند و بعد از جداسازی قطعات درشت خاک و نیز بقایای گیاهی، بخشی از آن جهت آزمایش‌های فیزیکی و شیمیایی مورد بررسی قرار گرفتند. در نهایت از روش تعیین همبستگی پیرسون برای بررسی نحوه ارتباط بین عناصر و خصوصیات فیزیکوشیمیایی خاک‌ها استفاده گردید.



شکل ۲: موقعیت نقاط نمونه‌برداری. برداشت شعاعی نسبت به موقعیت معدن در شکل مشخص شده است.

۳-۲- تعیین ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی خاک

نمونه‌ها پس از انتقال به آزمایشگاه، در معرض هوا خشک شده و ویژگی‌های فیزیکوشیمیایی آنها تعیین شد. دانه‌سنجی و تعیین بافت خاک به روش غربال و هیدرومتری [۱۹]؛ تعیین pH در عصاره ۱:۵ آب به خاک [۲۰]؛ تعیین درصد مواد آلی (LOI) به روش احتراق [۲۱]؛ و کلسیمتری به روش تیتراسیون [۲۲] انجام شد. در ادامه آزمایش، از بخش ریز دانه (کوچکتر از ۶۳ میکرون) که از نظر شیمیایی فعال‌ترین فاز خاک است [۲۳] برای آنالیز شیمیایی خاک مورد استفاده قرار گرفت.

۴-۲- آزمایش غلظت کل عناصر

در این روش مقدار مشخصی از نمونه (اندازه ذرات کمتر از ۶۳ میکرون) با استفاده از چهار اسید قوی (HClO_4 , HNO_3 , HF , HCl) [۲۴] تحت هضم کامل قرار گرفت، سپس غلظت عناصر اصلی و فرعی از محلول حاصله به وسیله دستگاه ICP-AES در آزمایشگاه شیمی ونکوور کانادا (ALS Chemex) اندازه‌گیری شد. در این پژوهش فقط عناصر سرب و روی مورد بررسی قرار گرفتند.

۵-۲- آزمایش استخراج تک مرحله‌ای

فلزات استخراج شده توسط استخراج تک مرحله‌ای معمولاً یک معیار سنجش برای دسترسی زیستی فلزات خاک محسوب می‌شوند [۲۵] که در آن با استفاده از حلال‌های مختلف تنها بخشی از خاک (جزء تبادل‌پذیر، انحلال‌پذیر یا دسترسی زیستی برای گیاه) تجزیه می‌شود [۲۶]. بهترین استخراج کننده برای عناصر به ویژه عنصر Zn استفاده از عصاره‌گیر HCl می‌باشد [۲۷]. عصاره‌گیر HCl یک روش ارزان و سریع برای ارزیابی آلاینده‌های غیرآلی در مناطق دارای آلودگی زیاد (ناهنجار) می‌باشد [۲۸]. در این پژوهش برای بررسی تحرک و میزان دسترسی زیستی فلزات سرب و روی در نمونه‌های مورد مطالعه از استخراج تک مرحله‌ای استفاده شد. در این روش، مخلوط خاک و اسید (اسیدکلریدریک ۰/۱ نرمال) با نسبت ۱ به ۲۵ به مدت ۲/۵ ساعت به طور کامل هم زده شد. بعد از انجام سانتریفوژ و عبور از کاغذ صافی، مقادیر فلزات سنگین مورد نظر، توسط دستگاه جذب اتمی (Shimadzu) مدل (AA-630) در دانشگاه بوعلی سینا همدان اندازه‌گیری گردید.

۶-۲- روش‌های ارزیابی آلودگی فلزات

۶-۲-۱- شاخص‌های فاکتور آلودگی^۵ (CF) و بار آلودگی^۶ (PLI)

ارزیابی آلودگی خاک توسط فلزات براساس غلظت کل فلز

محاسبه می‌شود. برای ارزیابی آلودگی خاک به فلزات سنگین و تعیین درجه آلاینده‌گی این فلزات در خاک روش‌های متعددی وجود دارد. شاخص‌های آلودگی (CF) و بار آلودگی (PLI) میزان غلظت فلزات سنگین در خاک نسبت به غلظت زمینه است و وضعیت آلودگی فلزات مورد بررسی را نشان می‌دهد. این شاخص از فرمول‌های زیر محاسبه می‌شود [۲۸]:

$$CF_m = CH_m / CH_b \quad (1)$$

$$PLI = (CF_1 \times CF_2 \times CF_3 \times \dots \times CF_n)^{1/n} \quad (2)$$

CF_m : فاکتور آلودگی؛

CH_m : غلظت فلز در خاک؛

CH_b : مقدار غلظت فلز در ماده مرجع یا زمینه؛

n: تعداد فلزات سنگین.

شاخص بار آلودگی و درجه آن در جدول ۱ نمایش داده شده است. اگر PLI نزدیک به یک باشد مقدار فلز به مقدار زمینه نزدیک بوده و اگر PLI بیشتر از یک باشد نشان از آلودگی خاک به فلزات مورد بررسی است [۲۹ و ۳۰]. با توجه به وجود فعالیت‌های زیاد کشاورزی و نبود داده‌های مربوط به زمینه ژئوشیمیایی عناصر بالقوه سمی در منطقه، از داده نمونه شاهد که در موقعیت دورتر از منطقه فعالیت معدنی قرار دارد، به عنوان مقدار زمینه عناصر در این پژوهش استفاده شد.

جدول ۱: مقادیر شدت آلودگی حاصل از فاکتور آلودگی [۳۲] و بار آلودگی [۲۹].

شاخص بار آلودگی	درجه آلودگی	کلاس	فاکتور آلودگی	شدت آلودگی
$PLI < 0.7$	پاک	۱	$CF < 1$	آلودگی کم
$0.7 < PLI \leq 1$	پاک (خطر محدود)	۲	$1 \leq CF < 3$	آلودگی متوسط
$1 < PLI \leq 2$	آلودگی کم	۳	$3 \leq CF < 6$	آلودگی قابل ملاحظه
$2 < PLI \leq 3$	آلودگی متوسط	۴	$6 \leq CF$	آلودگی بسیار زیاد
$PLI > 3$	آلودگی شدید	۵		

۶-۲-۲- نسبت فراهمی^۷ (AR) / کد ارزیابی خطر^۸ (RAC)

نسبت فراهمی یا قابل جذب (AR)، از فرمول ۳ مورد

آورده شده است. با توجه به شکل نمودار مشخص است که داده‌ها توزیع نرمالی ندارند. ماسه و گل پراکندگی بسیار زیادی را در نمونه‌های باطله معدنی نشان می‌دهند. بیشترین مقدار کربنات خاک‌های منطقه در خاک‌های مناطق کشاورزی و بیشترین پراکندگی در خاک‌های اطراف معدن اندازه‌گیری شده است. دامنه تغییرات کربنات کلسیم در نمونه‌ها ۱/۳۵-۲۴/۷۲ درصد است که با توجه به آهکی بودن میزبان کانسار سرب و روی، طبیعی می‌باشد. دامنه تغییرات و پراکندگی مقدار مواد آلی در مناطق نمونه برداری بسیار کم بوده و میانگین آن در باطله معدنی، نواحی اطراف معدن و زمین کشاورزی به ترتیب به ۴/۸ و ۵/۵۸ و ۶/۲۷ درصد می‌باشد. لازم به ذکر است که بافت بسیاری از نمونه‌ها در حد متوسط تا ریز دانه (سیلت ماسه‌ای) است و اسیدیته خاک در حد خنثی تا کمی قلیایی می‌باشد. از آنجایی که pH خاک در این مطالعه بالاتر از ۷ بوده (در محدوده بین ۷/۰۴ و ۷/۸۶)، بنابراین انتظار می‌رود تاثیر یکسانی بر مقدار دسترسی زیستی فلزات بگذارد [۳۱].

