



آلودگی زیست‌محیطی رهش عناصر سنگین در خاک منطقه زاخور (مشگین‌شهر): تأکیدی بر نقش فرآیندهای زمین‌شناسی

مهديه جليلزاده^۱ و کمال سياه‌چشم^{۲*}

^۱ دانش‌آموخته کارشناسی ارشد زمین‌شناسی زیست‌محیطی، دانشگاه تبریز، تبریز
^۲ استادیار گروه علوم زمین، دانشکده علوم طبیعی، دانشگاه تبریز، تبریز

تاریخ پذیرش: ۹۵/۱/۱۱

تاریخ دریافت: ۹۴/۷/۲۷

Environmental Pollution by Heavy Metals in the Soil Resources of Zakhur District, as Examined through Geological Processes

Mahdieh Jalilzadeh¹ & Kamal Siahcheshm^{2*}

¹ MSc. Of Environmental Geologist, Faculty of Natural sciences, University of Tabriz, Iran

² Assistant Professor, Department of Earth Sciences, Faculty of Natural sciences, University of Tabriz, Iran

Abstract

In order to assess soil pollution formed on the alteration zones of Zakhur District, we used 20 ICP-MS analyses. Argillic, argillic-phyllitic, advanced argillic, silicic along with Cu, Fe, Pb, Zn, Co, Ni, Au and Ag are the most important decentralized natural resource contaminating agents that have formed extensive heavy/toxic metal haloes in this area. Diverse environmental pollution indices (e.g. geo-accumulation-Igeo, modified contamination degree- mCd and potential ecological risk- RI) show that the level of environmental pollution risk of Pb is considerable and, as in different alteration zones, quaternary sediments are also very high. Soils highly contaminated with sulfur result in the high sulfide mineralization character of the alteration zones in Zakhur District. Calculations of the mass changes in argillic and silicic zones indicate enrichment by Cr, Ni, As, Pb and S and loss of Hg and Cd. Besides the positive correlation of heavy metals with each other, there are significant correlations between them and Mn and Al which may have occurred due to the adsorption processes by manganese, iron oxides and/or clay minerals.

Keywords: Heavy Metals, Alteration, Pollution Index, Mass Change, Zakhur District.

چکیده

زون‌های دگرسانی گرمایی آرژیلیک، آرژیلیک-فیلیک، آرژیلیک پیشرفته و سیلیسی توأم با کانی‌سازی سولفیدی مس، آهن، سرب، روی، کبالت، نیکل، طلا و نقره، مهم‌ترین منابع آلوده‌کننده زمین‌زاد غیرمتمرکز در منطقه زاخور هستند که هاله‌های پراکندگی وسیعی از فلزات به‌صورت ناحیه‌ای ایجاد کرده‌اند. برای ارزیابی میزان آلودگی خاک زراعی روی زون‌های دگرسان‌شده به فلزات سنگین اسمی از نتایج آنالیز چندعنصری ۲۰ نمونه خاک به روش ICP-MS استفاده شده است. تحلیل سه شاخص انباشت ژئوشیمیایی (Igeo)، درجه آلودگی اصلاح‌شده (mCd) و شاخص ریسک اکولوژیکی بالقوه (RI) نشان می‌دهد که خطر آلودگی زیست‌محیطی Pb در رده متوسط تا شدید و As در رده جدی (بسیار شدید) قرار دارند. رده آلودگی شدید سولفور حاکی از تیپ کانی‌سازی سولفید بالا (HS) در زون‌های دگرسانی گرمایی زاخور است. محاسبات تغییرات جرمی فلزات سنگین در دو زون آرژیلیکی و سیلیسی گویای آن است که عناصری چون Cr، Ni، As، Pb و S غنی‌شدگی و عناصر Hg و Cd تهی‌شدگی دارند. در زون آرژیلیک علاوه بر وجود همبستگی‌های مثبت بین فلزات سنگین با یکدیگر، همبستگی معنی‌داری با Mn و Al نیز نشان می‌دهند که می‌تواند به واسطه عملکرد فرآیندهای جذب سطحی توسط اکسیدهای منگنز، آهن و کانی‌های رسی رخ داده باشد.

کلمات کلیدی: فلزات سنگین، دگرسانی، شاخص آلودگی، تبادل جرمی، زاخور.

* Corresponding Author. E-mail Address: kl_siahcheshm@tabrizu.ac.ir

۱- مقدمه

کانی‌سازی سولفیدی و دگرسانی‌های گرمایی^۱ وابسته، به عنوان یکی از فرایندهای زمین‌شناسی غالب در کمربندهای فلزایی، تغییرات ترکیبی و کانی‌شناسی مهمی در سنگ‌های اولیه به وجود می‌آورد. زهاب اسیدی معدن یا AMD^۲، عموماً از زهکشی مواد معدنی سولفیدی تحت شرایط هوازدگی حاصل می‌شود. کانی‌های سولفیدی غیر آهنی برخلاف سولفیدهای آهن دار پتانسیل تولید اسید زیادی ندارند چراکه Fe^{+3} به‌عنوان عامل اکسیدان در دسترس نیست [۱]. کانی‌های متداول تشکیل‌دهنده زهاب اسیدی شامل مارکازیت (FeS)، آرسنوپیریت (FeAsS)، کالکوپیریت ($CuFeS_2$) و کوولیت (CuS) است، ولی پیریت (FeS_2) نقش اصلی در تشکیل زهاب اسیدی دارد [۲]. اکسیداسیون این کانی‌ها طی عملیات معدن‌کاری و افزایش تماس با آب و اکسیژن و نیز بر اثر واکنش‌های شیمیایی بیولوژیکی و شیمیایی تشدید می‌شود [۱]. زهاب اسیدی شامل آلاینده‌های فلزات سنگین است که باعث آزادسازی عناصر فلزی سمی و سنگین از سنگ مادر و تمرکز یا تحرک آنها در محیط خاک یا آب می‌شود. برای مثال، غلظت آرسنیک در خاک، به طور کلی بیشتر از سنگ است. کمترین میزان تمرکز آرسنیک در خاک‌های ماسه‌ای نشأت‌گرفته از فرسایش توده‌های گرانیتی است؛ در حالی که بیشترین میزان تمرکز آرسنیک در خاک‌های رسی یا زون‌های دگرسانی آرژلیک است [۳]. از این رو در چنین مناطقی گسترش و پراکندگی عناصر سمی در منابع آب، خاک و گیاه و ایجاد آلودگی‌های زیست‌محیطی دور از انتظار نیست. به دلیل اثرات مخرب فلزات سنگین بر انسان و محیط‌زیست، ارزیابی آلودگی فلزات سنگین از اهمیت خاصی برخوردار است [۴]. این عناصر همانند Pb, Cr, Zn, Ag و Ni به دلیل سمی بودن^۳، تجزیه‌ناپذیری و تجمع‌پذیری^۴، یکی از جدی‌ترین آلاینده‌ها در محیط طبیعی هستند. فلزات سنگین از منابع طبیعی و مصنوعی به پیکره و بافت‌های موجودات منتقل و انباشت می‌شوند که انباشت در بافت‌ها و بدن جانداران از خطر سمیت آن مهم‌تر است [۵]. عناصر فلزی سنگین و سمی از منشأ غیرمتمرکز طبیعی^۵ می‌تواند از مهم‌ترین منابع آلوده‌کننده آب، خاک و گیاه باشد که از سنگ‌ها و تخریب آنها سرچشمه می‌گیرد [۶]. برای تعیین میزان آلودگی خاک به فلزات سنگین در یک منطقه، باید غلظت عناصر در آن منطقه با یک استاندارد شناخته‌شده مقایسه شود. بهترین نوع مقایسه، مقایسه با

استانداردهای موجود برای همان منطقه (غلظت زمینه طبیعی و غلظت زمینه انسانی) است زیرا شرایط زمین‌شناختی (کانی‌شناسی سنگ مادر، نوع فرایندهای هوازدگی، اندازه ذرات، مقدار رس و مواد آلی) و اقلیمی گوناگون در نقاط مختلف دنیا، غلظت‌های متفاوتی ایجاد می‌کنند. برای این منظور ابتدا باید غلظت زمینه طبیعی خاک منطقه مورد بررسی محاسبه شود.

