

زیست‌دسترس‌پذیری و غلظت فلزات سنگین در خاک‌ها و گیاهان اطراف سد باطله معدن ایرانکوه

مهسا رخبر*، افشین قشلاقی، گیتی فرقانی؛
دانشگاه صنعتی شاهرود، دانشکده علوم زمین
تاریخ: دریافت ۹۵/۰۳/۱۲ پذیرش ۹۵/۰۶/۰۶

چکیده

معدن‌کاری از منابع بالقوه ورود فلزات به داخل محیط به‌ویژه خاک و گیاهان است. در این پژوهش غلظت و دسترس‌پذیری فلزات سنگین در خاک‌ها و گیاهان اطراف سدهای باطله معدن ایرانکوه به‌عنوان بزرگ‌ترین معدن سرب و روی کشور بررسی شده است. برای این منظور ۳۱ نمونه خاک از زمین‌های گلخانه‌ای اطراف سد باطله فرآوری معدن برداشت شد و غلظت فلزات سنگین، محتوای دسترس‌پذیر آن‌ها به‌همراه برخی خواص فیزیکوشیمیایی خاک اندازه‌گیری شد. نتایج نشان‌دهنده غلظت بالای فلزات Pb ، Zn و Cd در نمونه‌های خاک (میانگین به ترتیب ۹۵۵، ۲۶۱ و ۲/۱۷ میلی‌گرم بر کیلوگرم) است و با نزدیک شدن به سد باطله بر درجه آلودگی هر سه فلز افزوده می‌شود. همچنین این سه فلز با سایر فلزات هم‌بستگی وضعیفی داشته و از بین خواص خاک نیز با درصد رس هم‌بستگی معناداری نشان می‌دهند. برای استخراج فلزات از ۱۷ نمونه خاک منطقه از محلول $DTPA$ استفاده شد. بر اساس نتایج به‌دست آمده از این روش، سهم غلظت دسترس‌پذیر از غلظت کل برای فلز Cd از دو فلز دیگر بیشتر است (۶۰٪ برای کادمیم، ۲۰٪ برای روی و ۱۰٪ برای سرب) و با توجه به ماهیت قلیایی نمونه‌های خاک بخش دسترس‌پذیر برای هر سه فلز درصد کمی از غلظت کل آن‌ها را شامل می‌شود. تعیین غلظت کل فلزات در سبزیجات کشت شده در خاک‌های گلخانه‌ای (گیاه ریحان-*Ocimum basilicum*) نیز نشان داد که غلظت هر سه فلز بررسی شده بسیار بیش‌تر از غلظت مجاز آن در گیاهان غیرآلوده است و هم‌بستگی منفی و معناداری بین غلظت فلزات در ریشه و میزان زیست‌دسترس‌پذیر آن‌ها در خاک دیده می‌شود. که با توجه به نتایج، مصرف این سبزیجات می‌تواند با ایجاد خطر سلامتی برای مصرف‌کنندگان در طولانی مدت همراه باشد.

واژه‌های کلیدی: خاک، فلزات سنگین، زیست‌دسترس‌پذیری، سبزیجات، معدن ایرانکوه.

* نویسنده مسئول Mahsa.Rokhbar@gmail.com

مقدمه

معدن‌کاری از منابع بالقوه ورود فلزات به داخل محیط است. بهره‌برداری از ذخایر معدنی و یا فرآوری کاسنگ‌ها معمولاً با تولید حجم زیادی از باطله‌ها و یا پسماند همراه است. این مواد بیش‌ترین غلظت از انواع فلزات سنگین را دارند. که در صورت عدم مدیریت مناسب و یا انباشت در فضای باز به راحتی تحت تأثیر فرسایش بادی یا آبی قرار گرفته و در نتیجه آلاینده‌های فلزی و یا حتی غیرفلزی موجود در خود را وارد محیط‌های پیرامونی (مانند خاک‌ها، رسوبات، منابع آب و یا گیاهان) می‌کنند [۱]. در این میان محیط خاک به دلیل ماهیت جذبی اجزاء تشکیل‌دهنده آن، می‌تواند محیط مناسبی برای انباشت و تمرکز فلزات باشد که این امر می‌تواند باعث زیاد شدن غلظت کل فلزات، حتی تا مقادیر سمی شود. با این حال امروزه به خوبی مشخص شده است که اندازه‌گیری صرف غلظت کل فلزات نمی‌تواند معیار مناسبی برای ارزیابی دقیق آلودگی فلزی در خاک به حساب آید. بنا براین در بیش‌تر بررسی‌های مربوط به آلودگی خاک سعی می‌شود که با تعیین گونه‌های مختلف فلزات در خاک توزیع، تحرک‌پذیری و زیست‌دسترس‌پذیری آن‌ها به‌طور دقیق اندازه‌گیری و کمی‌سازی شده و بدین ترتیب احتمال ورود فلزات به سایر بخش‌های محیط مانند گیاه، آب و یا زنجیره غذایی انسان و یا حیوان پیش‌بینی شود [۲]، [۳]. زیست‌دسترس‌پذیری فلزات در محیط خاک، میزان فلزات تبادل‌پذیر و قابل جذب برای گیاهان است که به‌میزان تبادل‌پذیری و جذب آن‌ها به‌وسیله موجودات خاک به‌ویژه گیاهان بستگی دارد که این نیز تابع شکل شیمیایی هر عنصر در محیط خاک است [۳]. برای تعیین بخش دسترس‌پذیر فلزات در خاک معمولاً از روش‌های استخراج تک‌مرحله‌ای استفاده می‌شود که در آن‌ها با استفاده از حلال‌های مختلف مانند اسیدهای آلی ضعیف یا نمک‌های بافر شده تنها یک بخش خاک (جزء تبادل‌پذیر، انحلال‌پذیر یا گیاه زیست‌دسترس‌پذیر)، تجزیه می‌شود [۴]. تا کنون بررسی‌های زیادی در مورد اثر فعالیت‌های معدن‌کاری بر آلودگی خاک‌ها و گیاهان پیرامونی در نقاط مختلف جهان صورت گرفته است (به‌عنوان مثال [۵]، [۶]، [۷]) در بیش‌تر این بررسی‌ها بر تغییرات غلظت کل فلزات تأکید شده است و در بررسی‌های محدودی غلظت دسترس‌پذیر فلزات در خاک نیز

مورد بحث قرار گرفته است. در منطقه بررسی شده (معدن ایرانکوه) باطله‌ها و پسماندهای حاصل از فعالیت معدن‌کاری در حجم‌های زیاد در سدهای باطله اطراف معدن دپو شده‌اند. که بر اساس بررسی‌های پیشین (داودی فرد و همکاران [۸]) احتمال آلودگی شدید این زمین‌ها به فلزات سنگین وجود دارد. بنا بر این هدف از پژوهش حاضر، اندازه‌گیری غلظت کل و دسترس‌پذیر فلزات سنگین در خاک‌های متأثر از آلودگی و همچنین ارزیابی شدت آلودگی خاک و گیاهان در زمین‌های کشاورزی اطراف این سدهای باطله است.