۳-۲- غلظت کل فلزات

مقدار غلظت کل عناصر سرب و روی در نمونه‌های اطراف معدن آهنگران به تفکیک در جدول ۳ نمایش داده شده است. مقدار میانگین این دو عنصر در نمونه‌های باطله‌های معدنی بسیار بالا است. میانگین این مقادیر برای سرب ۵۳۴۵ و برای روی ۳۴۸۹ mg/kg محاسبه شده است. میانگین غلظت دو عنصر در نمونه‌های اطراف منطقه معدنی به ترتیب ۱۸۰۹ برای سرب و ۲۵۲ mg/kg برای روی تعیین گردیده است. مقادیر این دو عنصر در زمین‌های کشاورزی که در نواحی دورتر از منطقه معدنی و معدنکاری قرار دارند به شدت کاهش می‌یابد. میزان میانگین سرب و روی به ترتیب ۸۷ و ۱۵۲ mg/kg در این نمونه از خاک می‌باشد. در تنها نمونه شاهد نیز مقدار سرب ۵۷ و روی ۱۰۰ mg/kg اندازه‌گیری شده است. غلظت عناصر در نمونه شاهد که به عنوان غلظت زمینه در نظر گرفته شده است، اختلاف زیادی را با مقدار میانگین جهانی خاک و پوسته زمین نشان می‌دهد. این اختلاف به دلیل عوامل کنترل کننده غلظت فلزات در طبیعت (عوامل زمین‌زاد) و گسترش فعالیت‌های انسانی است [۳۹]. نقشه توزیع عناصر سرب و روی در ناحیه مورد مطالعه در شکل ۴ نمایش داده شده است. دو محدوده حداکثری برای سرب و یک محدوده حداکثری برای روی قابل شناسایی است. بیشترین غلظت سرب در نزدیک باطله معدنی واقع شده است که به سمت اطراف معدن گسترش می‌یابد. روی دارای یک نقطه حداکثری بوده که در

محاسبه قرار می‌گیرد که درصد دسترسی زیستی فلز از مقدار غلظت کل فلز در خاک را نشان می‌دهد. بنابراین نسبت فراهمی به میزان غنی سازی خاک با فلزات، حساس بوده و وجود منابع آلودگی انسان‌زاد در منطقه تاثیر بسزایی در مقدار آن خواهد داشت [۳۱].

$$AR = \frac{C_{ia}}{C_{it}} \times 10^2 \quad (3)$$

C_{ia} : غلظت دسترسی زیستی فلز در نمونه آم؛
 C_{it} : غلظت کل فلز در نمونه آم می‌باشد.

کد ارزیابی خطر (RAC) برای ارزیابی تحرک فلزات و مقدار زیست‌فراهمی در رسوبات سطحی مورد استفاده قرار می‌گیرد. در این شاخص از ضریب تحرک^۹ برای ارزیابی خطر فلز سنگین استفاده می‌شود [۳۳ و ۳۴]. در این روش نیز مقدار دسترسی زیستی عنصر به غلظت کل آن عنصر در نمونه، بر حسب درصد محاسبه می‌گردد که این مقدار همان شاخص نسبت فراهمی (AR) فلز می‌باشد. بنابراین با استفاده از نسبت فراهمی می‌توان کد ارزیابی خطر را مورد بررسی قرار داد (جدول ۲). هر چه ضریب تحرک یا نسبت فراهمی بیشتر باشد، عنصر قابلیت بیشتری برای ورود به چرخه‌های زیستی و خطرات بالقوه برای محیط اطراف خود دارد [۳۰].

جدول ۲: کد ارزیابی خطر براساس مقادیر زیست‌فراهمی (ضریب تحرک) [۳۵ و ۳۶].

نسبت فراهمی (ضریب تحرک)	کد ارزیابی خطر (RAC)
< ۱	بدون خطر
۱-۱۰	خطر کم
۱۱-۳۰	خطر متوسط
۳۱-۵۰	خطر بالا
> ۵۰	خطر بسیار بالا

۳- نتایج و بحث

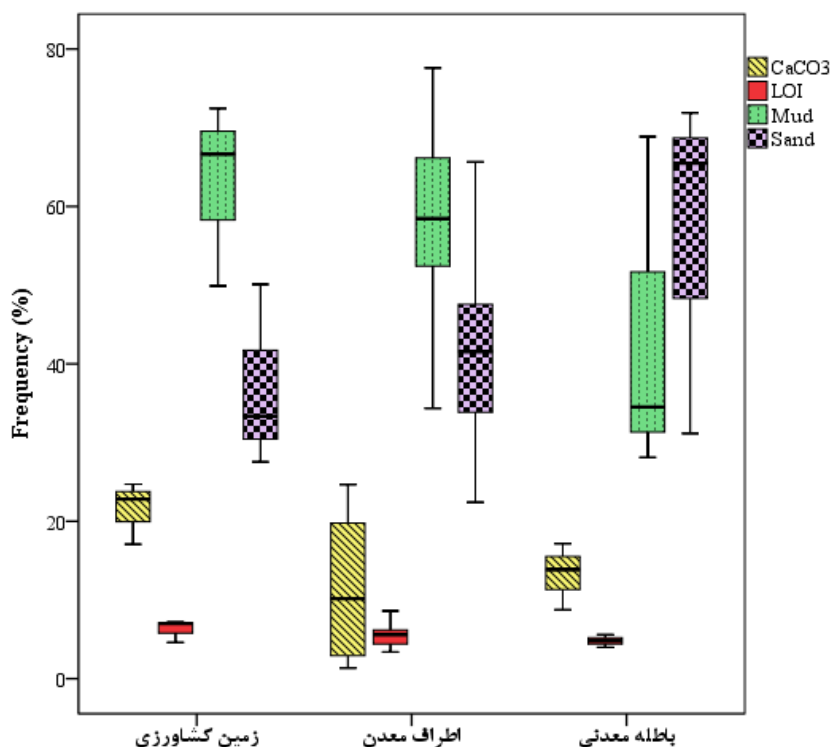
۳-۱- ویژگی‌های فیزیکوشیمیایی خاک

رفتار فلزات متأثر از ویژگی‌های فیزیکوشیمیایی خاک است. بافت خاک (مقدار رس)، pH، مواد آلی و کربنات مهمترین ویژگی‌های خاک هستند که بر دسترسی زیستی و جذب فلزات سنگین در خاک تأثیر می‌گذارند [۳۷]. رس، کربنات و مواد آلی باعث تثبیت فلزات سنگین در خاک‌های آلوده می‌شود و قابلیت دسترسی زیستی فلزات برای گیاهان و سایر موجودات زنده را می‌تواند کاهش دهند [۳۸].

