فصلنامه علوم‌محیطی، دوره دوازدهم، شماره ۲، تابستان ۱۳۹۳

۷۵-۸۶

تاثیر ماده مادری و کاربری اراضی بر تغییرات غلظت عناصر نیکل، سرب و روی

(مطالعه موردی: دشت مشهد)

طیبه صفری[۱]، علیرضا کریمی[۲*]، غلامحسین حق‌نیا[۳]، شمس‌الله ایوبی[۴] و امیرفتوت[۲]

[۱] دانشجوی کارشناسی ارشد گروه علوم خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه فردوسی مشهد

[۲] دانشیار گروه علوم خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه فردوسی مشهد

[۳] استاد گروه علوم خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه فردوسی مشهد

[۴] استاد گروه علوم خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه صنعتی اصفهان

تاریخ دریافت: ۹۲/۲/۳۰ تاریخ پذیرش: ۹۳/۶/۲

چکیده

به‌منظور بررسی تاثیر ماده مادری و کاربری اراضی بر تغییرات غلظت عناصر نیکل، سرب و روی، تعداد ۱۸۱ نمونه خاک سطحی (۱۰-۰ سانتی‌متر) در محدوده‌ای به‌گستردگی حدود ۱۵۰۰ کیلومترمربع در محدوده دشت مشهد، از ۱۲ واحد ترکیبی ماده مادری-کاربری متفاوت برداشت شد. غلظت عناصرسنگین به‌روش عصاره‌گیری با تیزاب سلطانی اندازه‌گیری شد. در مواد مادری فوق‌بازی-دگرگونی، میزان نیکل در دو کاربری مرتع و شهری به‌ترتیب با میانگین ۲۰۵/۸ و ۶۸/۹ میلی‌گرم در کیلوگرم، اختلاف معنی‌داری با هم داشتند. در حالی‌که در سایر خاک‌ها، مقدار این عنصر از ۴۳/۲ تا ۶۲/۹ میلی‌گرم بر کیلوگرم متغیر بود و تحت تاثیر کاربری قرار نداشت. در همه واحدها، روی با میانگین ۴۸/۸ تا ۸۴/۷ و سرب با میانگین ۲۵/۱ تا ۳۶/۱ میلی‌گرم در کیلوگرم، با دامنه تغییرات کم‌تری نسبت‌به نیکل، کم‌تر تحت تاثیر مواد مادری قرار داشتند. روی در واحدهای با مواد مادری دگرگونی، اندکی بیش‌تر از سایر مواد مادری بود. مقدار سرب و روی در کاربری شهری (فقط در مواد مادری فوق‌بازی-دگرگونی) نسبت‌به کاربری‌های کشاورزی و مرتع حدود ۴۰ درصد بیش‌تر بود که نشان‌دهنده ورود این عناصر از منابع آلاینده بیرون از سامانه خاک بود. افزایش روی و سرب در کاربری شهری می‌تواند متأثر از فعالیت‌های صنعتی و شهری باشد.

کلمات‌کلیدی: عناصرسنگین، آلودگی خاک، سنگ‌های فوق‌بازی، بینالود.

Variations of Ni, Zn and Pb Affected by Parent Material and Land Use in Mashhad Plain

Tayebeh Safari,[1] Alireza Karimi,[2]* Gholam Hosain Haghnia,[3] Shamsollah Ayoubi[4] & Amir Fotovat[2]

[1] *MSc. Student of Soil Science Department, Faculty of Agriculture, Ferdowsi University of Mashhad*

[2] *Associate Professor, Department of Soil Science, Faculty of Agriculture, Ferdowsi University of Mashhad*

[3] *Professor, Department of Soil Science, Faculty of Agriculture, Ferdowsi University of Mashhad*

[4] *Professor, Department of Soil Science, Faculty of Agriculture, Isfahan University of Technology*

Abstract

To evaluate the effect of parent material and land use on the variations of Ni, Zn and Pb,the number of 181 soil samples (0-10 cm) in 12 parent material-land use units were taken from an area of approximately 1500 km^2 in Mashhad plain, Norteastern Iran. Aqua-regia extractable of the mentioned elements were measured. The amount of Ni in rangland and urban areas were measured of 205.8 and 68.9 mg/kg, respectively in ultramafic-methamorphic parent material which not significantly different. While in other units the concentration of this element varied from 43.2 to 62.9 mg/kg and was not influenced by land use. In all units, Zn with averages of 48.8 to 84.7 and Pb with average of 25.1 to 36.1 mg/kg showed less variations than Ni and were less affected by parent material. Zn in soils with metamorphic origin was slightly higher than the other parent materials. The amount of Zn and Pb in urban areas (only in ultramafic-methamorphic parent materials) were nearly 40% higher than cultivated and pasture land uses indicating the addition from the external pollutant source. Increase of Pb and Zn in urban lands can be attributed to industrial and urban activities.