اهمیت آگاهی از میزان غنی‌شدگی فلزات سنگین در منابع خاک و پتانسیل بالای منطقه زاخور برای کشت محصولات زراعی و باغی و ارتباط مستقیم این مسأله با سلامت انسان، لزوم انجام این پژوهش برای ارزیابی میزان آلودگی فلزات سنگین مختلف به‌عنوان یکی از آلاینده‌های مهم خاک با منشأ دگرسانی‌های گرمایی را آشکار می‌سازد. در این مقاله سعی شده تا علاوه بر بررسی حدود گسترش زون‌های دگرسانی منطقه زاخور به‌عنوان سرمنشاء ایجاد آلودگی، درجه آلودگی خاک به فلزات سنگین نیز با شاخص‌های زمین‌زیست‌محیطی معتبر به تفصیل مورد ارزیابی قرار گیرد.

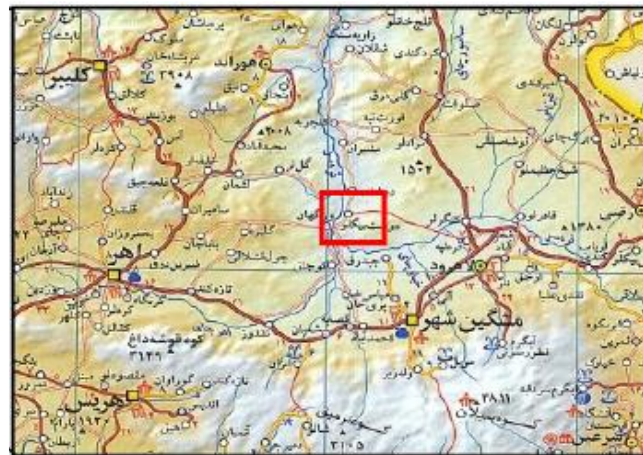
۲- مواد و روش‌ها

۲-۱- زمین‌شناسی منطقه

محدوده مورد بررسی زاخور در گوشه جنوب‌شرقی کمر بند فلزایی قره‌داغ-سبلان به‌عنوان بخشی از زون معدنی و دگرسانی شمال‌غرب مشگین‌شهر محسوب می‌شود. این محدوده در ۲۷ کیلومتری شمال‌غرب شهرستان مشگین‌شهر، بین طول‌های جغرافیایی $32^{\circ} 47'$ تا $35^{\circ} 47'$ و عرض‌های جغرافیایی $32^{\circ} 38'$ تا $34^{\circ} 38'$ واقع شده است (شکل ۱). دارای آب و هوای سرد کوهستانی بوده و متوسط میزان بارندگی منطقه بین ۳۵۰ تا ۴۵۰ میلی‌متر در سال گزارش شده است [۷]. خروجی حوضه آبریز منطقه زاخور، رودخانه قره‌سو است که در جنوب-جنوب‌غربی آن جاری است. واحدهای سنگی منطقه از قدیم به جدید شامل سنگ‌های دگرگونی قبل از کرتاسه از نوع شیست، گنایس، آمفیبولیت، رسوبات کرتاسه شامل آهک‌های پلاژیک صورتی و قرمز رنگ همراه با چرت‌های رادیولاریتی در تناوب با شیل و مارن قرمز، زرد و سبز و واحدهای سنگی دوران سوم است. بر مبنای بررسی‌های انجام شده منطقه پوشیده از ولکانیک‌های ائوسن (بازالت-آندزیت سیلیسی‌شده و آندزیت-بازالت، آندزیت پیروکسن‌دار) است که احتمالاً تحت

شده که منجر به توسعه زون‌های دگرسانی آرژیلیک، آرژیلیک-فیلیک، آرژیلیک پیشرفته و سیلیسی در این توده و سنگ‌های پیرامون شده است (شکل ۲ الف و ب). در بعضی قسمت‌ها نیز کانی‌سازی پراکنده سولفیدی (پیریت) و در بخش جنوبی آثاری از رگه‌های سیلیسی در داخل آن دیده می‌شود. طبق نقشه دگرسانی ۱:۲۰۰۰۰ محدوده (شکل ۳) دگرسانی سیلیسی در بخش شرقی محدوده و دگرسانی آرژیلیک-فیلیک عمدتاً در مرکز محدوده مورد بررسی مشاهده می‌شود که دگرسانی‌های آرژیلیک و آرژیلیک پیشرفته اطراف آن را فرا گرفته‌اند. توسعه رگه‌های سیلیسی نیز محدود به بخش‌هایی از توده مونوزودیوریتی و واحدهای آذرآواری در بخش جنوبی محدوده است [۷].

تأثیر محلول‌های گرمایی حاصل از استوک‌های نفوذی متعدد (مثل گرانیت خانباز و گرانودیوریت خانکندی) در زمان الیگوسن دگرسان شده‌اند. واحدهای آتشفشانی-آذرآواری منطقه شامل توف برش واحد کریستال ویتریک توف واحد بازالت-آندزیت بازالت واحد ویتریک کریستال توف تناوب گدازه بازالتی و توف است. واحدهای کواترنری نیز مجموعه‌ای از تراس‌های قدیمی و رسوبات مخروط‌افکنه، تراس‌های جوان با زمینه اکسید آهن و آبرفت‌های جوان بستر رودخانه است. در بخش مرکزی تا انتهای غربی محدوده یک توده نفوذی مونوزودیوریتی دیده می‌شود. وقوع شکستگی‌های هیدرولیکی موجب ایجاد زون‌های خردشده نفوذپذیر در سنگ میزبان و تسهیل گردش سیالات گرمایی



شکل ۱- موقعیت جغرافیایی محدوده مورد بررسی در اطلس راه‌های ایران [۸]



شکل ۲- الف) دورنمایی از لایه‌های کریستال ویتریک توف با دگرسانی‌های انتخابی آرژیلیک و فیلیک ب) دگرسانی آرژیلیک

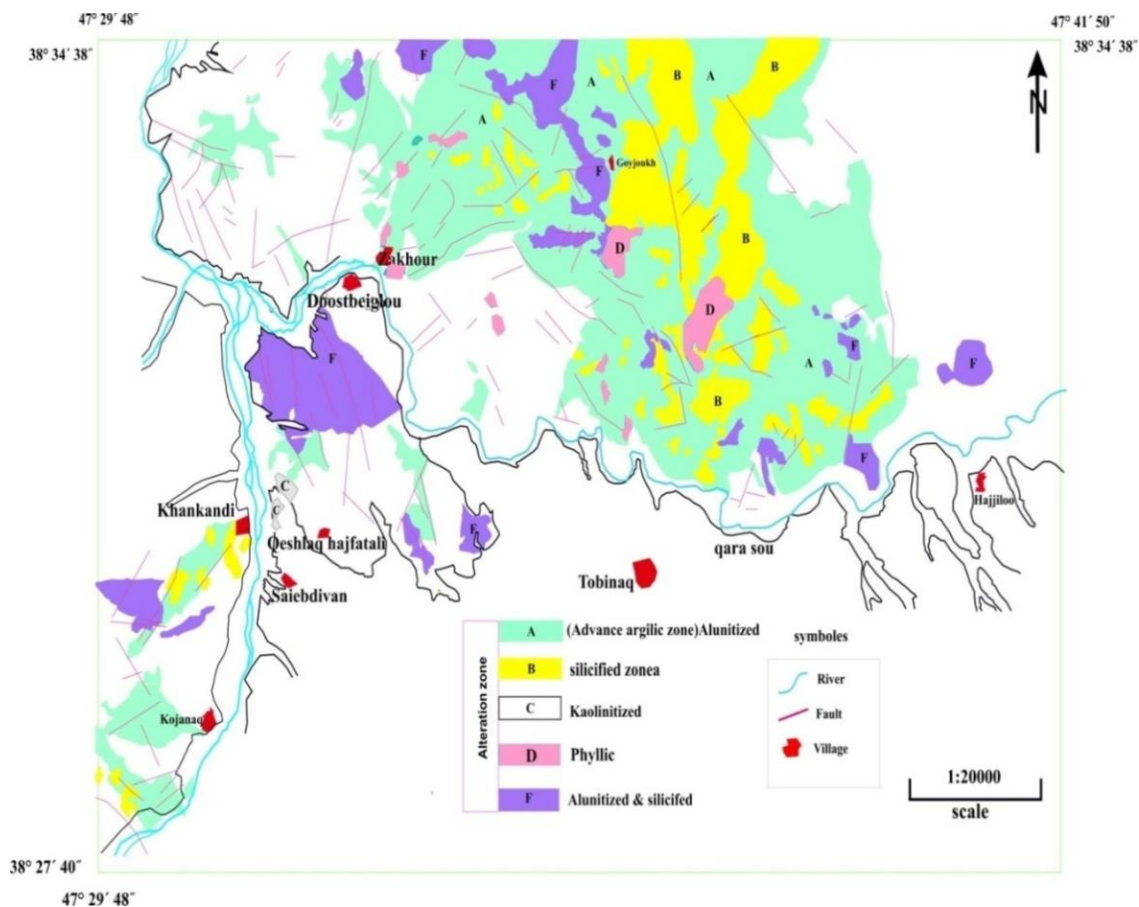
مینرالیزه و دگرسانی این منطقه، حدود ۲۰ نمونه خاک از افق‌های سطحی برداشت شد. برای این منظور طبق استانداردهای گودالی به قطر ۲۵ و عمق تقریبی ۳۰ سانتی‌متر حفر و بعد از برداشت نمونه‌های خاک به وزن تقریبی یک کیلوگرم، ۵۰۰ گرم آن به عنوان شاهد نگهداری و ۵۰۰ گرم آن نیز به آزمایشگاه برای تجزیه شیمیایی