نمودار جعبه‌ای ویژگی‌های فیزیکوشیمیایی در شکل ۳

کاهش یافته است بنابراین می توانند منشا یکسان و لیتولوژیکی را برای هر دو عنصر در نظر گرفت.

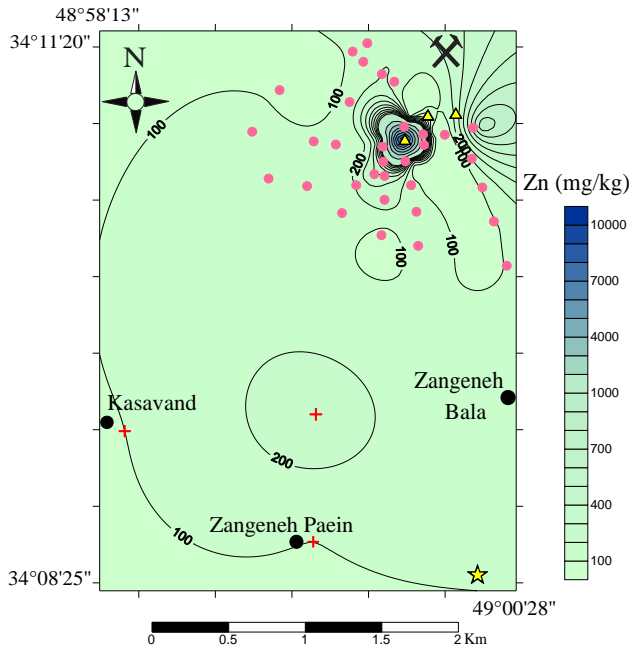
محدوده باطله معدنی واقع شده است. توزیع فضایی سرب و روی یک الگوی توزیع مشابهی را نشان می دهد که مقدار عناصر سرب و روی از محدوده اطراف معدن به سمت زمین کشاورزی



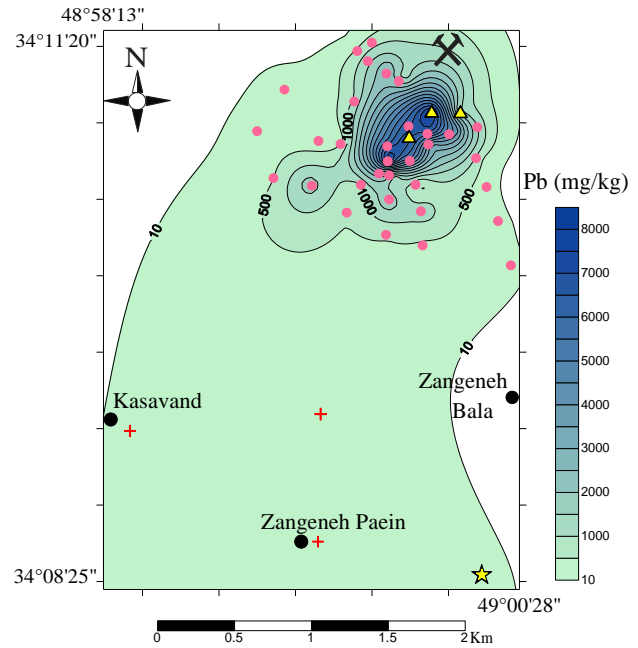
شکل ۳: نمودار جعبه‌ای خصوصیات فیزیکوشیمیایی نمونه‌های خاک محدوده معدن آهنگران.

جدول ۳: نتیجه آمار توصیفی غلظت عناصر (mg/kg) در نمونه‌های خاک منطقه (اطراف معدن (۳۳ نمونه)، باطله معدنی (۳ نمونه)، زمین کشاورزی (۳ نمونه)، یک نمونه شاهد)، مقدار میانگین در خاک‌های جهانی [۴۰]، حداکثر مقدار مجاز در خاک کشاورزی (MAC¹) [۴۰]

عنصر	آمار توصیفی	اطراف معدن	باطله معدنی	زمین کشاورزی	کل منطقه	شاهد	میانگین جهانی خاک	میانگین پوسته زمین	حداکثر مجاز در خاک کشاورزی
Pb	حداقل	۵۰	۱۴۸۵	۱۲	۱۲	۵۷	۲۷	۱۲	۳۰۰-۲۰
	حداکثر	۷۷۹۰	۷۸۳۰	۱۲۵	۷۸۳۰				
	میانه	۹۳۷	۶۷۲۰	۱۲۴	۸۸۶				
	میانگین	۱۸۰۹	۵۳۴۵	۸۷	۱۹۰۱				
	انحراف معیار	۲۲۱۳	۳۳۸۹	۶۵	۲۴۲۲				
Zn	حداقل	۶۰	۲۳۱	۸۴	۶۰	۱۰۰	۷۰	۷۰	۳۰۰-۱۰۰
	حداکثر	۹۰۳	۱۰۰۰۰<	۲۸۰	۱۰۰۰۰<				
	میانه	۱۷۴	۲۳۷	۹۳	۱۷۴				
	میانگین	۲۵۲	۳۴۸۹	۱۵۲	۴۸۴				
	انحراف معیار	۲۲۲	۵۶۳۸	۱۱۱	۱۵۵۷				



(ب)



(الف)

شکل ۴: نقشه پراکندگی غلظت کل در محدوده معدن آهنگران. الف) عنصر سرب، ب) عنصر روی.
 ✕: موقعیت معدن، ☆: نمونه شاهد، +: نمونه زمین کشاورزی، ●: منطقه اطراف معدن، ▲: باطله معدنی.

۳-۲- دسترسی زیستی

معدنکاری، فرآوری یا پریارسازی ماده معدنی و ذوب، یکی از مهمترین منابع آلودگی خاک هستند. آنچه که اهمیت دارد بخش یا درصدی از غلظت کل فلز است که تبادل پذیر بوده و به راحتی در دسترس گیاهان قرار می گیرد. دسترسی زیستی فلزات سنگین خاک بخشی از آن عنصر است که به طور بالقوه برای جذب توسط موجود زنده در دسترس است در نتیجه باعث بهبود در رشد و یا ایجاد اثرات سمی در موجودات می شود [۸].