منطقه بررسی شده

معدن سرب و روی ایرانکوه در ۲۰ کیلومتری جنوب غرب اصفهان در محدوده طول‌های جغرافیایی $51^{\circ} 31'$ تا $51^{\circ} 36'$ و در عرض‌های جغرافیایی $32^{\circ} 28'$ تا $32^{\circ} 37'$ قرار دارد. این محدوده به‌طور کلی طولی معادل ۲۵ کیلومتر و عرضی معادل ۳ کیلومتر را در بر می‌گیرد (شکل ۱). بر اساس مطالعات کانی‌شناسی انجام شده، توده معدنی ایرانکوه شامل کانی‌های اسمیت‌زونیت ($ZnCO_3$)، سروزیت ($PbCO_3$)، اسفالریت (ZnS) و گالن (PbS) است که کانی‌های اصلی ذخیره را تشکیل می‌دهند [۹]. سنگ‌های در برگیرنده کان‌سنگ ایرانکوه شامل دولومیت‌ها و سنگ‌های آهکی کرتاسه زیرین (بارمین-آپسین) است که با یک خلأ رسوب‌گذاری به‌صورت دگرشیب روی توالی شیل و ماسه‌سنگ ژوراسیک قرار گرفته‌اند (شکل ۱) و دارای حداکثر ضخامت ۱ کیلومتر هستند [۱۰]. ذخیره این معدن حدود ۲۳ میلیون تن، با عیار $7/4$ درصد وزنی روی و $2/4$ درصد وزنی سرب است که از این نظر بزرگ‌ترین معدن سرب و روی ایران محسوب می‌شود. استخراج سالیانه از این معدن نیز حدود ۳۵۸ هزار تن است که به شکل روباز استخراج شده و با تولید حجم زیادی از مواد باطله (شامل سنگ باطله و باطله‌های فرآوری) همراه است [۸]. بر اساس داده‌های ایستگاه هواشناسی اصفهان، متوسط درجه حرارت سالانه در این منطقه $14/5$ درجه سانتی‌گراد و متوسط میزان بارندگی در طی یک دوره سی و شش ساله حدود ۱۴۰ میلی‌متر است. همچنین جهت باد غالب سالانه در منطقه بررسی شده، غربی (از سمت غرب) و در اولویت دوم جهت جنوب غربی (از سمت جنوب غرب) است. از دیدگاه اقلیمی نیز این منطقه نیمه‌خشک تا خشک به حساب می‌آید.

مواد و روش‌ها

برای نیل به اهداف این پژوهش، ۳۱ ایستگاه برای نمونه‌برداری از خاک‌های کشاورزی اطراف سد باطله فرآوری به‌صورت تصادفی انتخاب شدند و به‌صورت مرکب از خاک نمونه‌برداری انجام شد. بدین صورت که هر یک از نمونه‌های خاک، معرف چهار نمونه نزدیک به هم است که از عمق ۱۵ تا ۲۰ سانتی‌متری برداشت شدند و نمونه‌ها پس از جمع‌آوری، با یک‌دیگر مخلوط شده و یک نمونه مرکب از خاک تهیه شد. نمونه‌برداری با استفاده از بیلچه فولادی ضد زنگ انجام شد. هم‌چنین به‌صورت تصادفی، از ۷ گلخانه که از خاک آن‌ها نیز نمونه‌برداری شده بود از ابتدا، وسط و انتهای آن‌ها نمونه‌های گیاهی (ریحان) جمع‌آوری شد (شکل ۱). پس از انتقال نمونه‌ها به آزمایشگاه، نمونه‌های خاک ابتدا به‌مدت ۳ روز در معرض هوای آزاد قرار داده شد تا خشک شوند. سپس قطعات گیاهی و سنگی از نمونه‌ها جدا شده و با استفاده از هاون دستی از جنس عقیق پودر شدند. در مرحله بعد کسر ریز اندازه نمونه‌های پودر شده، به‌وسیله الک ۲۳۰ مش جدا شد. از کسر ریز اندازه، به‌طور گسترده برای حذف اثر اندازه ذره و به‌دست آوردن توزیع همگن‌تر اندازه دانه‌ها استفاده می‌شود که به‌طورکلی از ذرات سیلت و رس تشکیل شده است و در حمل‌آلاینده‌ها اهمیت زیادی دارد [۱۱]. در نهایت حدود ۵۰ گرم خاک عبور داده شده از الک ۲۳۰ مش جدا و برای تعیین غلظت عناصر به‌روش ICP-OES به آزمایشگاه شرکت ایمیدرو ارسال شد. نمونه‌های گیاهی برداشت شده نیز ابتدا با استفاده از آب مقطر کاملاً شستشو داده شدند تا آلودگی‌های سطحی آن‌ها پاک شود. سپس با استفاده از قیچی پلاستیکی ریشه، ساقه و برگ آن‌ها جدا شد. در مرحله بعد همه نمونه‌ها در آون در دمای ۷۰ درجه سانتی‌گراد به‌مدت ۲۴ ساعت قرار داده شد تا از این طریق آب میان‌بافتی نمونه‌ها از بین برود. در نهایت نمونه‌های گیاهی در کروزه‌های سرامیکی وزن شده و در یک کوره اجاقی با دمای ۵۵۰ درجه سانتی‌گراد به‌مدت ۷ ساعت به خاکستر تبدیل شدند. خاکسترهای نمونه‌های گیاهی، در پاکت‌های پلاستیکی زیپ‌دار، به آزمایشگاه علوم و مهندسی خاک دانشگاه زنجان ارسال شد و غلظت فلزات سنگین Pb ، Zn و Cd با دستگاه طیف‌سنج جذب اتمی در آن‌ها اندازه‌گیری شد. pH نمونه‌های خاک نیز، با استفاده از روش

D ۹۰۴۵ سازمان حفاظت محیط زیست امریکا^۱ تعیین شد. بر اساس این روش، pH در آب مقطر بدون یون، با نسبت جامد به محلول ۱:۲، پس از به تعادل رسیدن به مدت ۱ ساعت، با دستگاه pH متر کالیبره شده (مدل YK-2001 CT) اندازه‌گیری شد. برای اندازه‌گیری میزان ماده آلی خاک (OM) از روش والکی و بلاک [۱۲] استفاده شد. بر اساس این روش، خاک را با اسید سولفوریک غلیظ و بیکرومات در تماس قرار داده و بعد از اتمام واکنش اکسیداسیون و احیاء، مقادیر اضافی بیکرومات باقی‌مانده با فروآمونوم سولفات تیتراشد. ظرفیت تبادل کاتیونی (CEC) نمونه‌های خاک نیز در آزمایشگاه علوم و مهندسی خاک دانشگاه زنجان بر اساس روش A ۹۰۸۱ سازمان حفاظت محیط زیست امریکا^۲ تعیین شد. هم‌چنین بافت نمونه‌های خاک با استفاده از روش هیدرومتری تعیین و سپس بر اساس تقسیم‌بندی USDA رده‌بندی شد.

در منطقه بررسی شده

به منظور تعیین شدت آلودگی خاک ضریب زمین‌انباشت که اولین بار مولر [۱۳] برای تعیین و توصیف آلودگی فلزات در رسوبات ارائه شد، از طریق رابطه (۱) محاسبه شد:

$$I_{geo} = \log_2 (C_n / 1.5 B_n) \quad (1)$$

که در آن C_n غلظت فلز در نمونه‌های خاک بررسی شده و B_n غلظت فلز در ماده زمینه (شیل میانگین) است. ضریب ۱/۵، ضریب تصحیح تغییرات ناشی از تغییرات سنگ‌شناختی است. برای تعیین میزان آلودگی سبزیجات منطقه و خطرات ناشی از مصرف آن‌ها، میزان جذب روزانه فلزات سنگین به بدن هر فرد (Daily intake of metals) از طریق رابطه (۲) محاسبه شد:

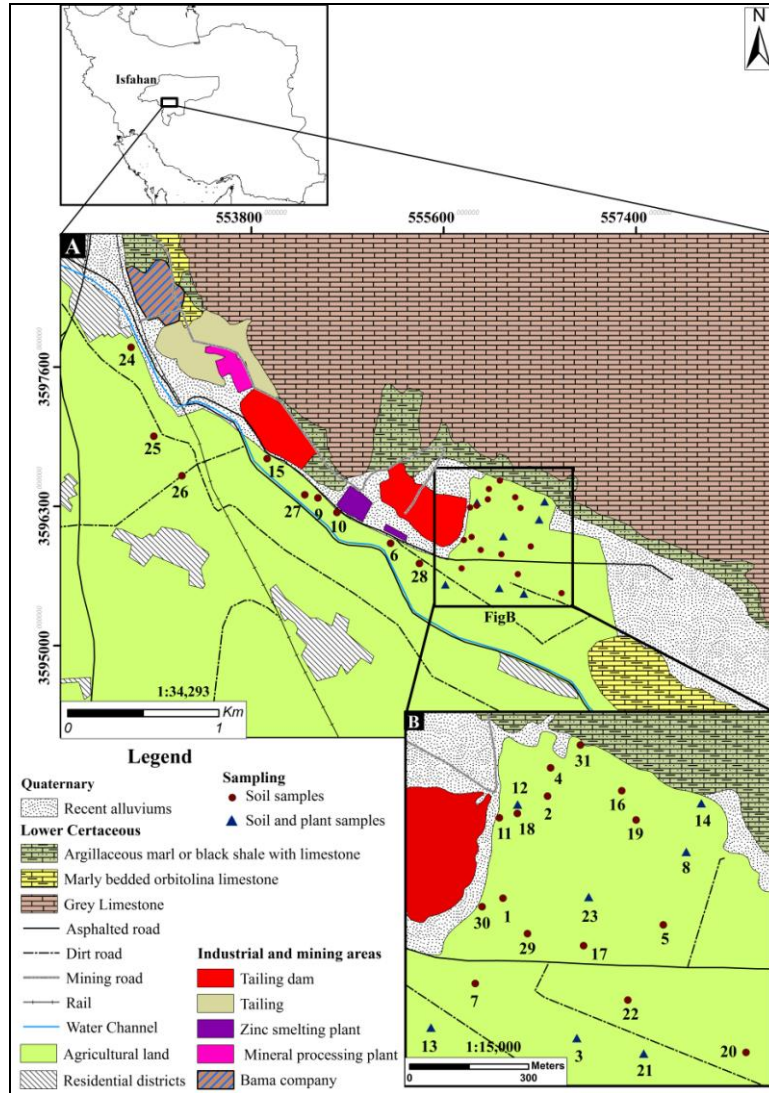
$$DIM = (C_{metal} \times C_{factor} \times C_{foodintake}) / BW \quad (2)$$

که در آن C_{metal} غلظت فلزات سنگین در گیاه (mg/kg) بر اساس وزن خشک (مجموع غلظت برگ و ساقه گیاهان به‌عنوان بخش خوراکی در نظر گرفته شد)، C_{factor} ضریب تبدیل وزن گیاه (۰/۰۸۵)، $C_{food intake}$ مقدار مصرف روزانه سبزیجات (۰/۳۴۵ کیلوگرم) در روز [۱۴] و BW

1. US EPA Test Method, 1998, Method 9045 D

2. US EPA Test Method, 1998, Method 9081 A

وزن متوسط هر شخص (۷۰ کیلوگرم) است [۱۵] و شاخص ارزیابی خطر سلامت^۳ برای فلزات سنگین بر اساس میانگین دریافت روزانه به مقدار خوراکی مرجع، از طریق رابطه (۳) محاسبه شد.



شکل ۱. نقشه زمین‌شناسی و موقعیت ایستگاه‌های نمونه‌برداری از خاک و گیاه

3. Health risk index

$$HRI = DIM / R_f D \quad (۳)$$

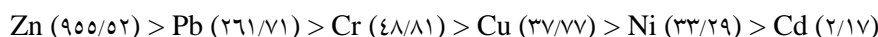
که در آن DIM، میزان جذب روزانه فلزات و $R_f D$ ، مقدار خوراکی مرجع است [۱۴]. برای فلزات Cd، Zn و Pb به ترتیب ۰/۰۰۱، ۰/۰۰۳ و ۰/۰۰۴ (mg/kg bw/day) است [۱۶].

اندازه‌گیری بخش دسترس‌پذیر فلزات در نمونه‌های خاک (روش استخراج تک‌مرحله‌ای)

با وجود تنوع روش‌های ارائه شده برای تجزیه استخراج تک‌مرحله‌ای، بیش‌تر پژوهشگران برای استخراج عناصر بالقوه سمی از خاک‌های قلیایی و نزدیک به خنثی از روش لیندسی و نورول [۱۷]، استفاده می‌کنند. زیرا به دلیل استفاده از کلرور کلسیم، محیط عصاره‌گیری با کلسیم در تعادل است و در نتیجه از انحلال کربنات کلسیم اضافی جلوگیری می‌کند. بنا براین با توجه به میانگین pH نمونه‌های خاک (۷/۸۲)، از این روش برای استخراج فلزات از ۱۷ نمونه خاک استفاده شد. برای انجام این روش در آزمایشگاه ابتدا محلول دی‌اتیلن‌تری‌آمین پنتا استیک اسید (DTPA) ۰/۰۰۵ مولار و کلرور کلسیم ($CaCl_2 \cdot 2H_2O$) ۰/۰۱ مولار و تری‌اتانول آمین (TEA) ۰/۱ مولار تهیه شد و pH آن با استفاده از اسید کلریدریک ۱ نرمال روی $(7/3 \pm 0/5)$ ثابت شد. سپس ۱۰ گرم خاک را در ارلن ۱۲۵ میلی‌لیتر ریخته و ۲۰ میلی‌لیتر از محلول آماده شده به آن اضافه شد. این محلول به مدت ۲ ساعت با سرعت ۲۵۰ دور در دقیقه، روی همزن مکانیکی دورانی (مدل IKA Werk KS 580) قرار داده شد. سپس به مدت ۲۰ دقیقه در دستگاه سانتریفیوژ با سرعت ۳۵۰۰ دور در دقیقه قرار داده شده و در نهایت محلول استخراج شده با کاغذ صافی واتمن ۴۲ صاف شد. محلول صاف شده، به آزمایشگاه علوم و مهندسی خاک دانشگاه زنجان ارسال شد و غلظت فلزات سنگین Pb، Zn و Cd در آن‌ها با دستگاه طیف‌سنج جذب اتمی اندازه‌گیری شد.

نتایج و بحث

آمار توصیفی داده‌های مربوط به غلظت کل عناصر در ۳۱ نمونه خاک بررسی شده در جدول ۱ آورده شده است. میانگین غلظت فلزات سنگین در نمونه‌های خاک، به ترتیب زیر کاهش می‌یابد (غلظت‌ها بر حسب ppm است):

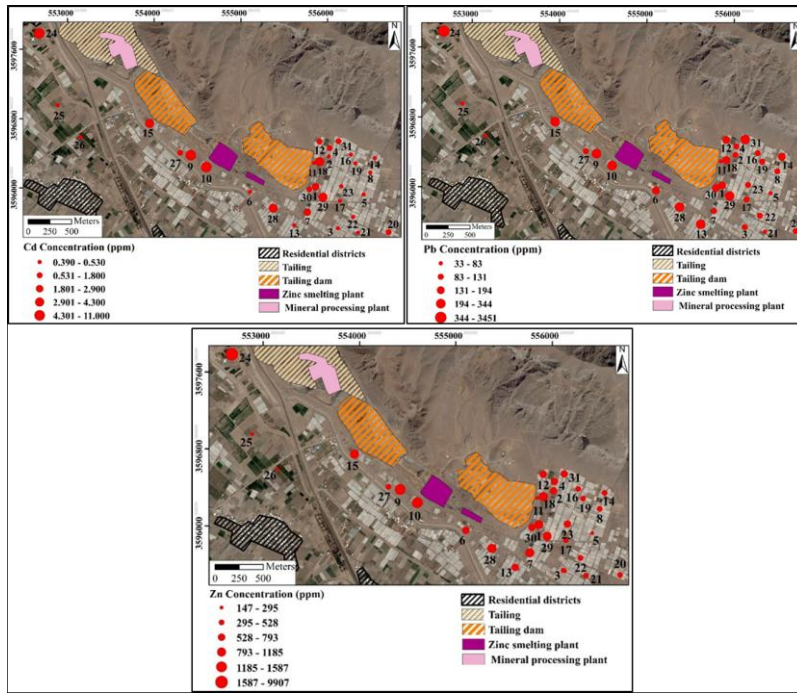


با توجه به جدول آمار توصیفی داده‌ها و بر اساس ضریب تغییرات (که عبارت است از نسبت انحراف معیار به میانگین)، تعدادی از عناصر فاقد توزیع نرمال است و ضریب تغییرات غلظت آن‌ها بیش‌تر از ۱ است و تعدادی نیز دارای توزیع نزدیک به نرمال هستند (با ضریب تغییرات کم‌تر از ۱). معمولاً فلزاتی که منشأ برونزاد در خاک دارند توزیع آن‌ها از حالت نرمال پیروی نکرده و ضریب تغییرات زیادی را نشان می‌دهند [۱۸]. بنا براین می‌توان احتمال داد در خاک‌های منطقه فلزات **Pb**، **Zn** و **Cd** منشأ غیرطبیعی دارند.