۲-۲- روش کار

ارتباط واحدهای آذرین و زون‌های دگرسانی-کانی‌سازی شده و میزان گسترش زون‌های دگرسانی گرمایی با تهیه نقشه زمین‌شناسی و نقشه دگرسانی در قالب بررسی‌های صحرائی تعیین شد. علاوه بر آن برای تجزیه شیمیایی خاک‌های زراعی، باغی، مرتعی و بایر روی زون‌های

تجزیه شیمیایی ۴۴ عنصری قرار گرفت. بر اساس یافته‌های آنالیزی ۲۰ نمونه خاک، مقادیر هشت عنصر سمی و سنگین As, Hg, Cr, Cd, S, Pb, Zn, Ni با شاخص‌های مختلف تعیین و میزان آلودگی مورد ارزیابی قرار گرفتند. با توجه به محوریت این پژوهش بر تعیین ارتباط زون‌های دگرسانی و کانی‌سازی منطقه در انباشت فلزات سنگین خاک‌های حاصله، علاوه بر تهیه نقشه دقیق محدوده‌های دگرسانی و کانی‌سازی از ۴ نمونه لیتیک برداشت شده از زون‌های دگرسانی نیز آنالیز ICP-MS به عمل آمد که نتایج حاصل در محاسبات تبادلات جرمی به کار گرفته شده است.

منتقل شد. برای نگهداری و انتقال نمونه‌ها به آزمایشگاه از کیسه‌های پلاستیکی استریل مقاوم در برابر رطوبت و مخصوص نمونه‌برداری استفاده شد. در آزمایشگاه پس از خردایش نمونه‌های خشک‌شده با چکش لاستیکی، برای تفکیک قطعات درشت خاک از بخش ماسه‌ای ریز (عبوری الک ۴۰) و سیلت و رس (عبوری الک ۲۰۰) از روش دانه‌بندی مکانیکی و تر استفاده شد. حدود ۵ گرم از بخش ریزدانه هر نمونه با روش استاندارد چینی GB 15618-1995 [۹] به صورت انحلال اسیدی گرم ۶ با تیزاب سلطانی^۷ حل شده و سپس محلول به دست آمده به روش ICP-MS مورد



شکل ۳- نقشه گسترش زون‌های دگرسانی هیدروترمالی در منطقه زاخور

می‌شود که با در نظر گرفتن غلظت زمینه طبیعی روند آلودگی‌های احتمالی آشکار خواهد شد.

روش‌های متفاوتی برای تخمین درجه غنی‌شدگی/آلودگی خاک توسط فلزات سنگین وجود دارد که هر کدام از محققان مقیاس و طبقه‌بندی متفاوتی را برای تبدیل مقادیر عددی غلظت‌ها به یک حالت توصیفی ارائه کرده‌اند. سه شاخص آلودگی که در این تحقیق مورد بحث قرار گرفته‌اند به شرح زیر است:

۳- نتایج و بحث

۳-۱- شاخص‌های آلودگی

برای بررسی میزان آلودگی نمونه‌های خاک بالای زون‌های مختلف دگرسانی، مقادیر عناصر فلزی با غلظت زمینه طبیعی (غلظت میانگین هموزن شده) خاک منطقه مورد مقایسه قرار گرفت و غنی‌شدگی یا تهی‌شدگی آنها تعیین شد. در بررسی‌های زیست‌محیطی تغییرات غلظت‌های عنصری با شاخص‌های آلودگی مختلفی ارزیابی

است. برای تعیین میانگین غلظت هم‌وزن شده نیز از غلظت میانگین فلزات سنگین در انواع واحدهای سنگی منطقه و نسبت مساحت هر واحد سنگی مادر به مساحت کل منطقه مورد بررسی استفاده شده است.

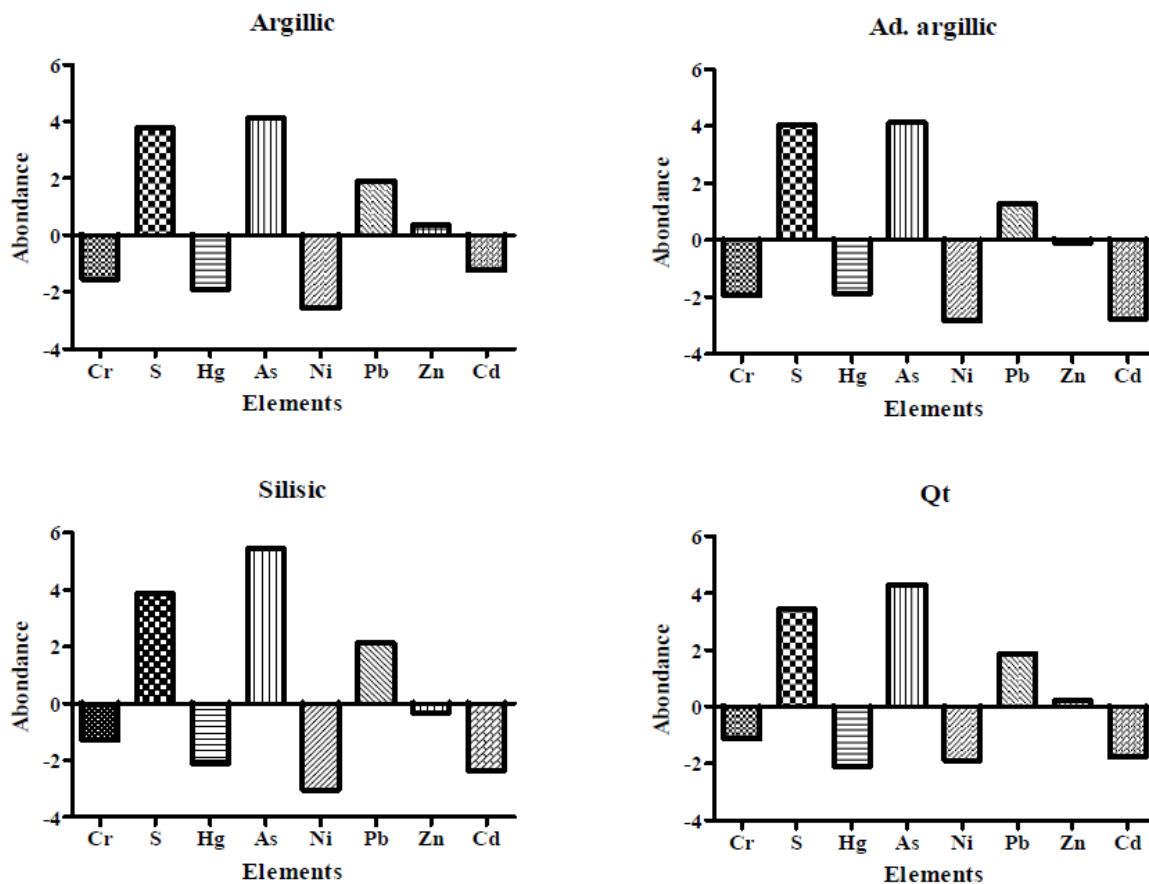
مطابق شکل ۴ عناصر کروم، جیوه، نیکل و کادمیوم در هر سه زون دگرسانی و در رسوبات کواترنری جزء رده کاملاً غیرآلوده قرار می‌گیرند. عنصر Zn در زون دگرسانی آرژیلیک در رده غیرآلوده تا آلودگی متوسط و در زون دگرسانی آرژیلیک پیشرفته، سیلیسی و رسوبات کواترنری در رده کاملاً غیرآلوده قرار دارد. عنصر Pb در زون دگرسانی آرژیلیک پیشرفته در رده متوسط و در زون‌های دگرسانی آرژیلیک و سیلیسی و کواترنری در رده متوسط تا شدید قرار می‌گیرد. عنصر As در هر سه زون و رسوبات کواترنری با داشتن درجه آلودگی بیشتر از ۴، رده آلودگی شدید- بسیار شدید و بسیار شدید را نشان می‌دهد. عنصر S نیز در رده آلودگی شدید قرار می‌گیرد.