نمودار جعبه‌ای غلظت دسترسی زیستی عناصر سرب و روی در شکل ۵ نمایش داده است. تغییرات داده‌ها در نمودار جعبه‌ای به خوبی نشان می‌دهد که بیشترین پراکندگی مربوط به عنصر روی در نمونه باطله معدنی و سرب در نمونه اطراف معدن است. عناصر توزیع نرمالی نداشته و این موضوع در مورد عنصر روی بسیار زیاد می‌باشد.

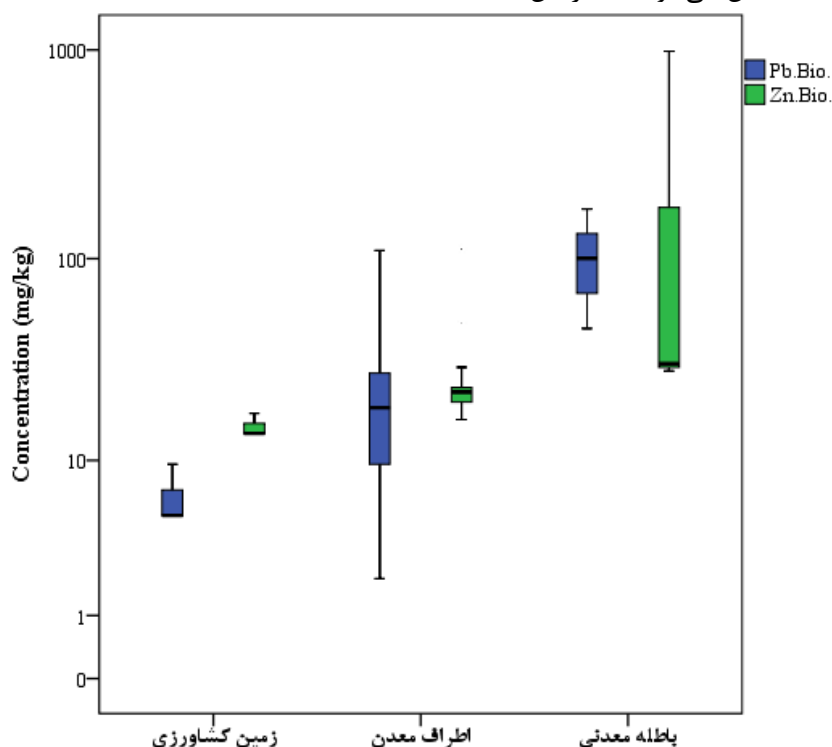
بیشترین غلظت کل روی 10000 mg/kg (نمونه باطله معدنی) و کمترین آن 60 mg/kg (نمونه اطراف معدن) است. دامنه میزان روی دسترسی زیستی نمونه‌ها بین 987 mg/kg - 11 mg/kg می‌باشد. بیشترین غلظت زیست‌فراهمی Zn در نمونه‌های متعلق به باطله معدنی مشاهده شده است. مقدار دسترسی زیستی عنصر روی در مناطق دورتر از منطقه معدنی (زمین‌های کشاورزی و نمونه شاهد) بسیار کاهش یافته که ناشی از کاهش

غلظت کل در این نمونه‌ها است. به طور میانگین حدود 13% از عنصر روی قابلیت زیست دسترسی داشته و در واقع نشان دهنده بالا بودن دسترسی زیستی این عنصر است (شکل ۶ الف). معمولاً عنصر روی به شکل‌های مختلف می‌تواند جذب مواد موجود در خاک شود [۴۱] که از این میان کربنات کلسیم موجود در خاک به عنوان یک جاذب قوی برای عنصر روی عمل می‌کند [۴۲]. همچنین روی می‌تواند در سطح اکسیدها و روی سطح کانی‌های رسی (از قبیل ایلیت و کائولینیت) نیز جذب شود. استفاده از تیمار اسیدکلریدریک به راحتی می‌تواند عنصر روی را از کربنات کلسیم جدا کند به همین علت این عنصر مقادیر دسترسی زیستی نسبتاً بالایی را در منطقه نشان می‌دهد.

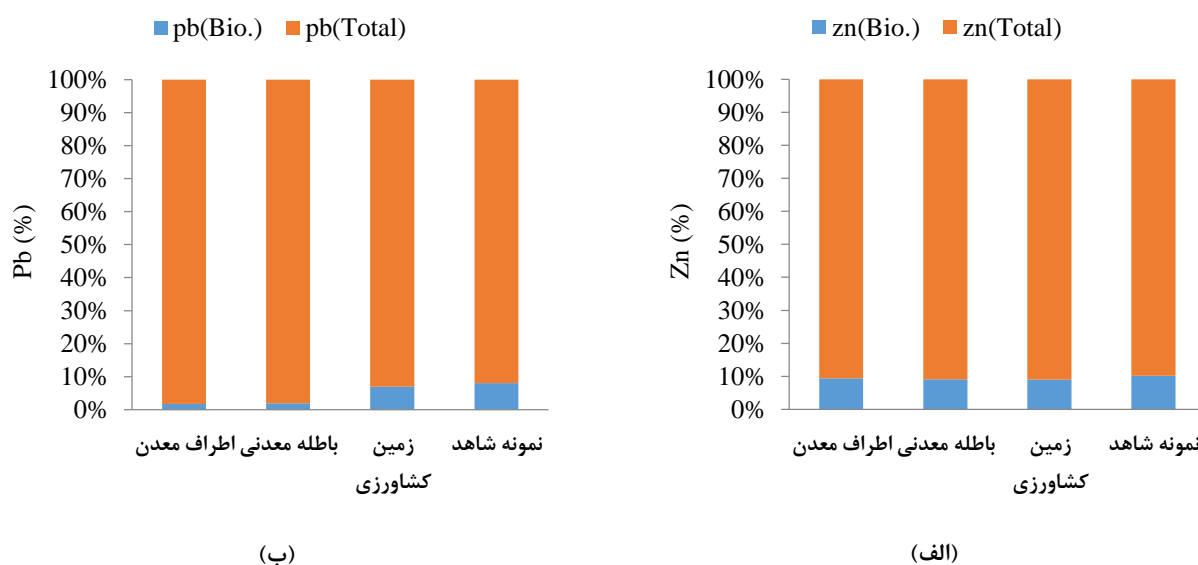
حداقل و حداکثر غلظت کل سرب در نمونه‌ها به ترتیب برابر ۱۲ (نمونه زمین کشاورزی) و 7830 mg/kg (نمونه باطله معدنی) است. دامنه میزان سرب زیست‌فراهمی نمونه‌ها بین $1-223 \text{ mg/kg}$ است. بیشترین مقدار غلظت زیست‌فراهمی برای سرب نمونه اطراف معدن ثبت شده اما در مجموع میانگین این مقدار در باطله‌های معدنی بسیار زیاد (107 mg/kg) است. کمترین این مقدار در خاک‌های کشاورزی و نمونه شاهد دیده شده است. به طور متوسط حدود 8% از سرب اندازه‌گیری شده در نمونه‌ها می‌تواند در دسترس موجودات قرار گیرد (شکل ۶ ب). طبق بررسی‌های سینگر و هانسون، احتمال

کل، میزان غلظت زیست‌فراهمی آن عنصر را در خاک افزایش داده است. ضمناً نسبت غلظت زیست‌فراهمی از غلظت کل فلز، برای عنصر روی بیشتر از سرب می باشد. شایان ذکر است خاک‌هایی که تحت تاثیر فعالیت‌های انسان‌زاد یا رسوب اتمسفری قرار نگرفته‌اند، میزان رس، مواد آلی، غلظت کل فلز و pH خاک از جمله عوامل اصلی کنترل کننده مقدار زیست‌فراهمی فلز می‌باشند [۳۱].