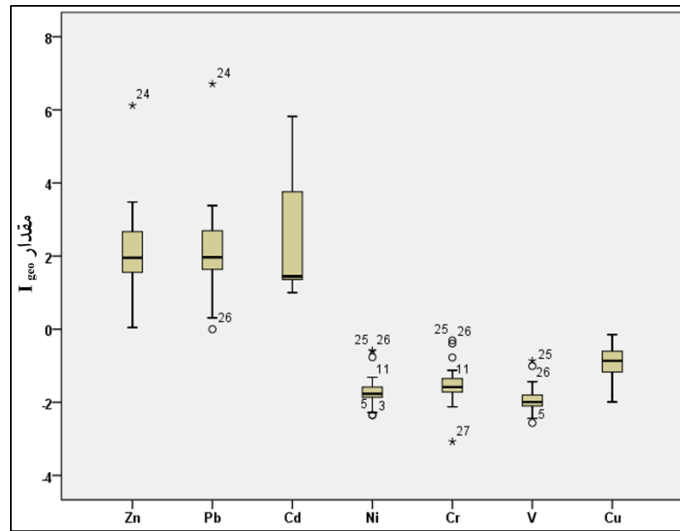
جدول ۱. آمار توصیفی غلظت کل عناصر در نمونه‌های خاک (مقادیر بر حسب ppm)

عناصر	حداقل	حداکثر	میانگین	انحراف معیار	ضریب تغییرات	چولگی
Al	۱۲۰۰۰	۷۱۶۰۸	۲۵۲۶۹/۵۸	۱۴۱۹۴/۵۹	۰/۵۶	۱/۸۵
Cd	۰/۳۹	۱۱	۲/۱۷	۲/۷۵	۱/۲۷	۲/۰۸
Cr	۱۶	۱۰۹	۴۸/۸۱	۱۸/۸۶	۰/۳۹	۱/۸۴
Cu	۱۷	۶۱	۳۷/۷۷	۱۰/۲۸	۰/۲۷	۱/۳۸
Ni	۲۰	۶۸	۳۳/۲۹	۱۱/۵۶	۰/۳۵	۲/۱۰
Pb	۳۳	۳۴۵۱	۲۶۱/۷۱	۵۹۷/۵۰	۲/۲۸	۵/۴۰
Ti	۸۰۰	۳۳۵۷	۱۴۱۵/۹	۶۲۳/۶۸	۰/۴۴	۰/۷۵
Zn	۱۴۷	۹۹۰۷	۹۵۵/۵۲	۱۷۰۰/۴۴	۱/۷۸	۵/۱۸

الگوی توزیع فلزات سنگین در خاک‌های منطقه نشان می‌دهد که غلظت فلزات **Cd**، **Zn** و **Pb** در نمونه‌های نزدیک به سد باطله به شکل چشم‌گیری افزایش یافته است (شکل ۲). در شکل ۳، نمودار جعبه‌ای ضرایب ژئوشیمیایی محاسبه شده برای فلزات مختلف در نمونه‌های خاک بررسی شده نشان داده شده است. بر این اساس، شاخص زمین‌انباشت برای فلزات **Ni**، **Cr** و **Cu** کم‌تر از صفر و فاقد آلودگی است. شاخص ژئوشیمیایی فلزات **Zn** و **Pb** (به‌جز نمونه شماره ۲۴) و **Cd** آلودگی متوسط تا شدید را نشان می‌دهد. نمونه شماره ۲۴ از نظر فلزات **Zn** و **Pb** دارای آلودگی بی‌نهایت است که این نمونه در فاصله نزدیکی نسبت به کارخانه فرآوری روی قرار دارد. همچنین **Pb** در نمونه شماره ۲۶ دارای شاخص زمین‌انباشت کم‌تر از صفر و فاقد آلودگی یا دارای درجه آلودگی اندک است که می‌تواند به دلیل فاصله بیش‌تر این نمونه با سدهای باطله باشد.



شکل ۲. پیکوگرام توزیع روی، کادمیم و سرب در خاک‌های منطقه بررسی شده



شکل ۳. نمودار جعبه‌ای شاخص زمین‌انباشت عناصر در نمونه‌های خاک

خواص فیزیکوشیمیایی نمونه‌های خاک

بر اساس نتایج به‌دست آمده، pH نمونه‌های خاک بررسی شده در گستره‌ای از ۷/۳۶ تا ۸/۳۵ (میانگین ۷/۸۲) قرار می‌گیرد که با توجه به رخنمون توالی‌های کربناتی در منطقه، قابل توجه است. ظرفیت تبادل کاتیونی (CEC) نمونه‌های خاک بررسی شده بازه‌ای بین ۴ تا ۲۲/۲ میلی‌اکی‌والان بر ۱۰۰ گرم (میانگین ۱۳/۲۸ meq/100 gr) را شامل می‌شود. با فرض اینکه مقادیر CEC نمونه‌ها صرفاً مربوط به حضور کانی‌های رسی باشد و سایر عوامل نادیده گرفته شود، انتظار می‌رود میزان ظرفیت تبادل کاتیونی خاک بالا باشد با این حال نمونه‌های خاک بررسی شده بر اساس رده‌بندی ارائه شده متسون [۱۹]، در رده CEC پایین تا متوسط قرار می‌گیرند. همچنین میزان ماده آلی در نمونه‌های خاک بررسی شده بین ۰/۱۷ تا ۳/۴۳ درصد (میانگین ۱/۷۶ درصد) متغیر است. بالا بودن نسبی میزان ماده آلی خاک در برخی نقاط نمونه‌برداری احتمالاً به دلیل افزودن کودهای حیوانی به خاک گلخانه‌ها است.

تحلیل هم‌بستگی داده‌ها

با بررسی ضرایب هم‌بستگی پیرسون^۴ می‌توان به روابط معنادار بین عناصر و یا عناصر با برخی پارامترهای فیزیکوشیمیایی خاک پی برد (جدول ۲). به‌طورکلی ضرایب هم‌بستگی بالا بین فلزات می‌تواند نشان‌دهنده منبع بالقوه یک‌سان و یا رفتار ژئوشیمیایی مشابه آن‌ها باشد [۱۸]. چنان‌که مشاهده می‌شود هم‌بستگی مثبت قابل توجه‌ای بین عناصر Zn، Pb و Cd (در سطح اطمینان ۰/۰۱) وجود دارد که نشان‌گر منبع بالقوه آلودگی یک‌سان (فعالیت‌های معدن‌کاری - سد باطله) و یا رفتار ژئوشیمیایی مشابه آن‌ها است. در بیش‌تر کان‌سنگ‌ها یا باطله‌های سرب و روی، علاوه بر Pb و Zn، Cd نیز در مقادیر بالا وجود دارد. ضمن آن‌که این سه فلز رفتار ژئوشیمیایی یکسانی داشته و می‌توانند در شبکه بلوری کانی‌های میزبان (گالن، اسفالریت، اسمیت‌زونیت و غیره) جای‌گزین یک‌دیگر شوند. بنا براین هم‌بستگی بالا و غلظت زیاد این سه فلز در خاک‌های بررسی شده را می‌توان به‌وجود باطله‌های معدنی غنی از این فلزات در سدهای باطله نزدیک زمین‌های گلخانه‌ای نسبت داد. همچنین هم‌بستگی Cu با