الف) شاخص انباشت ژئوشیمیایی (Igeo[^])

رویکردی مفید برای ارزیابی آلودگی خاک به فلزات سنگین است. در این روش درجه آلودگی فلزات را بر اساس مقدار عددی، در ۷ رده غنی‌شدگی افزایشی (۰-۶) از غیر آلوده تا شدیداً آلوده طبقه‌بندی می‌کنند [۱۰]. این شاخص نسبت غلظت فلز سنگین در رسوب به غلظت زمینه فلز را طبق رابطه زیر مورد ارزیابی قرار می‌دهد:

$$Igeo = \log_2\left(\frac{Cn}{1.5Bn}\right)$$

Igeo: شاخص انباشت ژئوشیمیایی Cn: غلظت فلز سنگین n در رسوب؛ Bn: غلظت زمینه طبیعی هم‌وزن شده است که نسبت به غلظت عناصر موجود در شیل یا میانگین پوسته زمین معیار متناسب‌تری محسوب می‌شود. ضریب ۱/۵ به‌عنوان ضریب کاهش اثر تغییرات احتمالی در غلظت زمینه است که احتمالاً به تغییرات سنگ‌شناسی منشاء خاک‌ها نسبت داده شود. غلظت زمینه طبیعی از میانگین غلظت هم‌وزن شده‌ی نمونه‌های خاک منطقه به‌دست آمده



شکل ۴- نمودار ستونی شاخص زمین انباشت فلزات سنگین در زون‌های دگرسانی مختلف.

پاسخ محیط معرفی شده است که به صورت زیر محاسبه می‌شود:

$$E_r^i = Tr \times Cf$$

$$Tr \times Cf = Er$$

$$RI = \sum_{i=1}^n Er$$

$$Cf = C_{\text{sample}} / Cn$$

E_r^i میزان ریسک اکولوژیکی، RI شاخص ریسک اکولوژیکی بالقوه و ^{137}Tr به عنوان ضریب پاسخ سمیت فلز سنگین و Cn و C_{sample} به ترتیب برابر غلظت عنصر سمی اندازه‌گیری شده در نمونه خاک و غلظت مرجع است.

بر این اساس ۴ رده برای RI و ۵ رده برای E_r تعریف شده است (جدول ۲). طبق نتایج به دست آمده شاخص ریسک اکولوژیکی بالقوه خاک منطقه زاخورد حدود ۴۷۸/۸ و طبق جدول ۳ در رده خطر جدی قرار می‌گیرد. مقدار E_r نیز برای عنصر سرب در رده خطر متوسط و برای عنصر آرسنیک در رده خطر بسیار بالا قرار داشته و برای سایر عناصر در رده کمترین مقدار قرار می‌گیرد.

از روی نتایج محاسبات شاخص‌های مذکور از نمونه‌های متعلق به زون‌های دگرسانی مختلف، نمودارهای جعبه‌ای شاخص زمین انباشت برای هر زون به تفکیک ترسیم شد (شکل ۵ الف، ب و ج). نمودارهای جعبه‌ای این امکان را می‌دهد که زون دگرسانی با بیشترین پتانسیل آلودگی عناصر سنگین را شناسایی کرد. نمودار جعبه‌ای شاخص زمین انباشت در زون آرژیلیکی برای عناصر آرسنیک و کروم چولگی منفی نشان می‌دهد و در زون دگرسانی سیلیسی برای عناصر سرب و روی چولگی منفی نشان می‌دهد. عنصر جیوه همانطور که از نمودارهای جعبه‌ای نیز قابل مشاهده است در همه زون‌ها دارای توزیع نرمال میان داده‌هاست که حاکی از پراکندگی یکنواخت در منطقه است.

جدول ۲- استاندارد طبقه‌بندی E_r^i و RI

مقدار E_r^i	درجه ریسک اکولوژیکی	مقدار RI	سطح آلودگی محیط زیست
≤ 40	خطر پایین	≤ 110	کم
40 - 79	خطر متوسط	110 - 150	متوسط
80 - 159	خطر قابل توجه	200 - 400	قوی
160 - 320	خطر بالا	> 400	خیلی قوی
> 320	خطر بسیار بالا		

ب) شاخص درجه آلودگی اصلاح شده (mCd)

شاخص درجه آلودگی (Cd) معیاری جامع برای اندازه‌گیری آلودگی است این روش توسط Hakanson (1980) ارائه شده و بر اساس محاسبه فاکتور آلودگی (Cf) برای هر آلاینده استوار است. محاسبه فاکتور آلودگی نیازمند میانگین‌گیری از حداقل ۵ داده از رسوبات سطحی در سطح منطقه برای برآورد میانگین غلظت آلاینده در هر ناحیه است.

$$Cf = Mx / Mb$$

$$Cd = \sum_{i=1}^n Cf_i$$

در رابطه فوق Mx و Mb به ترتیب نشان‌دهنده غلظت میانگین فلز در رسوبات آلوده و غیرآلوده است. به خاطر وجود محدودیت‌هایی در شاخص درجه آلودگی فوق، [۱۱] یک رابطه اصلاح شده بر اساس شاخص درجه آلودگی به صورت زیر ارائه کرده است:

$$mCd = \frac{\sum_{i=1}^n Cf_i}{n}$$

n تعداد پارامترهای مورد بررسی است. استفاده از رابطه جدید و محاسبه mCd امکان بررسی فلزات سنگین بیشتری را میسر کرده و بررسی با محدودیت کمتری انجام می‌شود. به دلیل میانگین‌گیری در این شاخص، تأثیرات منفرد مقادیر انباشتگی آلاینده‌ها در نتیجه نهایی از الگوی عمومی آلودگی در منطقه، از بین خواهد رفت. بر اساس جدول درجه‌بندی سطح آلودگی بر مبنی شاخص mCd [۱۱]، مقدار شاخص درجه آلودگی اصلاح شده مطابق با جدول ۱ برای کل عناصر سنگین برابر ۹/۸۸ به دست آمده که دامنه خطر آن تهدیدآمیز و در درجه بسیار بالای آلودگی رده‌بندی می‌شود.