خطر سرب، پس از ورود به خاک به خاطر تشکیل ترکیبات نسبتاً نامحلولی مثل $PbCO_3$ و $Pb(PO_4)_2$ و تا حد کمتری $PbSO_4$ کاهش می‌یابد و تا زمانی که به صورت ترکیبات یونی درنیامده است مشکل زیست محیطی نخواهد داشت [۴۳]. از آن جایی که سرب به راحتی جذب کلویدهای خاک می‌شود بنابراین تحرک آن اغلب پایین می‌آید [۴۴]. این عوامل می‌توانند دلیل پایین بودن نسبی مقدار زیست‌فراهمی سرب باشد. با توجه به شکل ۶ مشخص می‌شود که افزایش غلظت



شکل ۵: نمودار جعبه‌ای غلظت زیست‌فراهمی عناصر (mg/kg) در نمونه‌های خاک منطقه.



شکل ۶: نمودار میله‌ای نسبت درصد میانگین غلظت دسترسی زیستی به غلظت کل. الف) فلز روی، ب) فلز سرب در منطقه مورد مطالعه.

۳-۴- آلودگی و ارزیابی خطر محیطی

باطله‌های معدنی اغلب دارای غلظت بالایی از عناصر بالقوه سمی هستند که بعد از ده‌ها و صدها سال پس از توقف معدنکاری، این عناصر در اثر فرسایش بادی و آبی از محل تجمع به محیط‌های مجاور وارد می‌شوند [۳۵]. بنابراین با توجه به غلظت‌های به دست آمده برای فلزات سرب و روی در مناطق مجاور معدن آهنگران، بررسی شاخص‌های زیست محیطی به منظور تعیین میزان آلودگی ضروری به نظر می‌رسد.

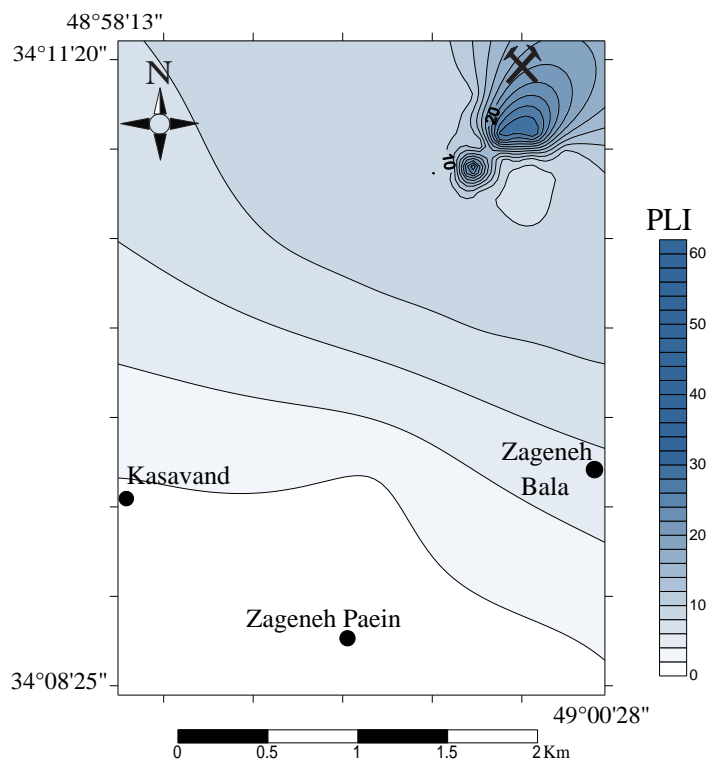
۳-۴-۱- شاخص‌های فاکتور آلودگی (CF) و بار آلودگی (PLI)

ارزیابی آلودگی خاک توسط فلزات براساس غلظت کل فلز مورد محاسبه قرار گرفت (جدول ۴). نتایج حاصل از محاسبه فاکتور آلودگی برای Zn نشان داد که نمونه‌های اطراف معدن و زمین‌های کشاورزی دارای آلودگی متوسط و نمونه‌های باطله

معدنی دارای درجه آلودگی بسیار زیاد می‌باشند. همچنین این نتایج برای عنصر سرب مبین آلودگی بسیار زیاد در مناطق اطراف معدن و باطله‌های معدنی بوده اما برای زمین‌های کشاورزی به آلودگی متوسط منتهی می‌شود. همچنین شاخص بار آلودگی برای مناطق اطراف معدن و باطله‌های معدنی آلودگی شدید و برای زمین‌های کشاورزی درجه آلودگی کم را نشان می‌دهد. بنابراین خاک منطقه نسبت به این دو فلز دارای آلودگی متوسط تا بسیار شدید بوده که ناشی از وجود معدن و فعالیت معدنکاری در منطقه می‌باشد. براساس نقشه پراکندگی میزان بار آلودگی در منطقه مورد مطالعه که در شکل ۷ نشان داده شده است، بیشترین آلودگی در اطراف معدن می‌باشد. کاهش شدت آلودگی از سمت معدن به سمت زمین‌های کشاورزی که در نواحی دورتری نسبت به معدن واقع شده‌اند، نقش معدن را در پراکندگی عناصر سرب و روی مشخص می‌سازد.

جدول ۴: ارزیابی فاکتور آلودگی و بار آلودگی خاک براساس غلظت کل فلز در منطقه مورد مطالعه.

درجه آلودگی	PLI	فاکتور آلودگی (CF)				منطقه
		Pb		Zn		
آلودگی شدید	۸/۹۵	آلودگی بسیار زیاد	۳۱/۷۳	آلودگی متوسط	۲/۵۲	اطراف معدن
آلودگی شدید	۵۷/۲	آلودگی بسیار زیاد	۹۳/۷۷	آلودگی بسیار زیاد	۳۴/۸۹	باطله معدنی
آلودگی کم	۱/۵۲	آلودگی متوسط	۱/۵۳	آلودگی متوسط	۱/۵۲	زمین کشاورزی



شکل ۷: نقشه پراکندگی بار آلودگی (PLI) در محدوده معدن آهنگران. (●: موقعیت معدن، ●: شهر).