4. Pearson

Zn و Cd به این دلیل است که این عناصر از نظر پتانسیل یونی در گروه کاتیون‌های محلول قرار می‌گیرند [۱]. Al و Ti معمولاً در شبکه بلوری کانی‌های تشکیل‌دهنده خاک حضور دارند و به همین علت می‌توان برای آن‌ها منشأ زمین‌زاد (خاکزاد) در نظر گرفت. از بین خواص فیزیکوشیمیایی خاک، میزان رس خاک (Clay content) با سه فلز Zn، Pb و Cd در سطح اطمینان ۰/۰۵ هم‌بستگی آماری معناداری نشان می‌دهد. این مسئله نشان می‌دهد که کانی‌های رسی در کسر ریز اندازه خاک‌های بررسی شده در جذب این فلزات نقش مهمی ایفا کرده‌اند. ماده آلی خاک با هیچ یک از عناصر رابطه آماری معنادار نشان نمی‌دهند که این امر می‌تواند به اضافه شدن مستمر ماده آلی (به‌صورت اضافه شدن کود) به خاک مربوط باشد. به این معنا که خاک هنوز از نظر محتوای ماده آلی به حالت پایدار یا تعادل نرسیده است. هم‌چنین عدم وجود هم‌بستگی بین غلظت عناصر، pH خاک و CEC خاک نیز احتمالاً به بازه کم تغییرات این پارامترها در نمونه‌های خاک مربوط می‌شود.

دسترس‌پذیری فلزات در نمونه‌های خاک

آمار توصیفی نتایج حاصل از استخراج تک مرحله‌ای عناصر Zn، Pb و Cd روی ۱۷ نمونه از خاک‌های برداشت شده، در جدول ۳ آورده شده است. شکل ۴ نیز غلظت دسترس‌پذیر سه فلز بررسی شده به همراه سهم آن‌ها از غلظت کل این فلزات را نشان می‌دهد. با توجه به نتایج به دست آمده سهم غلظت دسترس‌پذیر از غلظت کل، برای فلز Cd از دو فلز دیگر بیش‌تر است. میزان این سهم از ۴٪ برای نمونه شماره ۶ تا ۶۰٪ برای نمونه شماره ۲۲ تغییر می‌کند. از نظر خواص ژئوشیمیایی فلز Cd، فلزی با تحرک‌پذیری بالا به حساب می‌آید با این حال به علت قلیایی بودن pH خاک، زیست‌دسترس‌پذیری Cd درصد کمی از غلظت کل فلز را به خود اختصاص می‌دهد زیرا در pH قلیایی Cd به دلیل تشکیل کمپلکس‌های پایدارتر (CdCO_3) تمایل به ته‌نشینی دارد [۲۰].

جدول ۲. ضرایب هم‌بستگی بین فلزات با یکدیگر و با برخی پارامترهای فیزیکوشیمیایی خاک

	Zn	Pb	Cd	Ni	Cr	Cu	Ti	Al	Clay content	OM	pH	CEC
Zn	۱											
Pb	۰/۹۹۸ **	۱										
Cd	۰/۸۸۷ **	۰/۸۷۳ **	۱									
Ni	۰/۰۵۲ -	-	/۰۳۸ -	۱								
Cr	۰/۱۸۹ -	۰/۱۸۷ -	/۱۶۱ -	۰/۹۰۵ **	۱							
Cu	۰/۳۸۶	۰/۳۴۸	/۴۷۷ .	۰/۱۷۵	۰/۳۱۹	۱						
Ti	۰/۰۴۷ -	-	/۰۰۱ .	۰/۹۴۳ **	۰/۷۶۹ **	/۱۱۱ .	۱					
Al	۰/۰۵۶ -	۰/۰۴۵ -	/۰۲۹ -	۰/۸۹۵ **	۰/۷۸۹ **	/۱۵۱ .	۰/۹۵۳ **	۱				
Clay content	۰/۵۷۷ *	۰/۵۷۵ *	/۵۱۵ .*	۰/۱۶۱	۰/۱۴	/۰۸۹ .	۰/۱۰۷	/۱۴۶ .	۱			
OM	۰/۲۹۸	۰/۲۸۶	/۰۴۱ .	۰/۳۹۶ -	۰/۱۷۱ -	/۳۲۸ .	-۰/۴۹	/۳۶۱ .	/۳۲۸ .	۱		
pH	۰/۱۰۴ -	۰/۰۸۱ -	- /۰۳۴ .	۰/۱۱۸	۰/۰۲۳	/۲۷۸ -	۰/۲۴	۰/۲۹	/۲۵۸ -	/۴۳۷ -	۱	
CEC	۰/۳۱۹	۰/۳۱۲	/۴۱۸ .	۰/۳۵۴	۰/۱۰۱	/۰۸۸ .	۰/۴۳۳	/۳۲۷ .	/۲۹۳ .	/۴۱۲ -	/۱۸۹ -	۱

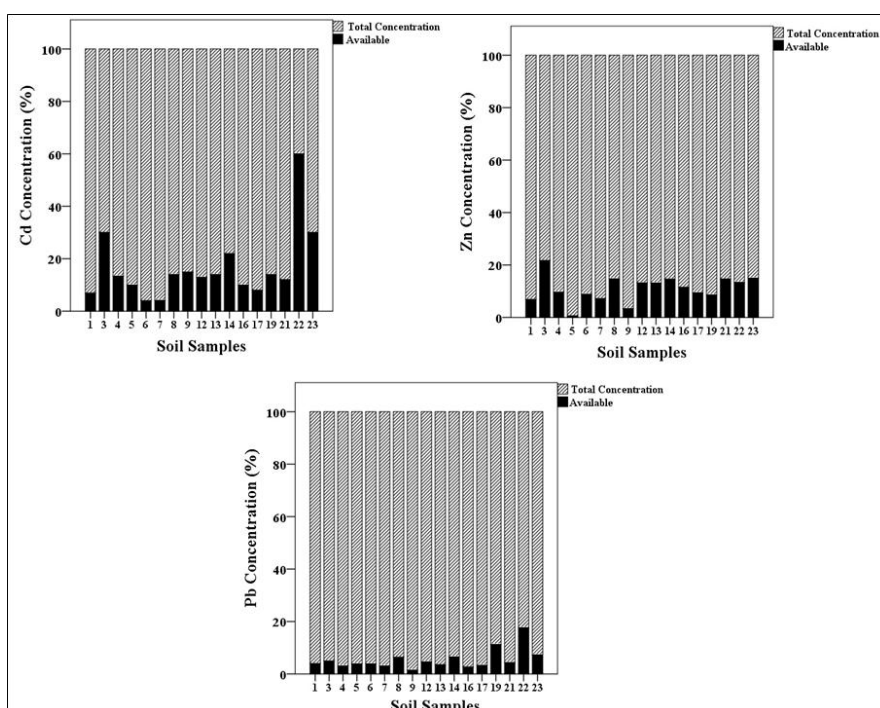
** Correlation is significant at the 0.01 level (2-tailed)

* Correlation is significant at the 0.05 level (2-tailed)

جدول ۳. آمار توصیفی میزان غلظت زیست‌دسترس‌پذیر فلزات سنگین در نمونه‌های خاک (مقادیر بر حسب ppm)

فلزات	حداقل	حداکثر	میانگین	ضریب تغییرات	انحراف معیار	چولگی
Cd	۰/۰۲	۱/۶۴	۰/۲۱	۱/۸۳	۰/۳۸	۳/۸۴
Pb	۲/۶۰	۱۸	۶/۸۶	۰/۵۸	۳/۹۶	۱/۵۵
Zn	۱/۵۰	۹۵/۱۰	۶۰/۱۵	۰/۳۸	۲۲/۷۲	-۰/۸۷

فلز روی بعد از کادمیم دارای بیش‌ترین میزان دسترس‌پذیری از غلظت کل است. روی در pH های قلیایی تا خنثی می‌تواند تشکیل کمپلکس‌های هیدرواکسیدی‌های ناپایدار (Labile) یا انحلال‌پذیر دهد و این امر می‌تواند زیست‌دسترس‌پذیری آن را برای گیاهان کنترل کند [۲۱]. فلز Pb نیز پس از Cd و Zn دارای کمترین درصد زیست‌دسترس‌پذیری است. سرب به دلیل ماهیت ژئوشیمیایی خود تقریباً در تمام شرایط فیزیکوشیمیایی دارای کمترین دسترس‌پذیری و تحرک‌پذیری است. قلیایی بودن نمونه‌های خاک و هم‌بستگی مثبت غلظت کل این‌عنصر با کسر ریز اندازه بر میزان زیست‌دسترس‌پذیری Pb نیز تأثیرگذار است [۲۲]. با توجه به نتایج حاصل از هم‌بستگی در جدول ۴ می‌توان به روابط معناداری بین غلظت کل و غلظت دسترس‌پذیر عناصر Zn, Pb و Cd در نمونه‌های خاک بررسی شده پی برد.