جدول ۱- شاخص آلودگی اصلاح شده و پارامترهای

element	مورد بررسی					
	Cr	As	Ni	Pb	Zn	Cd
avarage	۴۸/۰۰	۵۶/۷۶	۲۰/۲۲	۱۴۵/۷۶	۸۱/۷۳	۰/۱۸
cf	۰/۴۷	۳۱/۵۳	۰/۲۴	۱۰/۴۱	۱/۱۷	۱/۱۹
cd	۷۹/۰۸					
mcd	۹/۸۸					

ج) شاخص ریسک اکولوژیکی بالقوه فلزات

سنگین (RI)

این شاخص توسط هکنسون [۱۲] برای ارزیابی آلودگی فلزات سنگین خاک با مینا قرار دادن سمیت فلز و

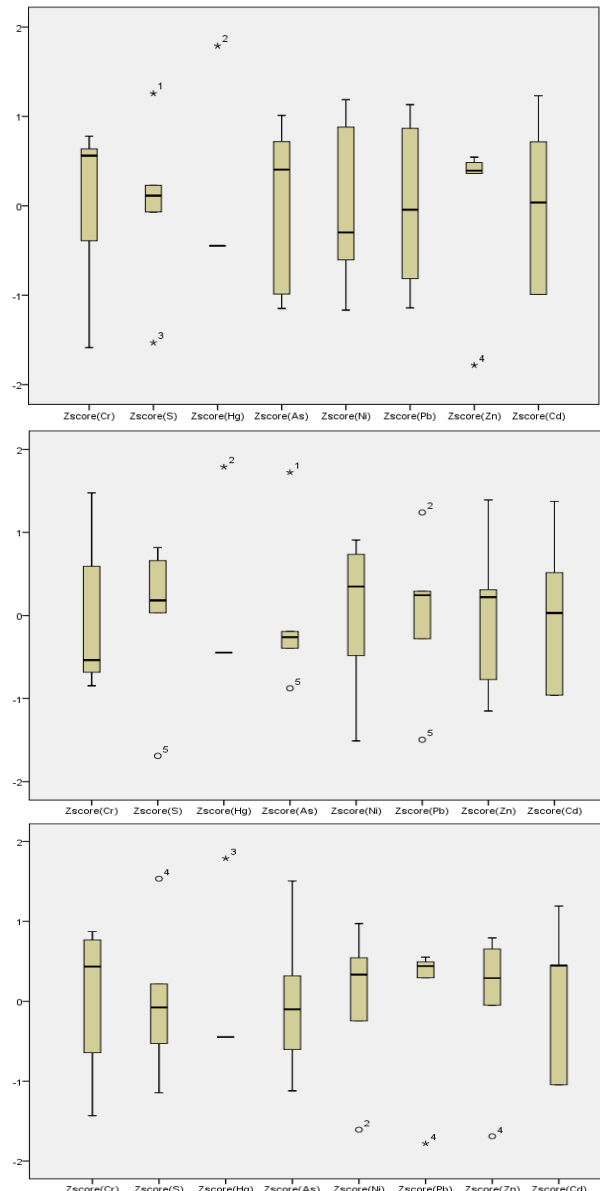
جدول ۳- ارزیابی شاخص ریسک اکولوژیکی بالقوه فلزات سنگین خاک در منطقه زاخو

Elements	Toxicity coefficient	Observed value mg/kg	Relative ratio mg/kg	Cf	Er ⁱ	Hazard level
Cr	۲/۰۰	۴۹/۶۷	۱۰۲/۰۰	۰/۴۹	۰/۹۷	Tiny
As	۱۰/۰۰	۶۷/۴۵	۱/۸۰	۳۷/۴۷	۳۷۴/۷۰	Serious
Ni	۳/۰۰	۲۱/۶۸	۸۴/۰۰	۰/۲۶	۰/۷۷	Tiny
Pb	۵/۰۰	۱۳۰/۰۹	۱۴/۰۰	۹/۲۹	۴۶/۴۶	Middle
Zn	۱/۰۰	۷۶/۶۳	۷۰/۰۰	۱/۰۹	۱/۰۹	Tiny
Cd	۳۰/۰۰	۰/۱۹	۰/۱۵	۱/۲۷	۳۸/۱۷	Tiny
RI			۴۷۸/۸			Strong

۳-۲- بررسی تغییرات جرمی

برای کمی کردن تغییرات شیمیایی رخ داده در سنگ اولیه طی دگرسانی و بررسی تحرک عناصر از روش موازنه جرمی ایزوکون گرت [۱۳] استفاده شده است که بر مبنای ترسیم خط ایزوکون از محدوده انحراف معیار عناصر غیر متحرک استوار است. در این بررسی، Al و Ti که تغییرپذیری اندکی طی فرایندهای دگرسانی داشته‌اند، به عنوان عناصر شاخص بی تحرک انتخاب شدند. میزان تغییر جرم برای زون‌های دگرسانی طبق رابطه $\Delta M = [(1/S) - 1] * 100$ و تغییر ترکیبی مطلق (ΔC) نیز از رابطه $\Delta C = 1 - (1/S) * (C^a/C^0)$ محاسبه شده است. S گرادیان ایزوکون عنصر غیرمتحرک و C^a/C^0 نسبت غلظت‌های عناصر در نمونه دگرسان و نمونه کمتر دگرسان متناظر است. نتایج حاصل از این محاسبات برای زون‌های دگرسانی آرژلیک و سیلیسی در شکل ۶ الف و ب آورده شده و به تحلیل رفتار ژئوشیمیایی عناصر اصلی، لیتوفیل درشت‌یون^{۱۴} و جزئی عبوری^{۱۵} طی تکوین زون‌های دگرسانی محدوده زاخو با تأکیدی ویژه بر فلزات سنگین پرداخته شده است:

الگوی تغییرات جرمی عناصر سنگین مورد بحث این تحقیق در دو زون دگرسانی آرژلیک و سیلیسی رفتار تقریباً مشابهی دارند. این مسأله ناشی از قرابت مقادیر شاخص شیمیایی دگرسانی^{۱۶} این دو زون دگرسانی است که از رابطه $CIA = Al_2O_3 / (Al_2O_3 + Na_2O + K_2O + CaO)$ به دست می‌آید. با توجه به بررسی‌های کانی‌شناسی و ژئوشیمیایی انجام شده و با در نظر گرفتن شرایط فیزیکی و شیمیایی واکنش‌های دگرسانی وجود محلول‌های گرمایی حرارت پایین با اسیدیته بالا و غنی از گوگرد را می‌توان محرز دانست. تأثیر این محلول بر سنگ میزبان باعث شست‌وشوی بقایای فلزات قلیایی و قلیایی خاکی از ساختمان فلدسپارها و کانی‌های فرومنیزین شده و در نهایت زون دگرسانی



شکل ۵- الف) نمودار جعبه‌ای شاخص زمین انباشت عناصر سنگین در زون آرژلیک؛ ب) سیلیسی و ج) رسوبات کواترنری

سیلیسی به صورت پچ‌ها و رگه‌های سیلیسی برجا مانده است.