۳-۴-۲- کد ارزیابی خطر (RAC)

با توجه به شکل ۸، فلز سرب در زمین کشاورزی و فلز روی در بقیه مناطق دارای بیشترین میانگین نسبت فراهمی (AR) یا ضریب تحرک هستند. با توجه به نتایج میانگین نسبت فراهمی (AR) نمونه‌ها در هر منطقه، روند تحرک و نسبت فراهمی عناصر سرب و روی در چهار منطقه به صورت جدول ۵ تغییر می‌کند. براساس کد ارزیابی خطر، فلز روی در تمام مناطق مورد مطالعه در گروه خطر متوسط می‌باشد. همچنین مقادیر کد ارزیابی خطر برای فلز سرب نشان‌دهنده خطر کم این عنصر می‌باشد. کد ارزیابی خطر برای نمونه‌های زمین کشاورزی (مقدار ۲۹/۱۹٪) بیانگر خطر متوسط برای عنصر سرب است. بنابراین براساس کدهای ارزیابی خطر، عناصر روی و سرب در نمونه زمین کشاورزی دارای بیشترین خطر انتقال و تحرک در محیط خاک هستند. با توجه به مقدار نسبتاً کمتر غلظت عناصر مورد مطالعه در این نمونه از خاک‌ها، کد RAC عناصر بالا است. به نظر می‌رسد مقادیر

بالای مقدار کربنات کلسیم (۲۱/۵۴٪) و مواد آلی (۶/۲۷٪) در خاک‌های منطقه کشاورزی، در جذب و تثبیت سرب و روی ناشی از معدن و معدنکاری نقش اصلی را داشته که در اثر تیمار اسید کلریدریک آزاد شده‌اند. بنابراین براساس نتایج به دست آمده، احتمال جذب این عناصر توسط گیاهان کشت شده و ارگانسیم‌ها در این منطقه بسیار زیاد خواهد بود. همچنین می‌توان بیان نمود که عناصر سرب و روی اندازه‌گیری شده در نواحی نزدیک به معدن اغلب به شکل کانی‌های گالن و اسفالریت در محیط و خاک پراکنده شده‌اند و همین امر سبب پایین بودن دسترسی زیستی آنها شده است. در خاک‌های کشاورزی به نظر می‌رسد این عناصر بیشتر به صورت یونی و ترکیبات جدید دیگر وجود دارند که میزان قابل دسترس این فلزات را در این خاک‌ها افزایش داده است. فاصله بیشتر از معدن و نیز فعالیت‌های کشاورزی در این مورد موثر بوده‌اند.



شکل ۸: نسبت فراهمی (AR) فلز سرب و روی در چهار منطقه مورد مطالعه؛

فلز سرب در زمین‌های کشاورزی و روی در سایر مناطق بیشترین مقادیر نسبت فراهمی را دارد.

جدول ۵: میانگین نسبت فراهمی (AR) و کد ارزیابی (RAC) خطر برای چهار منطقه مورد بررسی.

منطقه	AR Zn %	AR Pb %	روند تغییر عنصر	RAC (Zn)	RAC (Pb)
اطراف معدن	۱۳/۵۱	۶/۶۶	Zn>Pb	خطر متوسط	خطر کم
باطله معدنی	۱۱/۷۴	۲/۳۲	Zn>Pb	خطر متوسط	خطر کم
زمین کشاورزی	۱۲/۴۸	۲۹/۱۹	Pb>Zn	خطر متوسط	خطر متوسط
نمونه شاهد	۱۱/۳۴	۸/۷۷	Zn>Pb	خطر متوسط	خطر کم

همبستگی بین نسبت فراهمی (قابل جذب) با ویژگی‌های فیزیکوشیمیایی خاک نشان می‌دهد که این ویژگی‌ها قابلیت

ضریب همبستگی پیرسون روش مناسبی برای بررسی ارتباط بین متغیرها می‌باشد. با توجه به جدول ۶، عدم

کنترل غلظت فلزات در خاک را نداشته و منابع آلودگی انسان‌زاد قوی، غنی شدن خاک به دلیل فعالیت‌های انسانی و نیز پراکندگی فلزات سنگین به صورت کانی موجب تغییرات زیاد دسترسی زیستی فلز روی و سرب در منطقه شده است.

جدول ۶: ضریب همبستگی پیرسون برای نسبت فراهمی و ویژگی‌های فیزیکی‌شیمیایی خاک.

	CaCO ₃	LOI	Clay	pH	AR (Zn)	AR (Pb)
CaCO ₃	۱					
LOI	۰/۲۴۷	۱				
Clay	۰/۰۹۷	۰/۵۱۰	۱			
pH	۰/۰۱۹	-۰/۰۴۵	۰/۰۰۲	۱		
AR (Zn)	-۰/۲۵۹	-۰/۰۳۳	۰/۱۷۹	۰/۲۳۷	۱	
AR (Pb)	-۰/۱۰۷	-۰/۱۹۰	۰/۱۷۹	۰/۱۰۳	۰/۲۷۹	۱

۴- نتیجه گیری

که حداکثر مقدار دسترسی زیستی عنصر سرب و روی به ترتیب ۲۲۳ و ۹۸۷ mg/kg در محدوده معدنی بوده و با دور شدن از منطقه معدنی و در نمونه‌های زمین کشاورزی به شدت کاهش و به ۱۰ و ۱۴ mg/kg رسیده است. مقدار غلظت کل عناصر سرب و روی در نمونه‌های زمین کشاورزی در محدوده مجاز قرار دارد و وضعیت بار آلودگی (PLI) آنها درجه آلودگی کم را نشان می‌دهد ولی کد ارزیابی خطر (RAC) برای هر دو عنصر در زمین کشاورزی در گروه خطر متوسط قرار گرفته است که این موضوع برای ارزیابی میزان آلودگی محصولات کشاورزی منطقه به عناصر سمی بسیار حائز اهمیت می‌باشد.

با توجه به فعالیت معدنکاری و تولید حجم زیاد از مواد باطله در محدوده معدن آهنگران و نیز به دلیل مجاورت زمین‌های کشاورزی با معدن و توده‌های باطله معدنی، خاک‌های منطقه مستعد آلودگی به عناصر بالقوه سمی هستند بنابراین برنامه‌ای برای جلوگیری از انتقال آلودگی بیشتر به زمین‌های اطراف، حفظ اکوسیستم و سلامت سیستم غذایی انسان و موجودات منطقه و نیز پاکسازی خاک‌های آلوده ضروری به نظر می‌رسد.

تشکر و قدردانی

نگارندگان از دانشگاه بوعلی سینا به خاطر حمایت‌های مالی و در اختیار گذاشتن امکانات لازم برای انجام این پژوهش کمال تشکر را دارند. همچنین از داوران محترمی که با ارائه نظرات ارزشمند خود سبب افزایش سطح کیفی این مقاله شدند، قدردانی می‌گردد.