شکل ۴. سهم غلظت دسترس‌پذیر فلزات Cd, Zn و Pb از غلظت کل در نمونه‌های خاک

جدول ۴. هم‌بستگی بین غلظت کل و محتوای زیست‌دسترس پذیر فلزات در نمونه‌های خاک

	(غلظت کل) Zn	(غلظت کل) Pb	(غلظت کل) Cd	(دسترس پذیر) (Zn)	(دسترس پذیر) Pb	(دسترس پذیر) Cd
(غلظت کل) Zn	۱					
(غلظت کل) Pb	۰/۷۶۰**	۱				
(غلظت کل) Cd	۰/۹۱۸**	۰/۷۹۴**	۱			
(دسترس پذیر) (Zn)	۰/۲۱۲	۰/۰۸۸	-۰/۰۲۹	۱		
(دسترس پذیر) Pb	-۰/۱۹۱	۰/۰۱۵	-۰/۱۷	۰/۰۹۵	۱	
(دسترس پذیر) Cd	۰/۸۳۰**	۰/۷۶۸**	۰/۹۶۰**	۰/۰۱	۰/۰۱۵	۱

** Correlation is significant at the 0.01 level (2-tailed)

بر اساس ضرایب هم‌بستگی پیرسون در سطح اطمینان ۰/۰۱، در مورد Cd، افزایش غلظت کل باعث افزایش محتوای زیست‌دسترس پذیر آن در خاک شده است، با این حال رابطه معناداری بین میزان غلظت زیست‌دسترس پذیر Zn و Pb و غلظت کل آن‌ها وجود ندارد. این مسئله ممکن است به قلیایی بودن شرایط خاک مربوط باشد. هم‌چنین حضور بعضی از عناصر می‌تواند دسترسی عناصر دیگر را در خاک افزایش دهد که به آن رابطه هم‌افزایی (Synergistic) می‌گویند [۲۳]، بنا براین می‌توان استنباط کرد که دسترس‌پذیری Cd در خاک‌های منطقه بررسی شده احتمالاً در حضور فلزات Zn و Pb افزایش یافته است چرا که در نقاطی که غلظت کل سرب و روی زیاد است محتوای زیست‌دسترس پذیر کادمیم نیز بالا رفته است. لازم به ذکر است تعیین اثر میزان مواد آلی خاک بر دسترس‌پذیری فلزات سنگین در مناطقی که به صورت مستمر کود آلی به خاک اضافه می‌شود بسیار مشکل است با این حال می‌توان گفت pH خاک و میزان کربنات در خاک نسبت به میزان مواد آلی، در دسترس‌پذیری فلزات بیش‌تر تأثیرگذار است [۲۴].

غلظت فلزات سنگین در نمونه‌های گیاه

سبزیجات به‌ویژه ریحان (*Ocimum basilicum*) مهم‌ترین گیاه کشت شده در زمین‌های کشاورزی اطراف سد باطله فرآوری ایرانکوه هستند. بنا براین از این گیاه می‌توان به

عنوان یک نشان‌گر برای ارزیابی شدت آلودگی و میزان دسترس‌پذیری فلزات در خاک‌های کشاورزی پیرامون سد باطله استفاده کرد. در جدول ۵ آمار توصیفی غلظت سه فلز Zn ، Pb و Cd در ۷ نمونه گیاه ریحان (شامل ریشه، ساقه و برگ) آورده شده است. با توجه به نتایج به دست آمده و مقایسه میانگین غلظت عناصر در بخش‌های مختلف گیاهان، مشخص شد که ترتیب غلظت عناصر در بخش‌های مختلف گیاهان به صورت ساقه > برگ > ریشه است که نشان‌دهنده ظرفیت بالای ریشه برای تجمع فلزات است. از نظر عنصری نیز به‌طور کلی ترتیب فراوانی غلظت فلزات بررسی شده در ریشه، ساقه و برگ گیاهان به صورت $Zn > Pb > Cd$ تغییر می‌کند. در جدول ۶، مقایسه غلظت فلزات بررسی شده (میانگین مجموع غلظت فلزات در بخش خوراکی گیاه (برگ و ساقه)، به‌عنوان میانگین غلظت فلزات در کل گیاه در نظر گرفته شده است) با مقدار حد مجاز عناصر در سبزیجات [۲۵] آورده شده است که نشان می‌دهد در نمونه گیاهان برداشت شده غلظت دو فلز Pb و Cd بسیار بیش‌تر از غلظت مجاز آن در سبزیجات است اما غلظت Zn کم‌تر از غلظت مجاز مربوط است. به‌منظور تعیین رابطه کلی غلظت فلزات در گیاه و خاک، ضریب انتقال (TF) برای سه فلز Zn ، Cd و Pb به‌صورت غلظت فلز در گیاه به غلظت فلز در خاک محاسبه شد. این ضریب از تقسیم غلظت فلز در گیاه بر غلظت آن در خاک به‌دست می‌آید [۲۶]. نتایج به‌دست آمده در جدول ۷ نشان می‌دهد که میانگین ضریب انتقال Cd نسبت به Zn و Pb بسیار بیش‌تر است و این در حالی است که میانگین غلظت کل کادمیم در نمونه‌های خاک و هم‌چنین گیاه بسیار کم‌تر از غلظت دو فلز سرب و روی است. این مسئله بیان‌گر آن است که کادمیم با درجه بیش‌تری وارد گیاه شده که به دسترس‌پذیری بالاتر آن در نمونه‌های خاک باز می‌گردد.

دسترس‌پذیر آن در خاک را در دو سطح اطمینان ۰/۰۱ و ۰/۰۵ نشان می‌دهد. چنان‌که مشاهده می‌شود بین غلظت فلزات Zn ، Pb و Cd در ریشه گیاهان و غلظت دسترس‌پذیر آن‌ها در خاک هم‌بستگی منفی دیده می‌شود (در سطح اطمینان ۰/۰۱). که این هم‌بستگی برای فلز Cd نسبت به عناصر Zn و Pb قوی‌تر است. بنا براین می‌توان چنین استنباط کرد در مناطقی که فلزات به مقدار بیش‌تری جذب ریشه شده‌اند، غلظت زیست‌دسترس‌پذیر آن‌ها در

جدول ۵. آمار توصیفی غلظت عناصر در بخش‌های مختلف گیاه ریحان
(مقادیر بر حسب ppm)

عناصر	حداقل	حداکثر	میانگین	انحراف معیار	ضریب تغییرات	چولگی
کادمیم (ریشه)	۱	۱/۹۰	۱/۴۱	۰/۳۲	۰/۲۳	۰/۶۱
سرب (ریشه)	۹	۱۹	۱۴/۲۹	۳/۴۵	۰/۲۴	-۰/۰۳
روی (ریشه)	۱۰	۴۴	۳۱	۱۵/۶۱	۰/۵۰	-۰/۲۷
کادمیم (ساقه)	۰/۱	۰/۶۰	۰/۳۷	۰/۱۸	۰/۴۸	-۰/۳۷
سرب (ساقه)	۱/۴	۴/۲۰	۲/۶۰	۱/۱۵	۰/۴۴	۰/۵۱
روی (ساقه)	۲/۳	۱۰/۱۰	۶/۳۱	۳/۰۷	۰/۴۹	-۰/۳۲
کادمیم (برگ)	۰/۳	۱	۰/۷۹	۰/۲۴	۰/۳۱	-۱/۵۷
سرب (برگ)	۳	۹	۵/۵۷	۲/۳۰	۰/۴۱	۰/۱۶
روی (برگ)	۶	۲۱	۱۴/۱۴	۵/۸۷	۰/۴۲	-۰/۵۲