طبق شکل ۶ الف و ب، کاهش Co طی تکوین زون‌های سیلیسی و آرژیلیک نشان‌دهنده شکسته شدن کانی‌های فرومنیزین است. بخش اعظم کبالت در سنگ میزبان در ساختمان کانی‌های Mg دار مانند الیون و پیروکسن وارد شده که با دگرسانی این کانی‌ها از سنگ خارج می‌شود. Ti معمولاً طی فرایندهای دگرسانی به شکل بی‌تحرك عمل می‌کند. به نظر می‌رسد افزایش جرم آن طی تکوین زون دگرسانی سیلیسی نه به واسطه افزایش واقعی جرم بلکه به واسطه غنی‌شدگی در جازای این عنصر در نتیجه کاهش حجم سیستم رخ داده است. در نمونه‌های مورد بررسی Ni روند غنی‌شدگی نشان داده که این موضوع می‌تواند به واسطه شباهت بار و شعاع یونی با Mg^{2+} و Fe^{2+} و تثبیت و تمرکز آن توسط اکسیدهای آهن و کلریت صورت گرفته باشد. در زون آرژیلیک Fe و Cr دارای همبستگی مثبت ($r = 0.64$) است (جدول ۴- الف). افزایش جرم Cr در سیستم می‌تواند دلیلی بر نقش مؤثر فرایندهای روبش و تمرکز^{۱۷} توسط فازهای کانایی Fe دار در تثبیت این عنصر باشد. Cr به طور کلی در pH بین ۶ تا ۸ به صورت Cr^{+6} به مقدار جزئی محلول است و غالباً با اکسیدهای آهن پیوند داده و بیشتر به صورت ذرات دانه‌ریز و فاز معلق حمل می‌شود [۱۴]. همچنین غنی‌شدگی Cr در سیستم می‌تواند صرفاً به این معنا باشد که محلول‌های اسیدی و سولفات‌ها عامل این دگرسانی‌ها قادر به جابه‌جایی کروم نبوده‌اند یا غلظت بالای در سنگ مادر داشته‌اند. افزایش جرم As و Pb طی تکوین این زون دگرسانی دلیلی بر ورود عناصر مذکور توسط محلول‌های هیپوژن و باز بودن سیستم دگرسانی است. بررسی‌ها نشان می‌دهد که Pb تمایل زیادی به جذب شدن سطحی در کربنات‌ها یا اکسیدهای آهن و منگنز دارد [۱۵]. Pb با مواد آلی کمپلکس تشکیل می‌دهد، ولی به دلیل تحرك کم رسوب کرده و کمپلکس‌ها اثر کمتری در تحرك آن دارند. غنی‌شدگی نسبتاً زیاد As در اغلب نمونه‌ها و همبستگی مثبت آن با Fe و S (جدول ۵ الف و ب) بیانگر جایگزینی به جای آهن در شبکه پیریت و سایر سولفیدهاست. رفتار Zn تا حد زیادی به pH سیال بستگی دارد [۱۶]، به طوری که در pH های خنثی، کمپلکس‌های کلریدی تشکیل می‌دهد. دلیل غنی‌شدگی نسبی آن در زون آرژیلیک احتمالاً به دلیل حضور در ساختمان سیلیکات‌های فرومنیزیمی است. نمونه‌های با دگرسانی آرژیلیک

تهی‌شدگی Cu را نشان می‌دهند. با توجه به این که در منطقه آثاری از کانی‌سازی مس نیز دیده می‌شود، این تهی‌شدگی می‌تواند حاصل شست‌وشوی مس از زون‌های اولیه عمقی و ترسیب آن در رگه‌های سولفیدی هوازده زون فیلیک و یا در ارتباط با فیکس شدن آن به صورت کربنات مس در زون‌های اکسیدان سطحی باشد. ماهیت کالکوفیل بودن عنصر Cd باعث جایگزینی آن در ساختار کانی‌های سولفیدی می‌شود ولی به دلیل ناپایدار بودن کانی‌های سولفیدی در شرایط اکسیدان سطحی و تجزیه آن‌ها باعث انحلال‌پذیری کادمیوم و تحرك آن خواهد شد. با توجه به ویژگی‌های ژئوشیمیایی عنصر Hg، کمپلکس‌های سولفیدی آن حتی در دماهای پایین پایدار بوده و به راحتی سیستم را ترک خواهند کرد. با این توضیح، تهی‌شدگی این عنصر در زون‌های دگرسانی سیلیسی و آرژیلیکی قابل توجیه است.

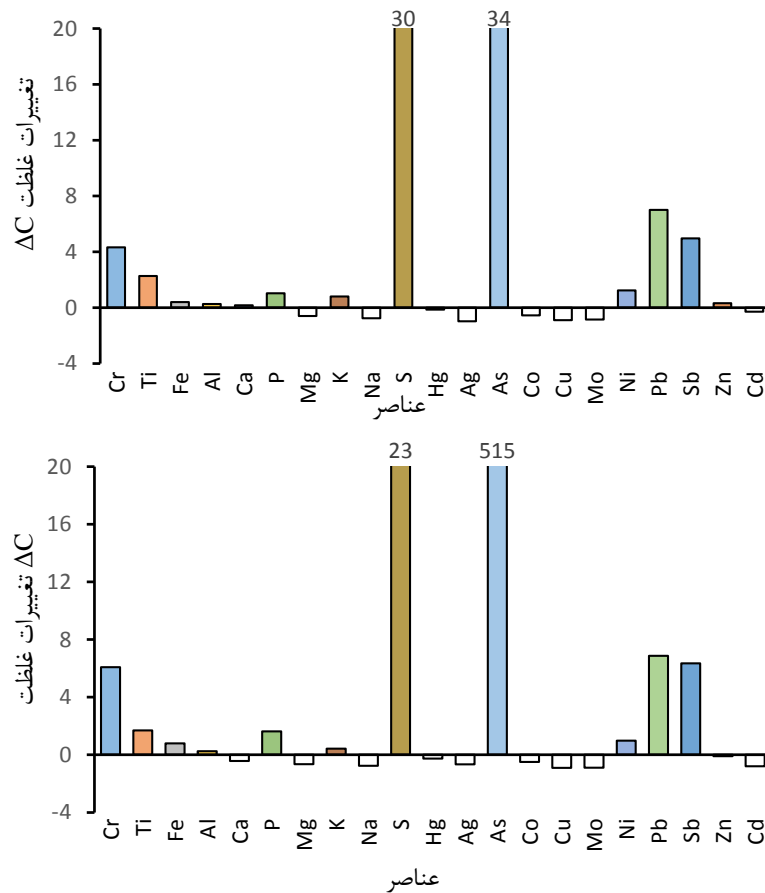
در این دگرسانی به علت سرپسیتی شدن فلدسپارها و کانی‌های فرومنیزین، K در سرپسیت و کانی‌های رسی تثبیت شده و افزایش جزئی نشان می‌دهد. تهی‌شدگی عناصر Ca, Mg, Na می‌تواند با دگرسانی پلاژیوکلاز، بیوتیت و آمفیبول در این زون دگرسانی حادث شده باشد. غنی‌شدگی P می‌تواند دلیلی بر ترسیب کانی‌های فسفاتی ثانویه احتمالی در زون دگرسانی باشد [۱۷]. Fe موجود در کانی‌های مافیک طی دگرسانی شسته می‌شود. این آهن در جای دیگر ممکن است رسوب کند و وارد ساختمان کانی‌های آهن دار دگرسانی شود. بخشی نیز ممکن است به صورت سولفید آهن (پیریت) رسوب کند. حضور کانی‌های سولفیدی و اکسیدی مانند پیریت، کالکوپیریت، گالن، اسفالریت، مولیبدینیت، همتایت، مگنتیت، گوتیت، لیمونیت به همراه زون‌های دگرسانی می‌تواند در جذب عناصر سنگین مؤثر باشد.

جایگزینی ایزومورفیسم عناصر سنگین به جای عناصر اصلی ساختمان سیلیکات‌ها، اکسیدها و سولفیدهای اولیه زیست‌بوم‌های پیرامون خود را با خطر چندانی مواجه نمی‌سازد؛ زیرا تحرك و زیست‌دسترسی آنها شدیداً محدود است. اما اگر این عناصر جذب سطحی کلوئیدهایی مانند کانی‌های رسی، هیدروکسیدهای آهن و منگنز و یا مواد آلی باشند، به راحتی می‌توانند با تغییر شرایط محیطی مانند Eh و pH وارد سامانه‌های زیست‌شناختی شوند و آنها را آلوده سازند.

طبق نتایج حاصل از ضرایب همبستگی بین عناصر (جدول ۵ الف و ب)، در زون دگرسانی آرژیلیک

مثبت این گروه از عناصر با Mn و Al است که می‌تواند به واسطه عملکرد فرآیندهای جذب سطحی توسط اکسیدهای منگنز و آهن و کانی‌های رسی رخ داده باشد (همانند همبستگی منگنز با Zn, Cd, Co, V, Ni و Pb به ترتیب: ۰/۸۵، ۰/۷۲، ۰/۷۲، ۰/۷۱، ۰/۵۹ و ۰/۵۵).