پی نوشت‌ها

¹ Bioavailability

² Anthropogenic

³ Pedogenic or Geogenic

⁴ Available

نتایج این پژوهش نشان داد که بیشترین غلظت فلزات سنگین در نزدیک معدن سرب و روی آهنگران مشاهده شده و با افزایش فاصله از معدن، میزان غلظت این فلزات کاهش می‌یابد. بنابراین منشا لیتوژنیک برای این فلزات در نظر گرفته می‌شود. البته فرآیندهای معدنکاری و انباشت باطله معدنی در نزدیکی خود معدن نیز نقش مضاعفی در پراکندگی و تشدید آلودگی داشته است. بررسی غلظت کل عناصر مورد مطالعه در خاک‌های منطقه معدن آهنگران نشان می‌دهد که مقدار آنها در نمونه‌های اطراف معدن و باطله معدنی بیشتر از نمونه‌های زمین‌های کشاورزی است؛ به طوری که مقدار سرب و روی به ترتیب از ۵۳۴۵ و ۳۴۸۹ mg/kg در نمونه‌های اطراف معدن به ۸۷ و ۱۵۲ mg/kg در نمونه‌های زمین‌های کشاورزی می‌رسد. به طور کلی غلظت عناصر در نمونه‌ها با میزان فعالیت انسانی رابطه مستقیم داشته و با افزایش فعالیت انسانی میزان غلظت عناصر از میزان طبیعی آن فراتر رفته است. با توجه به نتایج حاصل از آنالیز غلظت کل عناصر و عوامل فیزیکی‌شیمیایی به نظر می‌رسد عناصر سرب و روی به دلیل فعالیت معدنی و بیشتر به صورت کانی (فاز باقی‌مانده) در خاک‌های اطراف معدن پراکنده شده باشند به همین دلیل ارتباط آنها با پارامترهای فیزیکی‌شیمیایی خاک ضعیف می‌باشد. ضمناً می‌توان چنین استنباط کرد که در میزان جذب فلزات سنگین مورد مطالعه عوامل فیزیکی‌شیمیایی خاک دخیل نبوده و عدم همبستگی بین نسبت دسترسی زیستی فلزات (AR) با رس و مواد آلی نشان می‌دهد که توزیع غلظت دسترسی زیستی آنها در خاک‌های منطقه عمدتاً نتیجه غنی شدن خاک به دلیل فعالیت‌های انسانی با منشأ باطله حاصل از سیستم فرآوری معدنی باشد. هرچه غلظت کل فلزات افزایش یابد دسترسی زیستی آنها نیز افزایش پیدا کرده است؛ به گونه‌ای

زیستی و انسانی در خاک‌های سطحی معدن باما و روستای مجاور آن به روش استخراج تک مرحله‌ای». مجله مهندسی عمران مدرس، دوره ۱۸، شماره ۶، ص ۱۵-۲۶.

11. Rafiei, B., Bakhtiari Nejad, M., Hashemi, M., Khodaei, A.S.; 2010a; "Distribution of Heavy Metals around the Dashkasan Au Mine". *Int. J. Environ, Res.*, 4(4):647-654.
12. Yousefi, S., Doulati Ardejani, F., Ziiai, M., Abedi, A., Esmaeil Zadeh, E.; 2015; "Investigating the origin and geochemical behaviour of toxic elements within the waste dumps using statistical analyses: a case study at waste dumps of Sarcheshmeh copper mine, SE of Iran". *Environ Earth Sci* 73, 1555-1572.
13. Yousefi, S., Doulati Ardejani, F., Ziiai, M., Esmaeil Zadeh, E., Abedi, A.; 2013; "Identification of the Origin and Behaviour of Arsenic in Mine Waste Dumps Using Correlation Analysis: A Case Study Sarcheshmeh Copper Mine". *Int. J. Min. & Geo-Eng*, 47(2): 139-149.
14. Jodeiri Shokri, B., Dehghani, H., Shamsi, R., Doulati Ardejani, F.; 2020; "Prediction of Acid Mine Drainage Generation Potential of A Copper Mine Tailings Using Gene Expression Programming-A Case Study". *Journal of Mining and Environment*, 11(4): 1127-1140.
15. Doulati Ardejani, F., Rooki, R., Jodieri Shokri, B., Eslam Kish, T., Aryafar, A., Tourani, P.; 2013; "Prediction of Rare Earth Elements in Neutral Alkaline Mine Drainage from Razi Coal Mine, Golestan Province, Northeast Iran, Using General Regression Neural Network. *Journal of Environmental Engineering*, 139(6): 896 - 907.
16. Mehrabi, B., Mehrabani, Sh., Rafiei, B., Yaghoubi, B.; 2015; "Assessment of metal contamination in groundwater and soils in the Ahangaran mining district, west of Iran". *Environ, Monit, Assess.*, 187:727.
17. Rafiei, B., Khodaei, A.S., Khodabakhsh, S., Hashemi, M., Bakhtiari Nejad, M.; 2010b; "Contamination Assessment of Lead, Zinc, Copper Cadmium, Arsenic and Antimony in Ahangaran Mine Soils, Malayer, West of Iran". *Soil Contamination*, 19:571-586.
۱۸. جعفریان، م. ب؛ زمانی پدرام، م؛ ۱۳۸۴: «نقشه چهارگوش یکصد هزار ملایر». سازمان زمین شناسی و اکتشافات معدنی کشور.
19. Lewis, D.W., McConchie, D.; 1994; "Analytical sedimentology". Chapman and Hall, 197pp.
20. Segura, R., Arancibia, V., Zuniga, M.C., Pasten, P.; 2006; "Distribution of copper, zinc, lead and cadmium concentration in stream sediments from

- ⁵ Contamination factor
- ⁶ Pollution Load Index
- ⁷ Availability Ratios
- ⁸ Risk Assessment Code
- ⁹ Mobility factor
- ¹⁰ Maximum allowable concentrations

منابع

1. Abrahams, P.W.; 2002; "Soils: their implication to human health". *The Science of the Total Environment*, 291: 1-32.
2. Morillo, J., Usero, J., Gracia, I.; 2002; "Partitioning of metals in sediments from the Odiel River (Spain)". *Environ, Inter.*, 28: 263-271.
3. Reeve, R.N.; 2002; "Introduction to environmental analysis". John Wiley & Sons., Vol.5:301.
4. Bolan, S.N., Adriano, D.C., Naidu, R.; 2003; "Role of Phosphorus in (Im) mobilization and Bioavailability of Heavy Metals in the Soil-Plant System". *Rev Environ Contam Toxicol*, 177:1-44.
5. Kiran, Y.K., Barkat, A., Xiao-qiang, C., Ying, F., Feng-shan, P., Lin, T., Xiao-e, Y.; 2017; "Cow manure and cow manure-derived biochar application as a soil amendment for reducing cadmium availability and accumulation by Brassica chinensis L. in acidic red soil". *Journal of Integrative Agriculture*, 16(3):725-734.
6. Wang, L., Li, Y., Wang, H., Cui, X., Wang, X., Lu, A., Wang, X., Wang, Ch., Gan, D.; 2017; "Weathering behavior and metal mobility of tailings under an extremely arid climate at Jinchuan Cu-Ni sulfide deposit, Western China". *Journal of Geochemical Exploration*, 173(1): 1-12.
7. Gabarrón, M., Faz, A., Martínez-Martínez, S., Acosta, J.A.; 2018; "Change in metals and arsenic distribution in soil and their bioavailability beside old tailing ponds". *Journal of Environmental Management*, 212: 292-300.
8. Kanninga, B.K., Chishala, B.H., Maseka, K.K., Sakala, G.M., Lark, M.R., Tye, A., Watts, M.J.; 2019; "Review: mine tailings in an African tropical environment-mechanisms for the bioavailability of heavy metals in soils". *Environ Geochem Health*.
9. Cheng, X., Danek, T., Drozdova, J., Huang, Q., Qi, W., Zou, L., Yang, S., Zhao, X., Xiang, Y.; 2018; "Soil heavy metal pollution and risk assessment associated with the Zn-Pb mining region in Yunnan, Southwest China". *Environ Monit Assess*, 190: 194.