جدول ۶. مقایسه میانگین غلظت فلزات در گیاه ریحان با غلظت مجاز فلزات در سبزیجات (مقادیر بر حسب ppm DW)

عناصر	میانگین غلظت عناصر در گیاه ریحان (ppm)	غلظت مجاز عناصر در سبزیجات (ppm DW)
Zn	۲۰/۴۶	۶۰
Pb	۸/۱۷	۰/۳
Cd	۱/۱۶	۰/۲

جدول ۷. ضرایب انتقال عناصر (TF) از خاک به گیاه در نمونه‌های بررسی شده

نمونه	Zn	Pb	Cd
3 _p	۰/۱۵	۰/۲۰	۴/۶۰
8 _p	۰/۱۴	۰/۲۳	۶/۶۰
12 _p	۰/۰۸	۰/۱۰	۰/۸۲
13 _p	۰/۰۴	۰/۱۱	۵/۸۰
14 _p	۰/۱۵	۰/۱۱	۴/۶۰
21 _p	۰/۱۷	۰/۲۷	۶/۸۰
23 _p	۰/۰۳	۰/۲۶	۴/۸۰
میانگین	۰/۱۱	۰/۱۸	۴/۸۶

جدول ۸. همبستگی بین غلظت کل عناصر در بخش‌های مختلف گیاه و غلظت دسترس‌پذیر آن در نمونه‌های خاک

	Cd	Pb	Zn	Cd	Pb	Zn	Cd	Pb	Zn	Cd	Zn	Pb
	در	در	در	ریشه	ریشه	ریشه	ساقه	ساقه	ساقه	برگ	برگ	برگ
	دستر	دستر	دستر	ریشه	ریشه	ریشه	ساقه	ساقه	ساقه	برگ	برگ	برگ
	سی	سی	سی	ریشه	ریشه	ریشه	ساقه	ساقه	ساقه	برگ	برگ	برگ
Cd	۱/۰۰											
در دسترس												
Pb	۰/۴۳	۱/۰۰										
در دسترس												
Zn	۰/۶۵	۰/۰۷	۱/۰۰									
در دسترس												
Cd ریشه	-۰/۹۶**	-۰/۴۸	-۰/۵۹	۱/۰۰								
Pb ریشه	-۰/۱۶	-۰/۷۱**	۰/۵۷	۰/۲۸	۱/۰۰							
Zn ریشه	-۰/۲۷	-۰/۲۱	-۰/۳۹**	۰/۱۲	۰/۲۵	۱/۰۰						
Cd ساقه	-۰/۷۹*	-۰/۴۶	-۰/۲۵	۰/۸۱*	۰/۴۵	۰/۲۸	۱/۰۰					
Pb ساقه	-۰/۵۴	۰/۰۱	-۰/۴۲	۰/۶۳	۰/۷۱*	۰/۵۳	۰/۷۲	۱/۰۰				
Zn ساقه	-۰/۱۳	-۰/۵۷	-۰/۱۹	۰/۰۶	۰/۰۳	۰/۷۷*	۰/۲۷	۰/۴۱	۱/۰۰			
Cd برگ	-۰/۹۴*	-۰/۵۶	-۰/۶۹	۰/۹۰*	۰/۱۲	۰/۲۷	۰/۷۷*	۰/۵۴	۰/۳۱	۱/۰۰		
Zn برگ	-۰/۴۶	-۰/۳۹	-۰/۶۳	۰/۴۴	۰/۱۴	۰/۸۱*	۰/۰۸	۰/۱۲	۰/۷۸*	۰/۵۳	۱/۰۰	
Pb برگ	-۰/۰۲	۰/۲۹	-۰/۱۸	۰/۱۷	۰/۱۰	۰/۸۱	۰/۳۵	۰/۷۶	۰/۶۹	۱/۰۵	۰/۴۴	۱/۰۰

** Correlation is significant at the 0.01 level (2-tailed).

* Correlation is significant at the 0.05 level (2-tailed).

خاک (به‌ویژه در مورد فلز Cd) کاهش یافته است و به دلیل تحرک بالاتر Cd نسبت به دو فلز دیگر، همبستگی منفی و معناداری (در سطح اطمینان ۰/۰۵) بین غلظت Cd در اندام‌های هوایی گیاهان (ساقه و برگ) و غلظت زیست‌دسترس‌پذیر آن در خاک، دیده می‌شود. هم‌چنین بین هر سه بخش مختلف گیاهان برای فلزات Zn و Cd همبستگی مثبت و معنادار دیده می‌شود (در سطح اطمینان ۰/۰۵) در صورتی که برای فلز Pb فقط بین بخش ساقه و ریشه همبستگی معنادار وجود دارد. بدین معنی که فلزات Cd و Zn بعد از جذب توسط ریشه، به

دلیل تحرک زیاد، بیش‌تر وارد اندام‌های هوایی گیاه (برگ) می‌شوند اما **Pb** به‌دلیل تحرک کم‌تر، بعد از جذب توسط ریشه به‌میزان کم‌تری وارد اندام‌های هوایی گیاه می‌شود [۲۷].

ارزیابی خطر سلامتی

بر اساس محاسبات انجام شده میزان جذب روزانه فلزات سنگین به بدن هر فرد به‌صورت $Zn > Pb > Cd$ است آمد که دلیل آن غلظت بیش‌تر روی نسبت به دو فلز دیگر در نمونه‌های گیاه است (جدول ۹).

جدول ۹. میزان جذب روزانه فلزات سنگین به بدن هر فرد (mg/person/day)

Pb	Zn	Cd	DIM
۰/۰۰۳۴	۰/۰۰۸۶	۰/۰۰۰۴۹	

شاخص ارزیابی خطر سلامت برای فلزات سنگین بر اساس میانگین دریافت روزانه به مقدار خوراکی مرجع در جدول ۱۰ آورده شده است.

جدول ۱۰. ارزیابی خطر سلامتی

Pb	Zn	Cd	HRI
۰/۸۵۶	۲/۸۵۰۱	۰/۴۸۴۸	

در صورتی که مقدار شاخص **HRI** بالاتر از ۱ باشد نشان‌دهنده خطر بسیار زیاد از نظر مصرف سبزیجات وجود دارد [۲۸]. بنا براین با توجه به نتایج به‌دست آمده شاخص ارزیابی خطر برای فلزات به‌صورت $Zn > Pb > Cd$ است. شایان ذکر است که این نتایج را می‌باید با احتیاط به کار برد چرا که محاسبه شاخص خطر سلامتی در این مطالعه تنها بر مصرف یک نوع سبزی استوار است و در مورد سایر پارامترها چون مصرف روزانه نیز عدم قطعیت‌هایی وجود دارد. با این حال نتایج ذکر شده می‌تواند معیار کلی در مورد خطر سلامتی ناشی از حضور غلظت زیاد فلزات در سبزیجات کاشت شده در نزدیکی سد باطله معدنی در منطقه بررسی شده به دست دهد.