همبستگی‌های مثبت معنی‌داری بین اغلب فلزات سنگین با یکدیگر ملاحظه می‌شود به‌عنوان مثال همبستگی وانادیم با Hg, Ni, Co (به ترتیب ۰/۹۹، ۰/۸۶ و ۰/۸)؛ همبستگی کروم با Hg, Ni, Co (به ترتیب ۰/۶۲، ۰/۶۸ و ۰/۴۹) کادمیم با Ni (۰/۵۵). نقطه عطف این موضوع همبستگی



شکل ۶- نمودار ستونی تغییرات جرمی عناصر سنگین در کنار سایر عناصر، (الف) زون دگرسانی آرژلیک و (ب) زون سیلیسی

پایداری کانی‌های ثانویه‌ای که بتوانند میزبان این عناصر باشند، بستگی دارد. در حالت کلی همبستگی‌های مثبت معنی‌دار بین عناصر در خاک را می‌توان ناشی از عوامل متعددی همانند ورود در ساختار کانی‌های ثانویه، جذب سطحی روی کانی‌های رسی، مواد آلی و فازهای کلوئیدی، جذب توسط اکسیدها و هیدروکسیدهای آهن و منگنز دانست. در نهایت چنانچه فلزات سنگین شسته‌شده نتوانند در شبکه کانی‌های دیگر جایگزین یا جذب شوند در اثر عملکرد سیالات متحرک شده و سیستم دگرسانی را ترک خواهند کرد و با شست‌وشوی بیشتر از درون زون‌های دگرسانی، وارد محیط‌های ژئوشیمیایی ثانویه مثل خاک یا آب خواهند شد.

به طور کلی، نتایج بررسی تغییرات جرمی عناصر طی تکوین زون‌های دگرسانی در منطقه زاخور نشان می‌دهد که تراوش سیالات گرمایی ناشی از استوک مونزودیوریتی منطقه همراه با خارج شدن برخی عناصر از سنگ میزبان آتشفشانی و اضافه شدن برخی عناصر دیگر هستند، طوری که روابط جرم بین سنگ مادر و محصولات دگرسانی، از طریق همین افزایش و کاهش عناصر تعیین می‌شود. کاهش عناصر معمولاً نتیجه تجزیه کانی‌های اولیه سنگ مادر و وارد شدن آنها به فاز سیال بوده [۱۸، ۱۹] و این عناصر در بخش‌های دیگر سیستم توزیع مجدد یافته و یا ته‌نشین شده‌اند. افزایش غلظت عناصر سنگین در زون‌های دگرسانی، به میزان پایداری کانی‌های اولیه میزبان آنها و نیز امکان تشکیل

جدول ۴- مقادیر ضرایب همبستگی بین عناصر در الف) زون دگرسانی آرژیلیک و ب) زون سیلیسی.

Pearson Correlation- argillic alteration zone															
	Cr	Mn	Fe	Al	V	Mg	S	H	As	Co	Cu	Ni	Pb	Zn	Cd
Cr	۱														
Mn	/۱۶۳	۱													
Fe	/۶۴۱	/۶۱۳	۱												
Al	/۶۷۲	/۴۴۱	/۰۲۵	۱											
V	/۶۴۷	/۷۱۱	/۰۲۹	/۴۸۲	۱										
Mg	/۴۰۷	/۶۹۸	/۰۴۵	/۰۵۹	/۸۰۸	۱									
S	/۱۲۸	/۳۲۳	/۵۵۵	/۶۱۷	/۱۸۶	/۴۰۴	۱								
Hg	/۴۹۲	/۳۸۵	/۰۷۹	/۴۷۴	/۸۰۴	/۳۴۷	/۱۲۱	۱							
As	/۳۵۷	/۳۷۴	/۳۴۷	/۶۳۴	/۲۰۸	/۶۷۲	/۵۱۱	۱۵	۱						
Co	/۶۱۹	/۷۲۳	/۰۲۲	/۴۱۱	*	/۸۶۲	/۲۴۲	۷۵	/۲۹۷	۱					
Cu	/۶۲۳	/۳۰۵	/۱۱۷	/۸۳۸	/۱۹۷	/۰۴۸	/۶۰۷	۰۳	/۵۲۷	/۱۶۲	۱				
Ni	/۶۸۱	/۵۴۹	/۲۵۶	/۲۲۴	/۸۶۵	*	/۴۵۷	۴۶	/۴۲۷	*	/۱۹۲	۱			
Pb	/۰۹۴	/۵۹۴	/۴۹۴	/۰۹۳	/۰۴۲	/۴۱۹	/۳۶۶	۴۹	/۴۲۷	/۰۹۱	/۴۴۴	۲۳	۱		
Zn	/۳۳۹	/۸۴۹	/۸۷۱	/۰۴۲	/۴۳۵	/۴۸۲	/۲۵۸	۲۷	/۵۵۴	/۴۵۳	/۱۶۲	۲۱	/۴۴۴	۱	
Cd	/۲۳۴	/۷۱۶	/۳۰۸	/۲۵۸	/۳۶۵	/۶۷۱	/۲۱۵	۲۲	/۴۲۸	/۴۱۳	/۵۳۷	۵۵	*	/۴۲۸	۱

Pearson Correlation- silicic alteration zone															
	Cr	Mn	Fe	Al	V	Mg	S	H	As	Co	Cu	Ni	Pb	Zn	Cd
Cr	۱														
Mn	/۳۴۹	۱													
Fe	/۳۴۵	/۱۵۰	۱												
Al	/۲۵۰	/۵۹۷	/۱۱۱	۱											
V	/۳۸۱	/۴۳۷	/۷۶۳	/۶۱۲	۱										
Mg	/۰۴۱	/۶۵۷	/۳۱۸	/۱۲۸	/۱۸۶	۱									
S	/۴۲۶	/۷۶۹	/۱۱۴	/۷۳۳	/۴۸۱	/۰۲۸	۱								
Hg	/۰۵۹	/۳۸۴	/۱۱۱	/۷۰۴	/۴۱۱	/۲۲۲	/۴۳۳	۱							
As	/۱۸۷	/۳۰۴	*	/۰۷۲	/۵۷۵	/۵۰۷	/۰۵۳	۳۵	۱						
Co	/۳۱۵	*	/۱۶۱	/۵۱۶	/۴۲۶	/۷۵۳	/۶۷۳	۵۴	/۳۲۵	۱					
Cu	/۸۰۷	/۳۵۷	/۵۰۷	/۱۸۲	/۳۹۴	/۲۲۳	/۶۱۱	۲۳	/۳۸۳	/۲۶۰	۱				
Ni	/۰۹۸	/۶۸۲	/۲۷۵	/۰۴۰	/۱۸۱	*	/۰۶۵	۳۴	/۴۳۷	/۷۸۰	/۱۷۰	۱			
Pb	/۱۷۲	/۵۸۴	/۴۷۱	/۲۳۰	/۷۷۲	/۶۷۴	/۲۳۴	۰۲	/۲۷۸	/۶۵۵	/۴۸۰	۷۱	۱		
Zn	/۱۵۵	*	/۲۴۰	/۴۱۱	/۳۶۱	*	/۴۴۴	۱۲	/۴۳۲	*	/۰۶۳	*	/۷۰۱	۱	
Cd	/۵۴۳	/۸۵۴	/۰۶۰	/۶۵۶	/۳۶۰	/۱۷۴	/۹۷۵	۳۳	/۱۱۸	/۷۷۳	/۶۸۱	۲۲	/۲۴۳	/۵۶۷	۱

۴- نتیجه گیری

در این پژوهش به تعیین غلظت و بررسی توزیع فلزات سنگین و سمی در افق خاک سطحی برجای نهشته شده بر زون‌های دگرسانی مختلف در منطقه زاخور پرداخته شده و نتایج زیر را در پی داشته است:

۱- فعالیت سیستم گرمابی و توسعه زون‌های دگرسانی آرژیلیک، آرژیلیک-فیلیک، آرژیلیک پیشرفته، سیلیسی و به همراه کانی‌سازی سولفیدی و اکسیدی با منشاء‌های زمین‌زاد غیرمتمرکز مهم‌ترین منابع آلوده‌کننده فلزات سنگین در این منطقه هستند.

۲- مقایسه غلظت عناصر با میانگین غلظت هم‌وزن شده نمونه‌های خاک منطقه نشان می‌دهد که مقادیر As، Pb و سولفور بالاتر از حد استاندارد است.