۱۰. ابوییان جهرمی، م؛ جمشیدی زنجانی، ا؛ خدادادی دربان، ا؛ شفیع زاده مقدم، ح؛ ۱۳۹۷: «ارزیابی دسترسی

- aquatic pollution control. A sedimentological approach". *Water research*, 14(8): 975-1001.
33. Darvish Bastami, K., Neyestani, M.R., Molamohyedin, N., Shafeian, E., Haghparast, S., Shirzadi, I.A., Baniamam, M.; 2018; "Bioavailability, mobility, and origination of metals in sediments from Anzali Wetland, Caspian Sea". *Marine Pollution Bulletin*, 136: 22- 32.
 34. Yang, J., Cao, L., Wang, J., Liu, C., Huang, C., Cai, W., Fang, H., Peng, X.; 2014; "Speciation of metals and assessment of contamination in surface sediments from Daya Bay, South China Sea". *Sustainability* 6, 9096-9113.
 35. Favas, P.J.C., Pratas, J., Gomez, M.E.P., Cala, V.; 2011; "Selective chemical extraction of heavy metals in tailings and soils contaminated by mining activity". *Journal of Geochemical Exploration*, 111(3): 160-171.
 36. Rodriguez, L., Ruiz, E., Alonso-Azcarate, J., Rincon, J.; 2009; "Heavy metal distribution and chemical speciation in tailings and soils around a Pb-Zn mine in Spain". *J Environ Manag.*, 90(2):1106-1116.
 37. Achiba, W.b., Gabteni, N., Lakhdar, A., Laing, G.D., Verloo, M., Jedidi, N., Gallali, T.; 2009; "Effects of 5-year application of municipal solid waste compost on the distribution and mobility of heavy metals in a Tunisian calcareous soil". *Agriculture, Ecosystems, Environ*, 130: 156-163.
 38. Agrawal, J., Sherameti, I., Varma, A.; 2012; "Detoxification of Heavy Metals". *State of Art*, PP: 1-34.
 39. Bi X., Feng X., Yang Y., Qiu G., Li G., Li F., Liu T., Fu Z., Jin Z.; 2006; "Environmental contamination of heavy metals from zinc smelting areas in Hezhang County, western Guizhou, China". *Environment International*, 32:883-890.
 40. Kabata-Pendias, A.; 2011; "Trace Elements in Soils and Plants". *Chemical Rubber Company Press, BocaRaton, Florida*, 413 pp.
 41. Kabata-pendias, A., Pendias, H.; 2000; "Trace elements in soils and plants". *CRC Press, Boca Raton*, 287p.
 42. Ramos, L., M. Hernandez, M. J., Gonzalez.; 1994; "Sequential of copper, lead, cadmium and zinc in soils, from or near Donadona National Park". *J. Environ, Qual.*, 23: 50-57.
 43. Singer, M.J., Hannson, L.; 1969; "Lead accumulation in soils near highways in the twin cities metropolitan area". *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 33, 125-153.
 44. Wu, L.H., Luo, Y.M., Xing, X.R., Christie, P.; 2004; "EDTA-enhanced phytoremediation of heavy metal contaminated soil with India mustard and associated potential leaching risk". *Agric. Ecosystem Environ*, 102, 307-318.
 21. Nelson, D. and Sommers, L.; 1996; "Total carbon, inorganic carbon and organic matter". In: Sparks, D.L. (Ed.): *Method of Soil Analysis. Part 3. chemical methods*, SSSA book series No. 5. SSSA, Madison, WI, 961-1010.
 22. Sims, J.T.; 1996; "Lime requirement methods of soil analysis, Parts: Chemical methods". *Madison, Wisconsin, USA*, 491pp.
 23. Farkas, A., Erratico, C., Vigano, L.; 2007; "Assessment of the environmental significance of heavy metal pollution in surficial sediments of the River Po". *Chemosphere*, 68(4):761-768.
 24. Jeffery, P.G., Hutchinson, P.; 1983; "Chemical Methods of Rock Analysis". *Pergamon, Oxford*, 379 pp.
 25. Anjos, C., Magalhães, M.C.F., Abreu, M.M.; 2012; "Metal (Al, Mn, Pb and Zn) soils extractable reagents for available fraction assessment: comparison using plants, and dry and moist soils from the Bracal abandoned lead mine area, Portugal". *J. Geochem., Explor*, 113, 45-55.
 26. Krishnamurt, G. S. R., Naidu R.; 2007; "Chemical speciation and bioavailability of trace metals". In: *Biophysico-chemical processes of heavy metals and metalloids in soil environments*, John Wiley & Sons, Vol.1:419- 467.
 27. Xu, D., Zhou, P., Zhan, J., Gao, Y., Dou, C., Sun, Q.; 2013; "Assessment of trace metal bioavailability in garden soils and health risks via consumption of vegetables in the vicinity of Tongling mining area, China". *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 90: 103-111.
 28. Peijnenburg, W.J.G.M., Zablotskaja, M., Vijver, M.G.; 2007; "Monitoring metals in terrestrial environments within a bioavailability framework and a focus on soil extraction". *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 67: 163-179.
 29. Liu M, Li Y, Zhang W, Wang Y.; 2013; "Assessment and Spatial distribution of zinc pollution in agricultural soils of Chaoyang, China". *Procedia Environ Sci.*, 18: 283-9.
 30. Mondal, P., Reicheit-Brushett, A.J., Jonathan, M.P., Sujitha, S.B., Sarkar, S.K.; 2017; "Pollution evaluation of total and acid-leachable trace elements in surface sediments of Hooghly River Estuary and Sundarban Mangrove Wetland (India)". *Environmental Science and Pollution Research*.
 31. Massas, I., Ehalotis, C., Kalivas, D., Panagopoulou, G.; 2010; "Concentrations and Availability Indicators of Soil Heavy Metals; the Case of Children's Playgrounds in the City of Athens (Greece)". *Water Air Soil Pollut*, 212: 51-63.
 32. Hakanson, L.; 1980; "An ecological risk index for the Mapocho River in Santiago, Chile". *J. Geochem, Explor*, 91:71-80.