نتیجه‌گیری

معدن‌کاری و دورریزی باطله‌های ناشی از آن از منابع اصلی ورود فلزات به محیط‌های پیرامونی به ویژه محیط خاک است. هدف از این پژوهش بررسی غلظت کل و دسترس‌پذیر

فلزات سنگین در خاک‌ها و هم‌چنین سبزیجات کشت شده در گلخانه‌های اطراف سد باطله معدن سرب و روی ایرانکوه است. نتایج به‌طورکلی نشان داد که غلظت و درجه آلودگی خاک‌های بررسی شده نسبت به سه فلز اصلی (سرب، روی و کادمیم) بسیار زیاد است که علت آن فروشست فلزات از سدهای باطله و هم‌چنین فعالیت کارخانه ذوب روی در نزدیکی زمین‌های گلخانه‌ای است. اندازه‌گیری محتوای دسترس‌پذیر این سه فلز با استفاده از محلول DTPA مبین آن است که کادمیم دارای بیش‌ترین دسترس‌پذیری و روی و سرب دارای دسترس‌پذیری متوسط هستند ولی به‌علت ماهیت قلیایی نمونه‌های خاک دسترس‌پذیری هر سه فلز درصد کمی از غلظت کل آن‌ها را شامل می‌شود. تجزیه نمونه‌های سبزیجات کشت شده (گیاه ریحان) در گلخانه‌ها نیز آشکار ساخت که میانگین غلظت دو فلز سرب و روی در بخش‌های مختلف گیاه ریحان بیش‌تر از مقادیر مجاز آن‌ها است که نشان‌دهنده انتقال بخش دسترس‌پذیر فلز (به‌ویژه برای کادمیم) از خاک آلوده به گیاه است. بر اساس ضریب ریسک سلامتی محاسبه شده در این پژوهش می‌توان به‌طورکلی چنین استنباط کرد که انباشت تدریجی این فلزات به‌ویژه در بخش‌های روزمینی یا خوراکی گیاه ریحان، خطراتی را از نظر سلامتی برای مصرف‌کنندگان محلی در بر خواهد داشت. بر این اساس پیشنهاد می‌شود با استفاده از روش‌های مختلف پاکسازی فیزیکی و شیمیایی، و یا روش گیاه‌پالایی، آلودگی خاک در خاک‌های منطقه کاهش یابد و یا از کشت سبزیجات پر مصرف در زمین‌های نزدیک سدهای باطله معدن جلوگیری شود.

منابع

1. Siegel E. R., "Environmental Geochemistry of Potentially Toxic Metals", Springer Berlin Heidelberg, (2002) 218.
2. Garrett R. G., "Natural sources of metals to the environment", Human and Ecological Risk Assessment, Vol.6 (2000) 945-963.
3. Reeve R. N., "Introduction to environmental analysis", John Wiley & Sons, Vol.5 (2002) 301.

4. Krishnamurt, G. S. R., Naidu R., "Chemical speciation and bioavailability of trace metals", In: Biophysico-chemical processes of heavy metals and metalloids in soil environments, John Wiley & Sons, Vol.1 (2007) 419-467.
5. Sanchez J., Marino N., Vaquero M. C., Ansorena J., Legorburu I., "Metal pollution by old lead-zinc mines in Urumea River valley (Basque Country, Spain), Soil, biota and sediment", Water, air, and soil pollution, Vol.107 (1998) 303-319.
6. Teršič T., Gosar M., Šajn R., "Impact of mining activities on soils and sediments at the historical mining area in Podljubelj, NW Slovenia", Journal of Geochemical Exploration, Vol.100 (2009) 1-10.
7. Li J., Xie Z. M., Xu J. M., Sun Y. F., "Risk assessment for safety of soils and vegetables around a lead/zinc mine", Environmental Geochemistry and Health, Vol.28 28 (2006) 37-44.
۸. داودی‌فرد م.، "توزیع عناصر جزئی و گونه‌سازی شیمیایی آن‌ها در خاک‌های اطراف معدن ایرانکوه، جنوب غرب اصفهان"، پایان‌نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه صنعتی شاهرود (۱۳۹۲) ۱۲۶.
۹. تیموری اصل ف.، "بررسی رسوب‌شناسی و سنگ‌شناسی نهشته‌های ژوراسیک و شورابه‌های حوضه‌ای در شکل‌گیری کانسارهای منطقه ایرانکوه (جنوب غرب اصفهان)"، رساله کارشناسی ارشد، دانشگاه اصفهان (۱۳۸۹) ۹۸.
۱۰. غضبان ف.، حاجی‌کاظمی ا.، "شواهد زمین‌شناسی و ژئوشیمیایی موجود در سنگ میزبان نهشته‌های سرب، روی و باریم در ناحیه ایرانکوه غرب ایران مرکزی"، سمپوزیم معدن‌کاری ایران (۱۳۷۳) ۷۹-۴۹.
11. Farkas A., Erratico C., Vigano L., "Assessment of the environmental significance of heavy metal pollution in surficial sediments of the River Po", Chemosphere, Vol.68 (2007) 761-768.

12. Walkley A., Black I. A., "An examination of the Degtjareff method for determining soil organic matter, and a proposed modification of the chromic acid titration method", *Soil science*, Vol.37 (1934) 29-38.
13. Muller G., "Index of geoaccumulation in sediments of the Rhine River", Vol.2 (1969) 108-118.
14. Obiora S. C., Chukwu A., Davies T. C., "Heavy metals and health risk assessment of arable soils and food crops around Pb-Zn mining localities in Enyigba, southeastern Nigeria", *Journal of African Earth Sciences*, Vol.116 (2016) 182-189.
15. Rattan R. K., Datta S. P., Chhonkar P. K., Suribabu K., Singh A. K., "Long-term impact of irrigation with sewage effluents on heavy metal content in soils, crops and groundwater-a case study", *Agriculture, Ecosystems & Environment*, Vol.109 (2005) 310-322.
16. US EPA IRIS, United States, Environmental Protection Agency, Integrated Risk
17. Lindsay W. L., Norvell W. A., "Development of a DTPA Soil Test for Zinc, Iron, Manganese, and Copper", *Soil Sci, Soco Am. J*, Vol.42 (1978) 421-428.
18. Riemann C., Filzmoser P., Garrett R., Dutter R., "Statistical Data Analysis Explained: Applied Environmental Statistics with R", John Wiley & Sons, (2011) 362.
19. Metson A. J., "Methods of chemical analysis for soil survey samples". New Zealand Department of Scientific and Industrial Research Soil Bureau, Bulletin, Vol.12 (1956) 165-175.
20. Kabata-Pendias A., "Trace elements in soils and plants", CRC press, (2010) 548.

21. Turkdogan M. K., Kilicel F., Kara K., Tuncer I., Uygan I., "Heavy metals in soil, vegetables and fruits in the endemic upper gastrointestinal cancer region of Turkey", *Environmental toxicology and pharmacology*, Vol.13 (2003) 175-179.
22. Fernandez-Turiel J. L., Acenolaza P., Medina M. E., Llorens J. F., Sardi F., "Assessment of a smelter impact area using surface soils and plant", *Environmental Geochemistry and Health*, Vol.23 (2001) 65-78.
23. Weinstein P., Horwell C. J., Cook A., "Volcanic emissions and health", In: *Essentials of Medical Geology*, Springer, (2013) 805.
24. Clemente R., Walker D. J., Roig A., Bernal M. P., "Heavy metal bioavailability in a soil affected by mineral sulphides contamination following the mine spillage at Aznalcóllar (Spain)", *Biodegradation*, Vol.14 (2003) 199-205.
25. WHO/FAO, Joint FAO/WHO Food Standard Programme Codex Alimentarius Commission 13th Session. Report of the Thirty Eight Session of the Codex Committee on Food Hygiene. Houston, United States of America. ALINORM 07/30/13 (2007).
26. Wang C., Li W., Yang Z., Chen Y., Shao W., Ji J., "An invisible soil acidification: Critical role of soil carbonate and its impact on heavy metal bioavailability", *Scientific reports*, Vol.5 (2015) 1-9.
27. Deng H., Ye Z. H., Wong M. H., "Accumulation of lead, zinc, copper and cadmium by 12 wetland plant species thriving in metal-contaminated sites in China", *Environmental Pollution*, Vol.13 (2004) 229-40.
28. Information System. <http://www.epa.gov/iris/substS> (2006).
28. Qishlaqi A., Moore F., Forghani G., "Impact of untreated wastewater irrigation on soils and crops in Shiraz suburban area, SW Iran", *Environmental monitoring and assessment*, Vol.141 (2008) 257-273.