۳- طبق شاخص Igeo عناصر کروم، جیوه، نیکل، کادمیوم و تا حدودی روی در هر سه زون دگرسانی و در رسوبات کواترنری جزء رده کاملاً غیرآلوده قرار می‌گیرند. Pb و S در رده متوسط تا شدید و As در هر سه زون و رسوبات کواترنری با داشتن درجه آلودگی بیشتر از ۴ رده آلودگی شدید تا بسیار شدید را نشان می‌دهد.

۴- طبق شاخص mCd مقدار شاخص درجه آلودگی اصلاح شده برای کل عناصر سنگین برابر ۹/۸۸ به دست آمده

تشكر و قدرداني

نويسندگان مقاله بر خود لازم مي دانند از همكاري بي شائبه مهندس عليرضا صفاري و نيز مديريت تحصيلات تكميلي دانشگاه تبريز، همچنين داوران و دست اندركاران محترم مجله قدرداني كنند.

بي نوشتها

- ¹Hydrothermal alteration
- ²AMD (Acid mine drainage)
- ³Toxicity
- ⁴Bioaccumulation
- ⁵Decentralized natural resource
- ⁶Hot acid digestion
- ⁷Aqua regia
- ⁸Geoaccumulation index
- ⁹Modified contamination degree
- ¹⁰Contamination factor
- ¹¹Potential ecological risk index
- ¹²Monomial potential ecological risk factor
- ¹³Metal toxic response factor
- ¹⁴LILE
- ¹⁵TRTE
- ¹⁶CIA (Chemical index of alteration)
- ¹⁷Scavenging

منابع

- [1] Lottermoser BG. Mine Wastes: Characterization, Treatment and Environmental Impacts.: Springer-Verlag; Berlin; **2010**.
- [2] Johnson BD, Hallberg KB. Acid mine drainage remediation options: a review, Science of the Total Environment; **2005**; **338**: 3 – 14.
- [3] Yan- Chu H. Arsenic Distribution in Soils. In: Arsenic in The Environment, Part I, Cycling and Characterization, Ed. J. O. Nriagu; **1994**: 17- 51.
- [4] Krzysztof L, Danuta L, Irena K. Metal contamination of farming soils affected by industry. Environment International; **2004**; **30**:159-165.
- [5] Hoff R. Oil Spills in Mangroves. National Oceanic and Atmospheric Administration, NOAA Ocean Service, Office of Response and Restoration; **2002**. p. 70.
- [6] Donald LS. Environmental soil chemistry. Academic Press; **1995**. p. 267.
- [7] Gitashenasi. Iran roads atlas. Gitashenasi publishing; **2015**. P. 312. [In Persian]
- [8] Jalilzadeh M, Siahcheshm K, Saffari A. Environmental pollutions originated from Arsenic releasing in soil resources of Zakhur altered area (Meshginshahr). 6th National

كه دامنه خطر آن تهديدآمیز و در درجه بسيار بالای آلودگی رده بندی می شود.

۵- شاخص RI منطقه زاخور حدود ۴۷۸/۸ و در رده خطر جدی قرار می گیرد. مقدار Er نیز برای عنصر سرب در رده خطر متوسط و برای عنصر آرسنیک در رده خطر بسيار بالا قرار دارد. برای ساير عناصر در رده كمترین مقدار قرار می گیرد.

۶- طبق نمودارهای افزایشی-كاهشی تبادلات جرمی، تأثیر سيالات حرارت متوسط تا پايين با اسيديته بالا و غنی از گوگرد باعث تجزيه كانی های مافیک و شست و شوی كامل كاتیون های قلیایی از سنگ شده است. كاهش Co نشان دهنده شكسته شدن كانی های فرومنيزين است. افزایش جرم Cr دلیلی بر نقش مؤثر فرایندهای روبش و تمرکز ^{۱۳} توسط فازهای كانیایی Fe دار و افزایش جرم Ni به دلیل همبستگی مثبت قوی بين Ni و Al نشانه تثبیت این عنصر توسط كانی های رسی در نظر گرفته می شود. افزایش جرم As و Pb طی تكوین زون آرژیلیك به ترتیب دلیلی بر جایگزینی به جای آهن در شبکه پیریت و جذب شدن روی كربنات ها هستند. Zn احتمالاً به دلیل حضور در ساختمان سيليكات های فرومنيزين افزایش نشان می دهد. به دلیل ناپایدار بودن كانی های سولفیدی در شرایط اكسیدان سطحی و تجزيه آنها باعث انحلال پذیری Cd و تحرک آن شده است. تهی شدگی Hg در زون های دگرسانی سيلیسی، آرژیلیکی ناشی از پایداری كمپلكس های سولفیدی آن حتی در دماهای پايين است و مشاهدات نشان می دهد كه مس شسته شده بیشتر در داخل رگه های سولفیدی هوازده زون فیلیک ته نشست یافته است.

۷- طبق محاسبات ضرایب همبستگی (r)، در زون دگرسانی آرژیلیك همبستگی های مثبت معنی داری بين اغلب فلزات سنگین با يكديگر ملاحظه می شود به عنوان مثال همبستگی وانادیم با Co، Ni، Hg (به ترتیب ۰/۹۹، ۰/۸۶ و ۰/۸۰)؛ همبستگی کروم با Co، Ni، Hg (به ترتیب ۰/۶۲، ۰/۶۸ و ۰/۴۹) كادمیم با Ni (۰/۵۵). نقطه عطف این موضوع همبستگی مثبت این گروه از عناصر با Mn و Al است كه می تواند به واسطه عملكرد فرآیندهای جذب سطحی توسط اكسیدهای منگنز و آهن و كانی های رسی رخ داده باشد (همانند همبستگی منگنز با Zn، Cd، Co، Ni و Pb به ترتیب: ۰/۸۵، ۰/۷۲، ۰/۷۲، ۰/۷۱، ۰/۵۹ و ۰/۵۵).

Congress of economic geology of Iran, Sistan-Baluchestn University, Iran; **2014**. [In Persian]

- [9] Ou YZ, Sun B, Liu J. Protocols for Standard Biological Observation and Measurement in Terrestrial Ecosystems: China Environmental Sciences Press, China; **2007**.
- [10] Aktaruzzaman M, Chowdhury MAZ, Fardous Z, Alam MK, Hossain MS, Fakhruddin ANM. Ecological Risk Posed by Heavy Metals Contamination of Ship Breaking Yards in Bangladesh. *Int. J. Environ. Res.*; **2014**; **8(2)**:469-478.
- [11] Abraham GMS. Holocene sediments of Tamaki Estuary: Characterization and impact of recent human activity on an urban estuary in Auckland, New Zealand," Ph.D. thesis, University of Auckland, Auckland, New Zealand; **2005**. p. 361.
- [12] Hakanson L. Ecological risk index for aquatic pollution control, a sedimentological approach. *Water Research*; **1980**; **14**: 975-1001.
- [13] Grant JA. The isocon diagram; a simple solution to Gresens' equation for metasomatic alteration, *Journal: Economic Geology*; **1986**; **81(8)**: 1982, 1986.
- [14] Kabata-Pendias A, Mukherjee AB. Trace element from soil to human Berlin: Springer-Verlag; **2007**. p. 550.
- [15] Li LG, Xue LD, Ming LQ. Heavy metals contamination characteristics in soil of different mining activity zones, *Trans. Nonferrous Met. Soc.*; **2008**; **18**:207-211.
- [16] Bradl N. The nature and properties of soils, 10 the edition Macmillan, NY; **1990**.
- [17] April FM, Bouvy Braz J, Aquat Sci, Technol M. Distribution and enrichment of heavy metals in sediments at the Tapacura river basin, northeastern Brazil; **2008**; **12(1)**:1-8.
- [18] Hill IG, Worden RH, Meighan IG. Yttrium: the immobility-mobility transition during basaltic weathering. *Geology*; **2000**; **28** (10): 923-926.
- [19] Kirschbaum A, Martinez E, Pettinari G, Herrero S. Weathering profiles in granites, Sierra Norte (Cordoba, Argentina). *Journal of South American Earth Sciences*; **2005**; **19**: 479-493.