Keywords: Heavy metals, Soil pollution, Ultramafic rocks, Binaloud.

* Corresponding author. *E-mail Address*: Karimi-a@um.ac.ir

۱- مقدمه

مقدار و پراکنش عناصرسنگین در خاک‌ها از یک سو تحت تاثیر نوع مواد مادری، فرآیندهای هوادیدگی و خاک‌سازی قرار دارد [۱ و ۲] و از سوی دیگر، توسط فعالیت‌های کشاورزی و صنعتی کنترل می‌شود [۳ و ۴]. به‌دلیل نقش مهم فعالیت‌های بشر در افزایش غلظت عناصرسنگین در خاک، مطالعات زیادی به بررسی آلودگی خاک به این عناصر در خاک‌های محدوده‌های شهری، صنعتی و کشاورزی پرداخته‌اند و بر نقش فعالیت‌های بشر در آلوده کردن خاک تاکید شده است. به‌عنوان نمونه، مطالعات زیادی نشان داده است که غلظت سرب در محدوده شهرها و اطراف جاده‌ها به‌دلیل انتشار از وسایل نقلیه موتوری، بیش از حد زمینه خاک می‌باشد [۵ و ۶]. اگرچه آزاد شدن عناصرسنگین از منابع آلاینده مانند سوخت‌های فسیلی، فعالیت‌های کانساری و ذوب فلزها، نقش مهمی در افزایش غلظت عناصرسنگین خاک‌ها دارند؛ لیکن، در این‌گونه بررسی‌ها، باید غلظت زمینه این عناصر در خاک را که به‌صورت طبیعی از مواد مادری منشا می‌گیرند نیز در نظر گرفت. مواد مادری خاک‌ها باتوجه‌به شرایط ژئوشیمیایی محیط تشکیل، غلظت‌های متفاوتی از عناصرسنگین را دارند که در برخی از موارد مقدار طبیعی عناصرسنگین در خاک‌های به‌دست آمده از آن‌ها، بیش‌تر از مقداری است که به‌وسیله فعالیت‌های انسان به خاک افزوده می‌شود [۷ و ۸]. به‌همین دلیل، در بررسی آلودگی عناصرسنگین در خاک‌ها، آگاهی از وضعیت نوع و ترکیب مواد مادری در هر منطقه ضروری است.

سرشت ژئوشیمیایی خاک، بازتابی از ترکیب ژئوشیمیایی مواد مادری است. Lasheraz و همکاران [۹] در مطالعه وضعیت عناصرسنگین در خاک‌های ناوارا واقع در مرز اسپانیا و فرانسه نشان دادند که خاک‌های تشکیل شده از افیولیت‌ها در مقایسه با خاک‌های به‌دست آمده از بازالت، نیکل بیش‌تر و سرب و روی کم‌تری دارند. Nael و همکاران [۱] تفاوت در عناصرسنگین خاک‌های منطقه فومن در البرز غربی را به تفاوت‌های سنگ‌شناسی مواد مادری و فرآیندهای تشکیل خاک وابسته دانسته‌اند. آن‌ها مقدار زیاد نیکل، کبالت و وانادیوم را در خاک‌های پریدوتیتی، بیش‌ترین مقدار کروم را در خاک‌های دولریتی و بیش‌ترین مقدار سرب و روی را در خاک‌های به‌دست آمده از شیل گزارش کردند. Facchinelli و همکاران [۳] در مطالعه خاک‌های شمال‌غرب ایتالیا، نشان دادند که غلظت کروم، نیکل و کبالت توسط سنگ بستر کنترل می‌شود و غلظت این عنصر در سنگ‌های فوق‌بازی بیش‌تر است. غلظت سرب گرچه بسیار کم بود اما همین مقدار کم در سطح خاک نسبت‌به لایه‌های زیرین تا ده برابر بیش‌تر است و این نحوه توزیع سرب، آشکارا دلالت بر نقش انسان در ورود آن به خاک دارد و منبع عمده ورود این عنصر به خاک، کودهای آلی، فاضلاب، علف کش‌ها، اگزوز وسائل نقلیه و دود و غبار فعالیت‌های صنعتی گزارش شد. Mico و همکاران نیز [۱۰] مقدار نیکل در خاک را مرتبط با مواد مادری و مس، سرب و کادمیم را به فعالیت‌های انسان ارتباط دادند و برای روی دو منشا مواد مادری و فعالیت‌های انسانی را در نظر گرفتند.

مطالعات زیادی در ایران به بررسی پراکنش و تهیه نقشه عناصرسنگین پرداخته‌اند و بیش‌تر به نقش فعالیت‌های بشر (صنعتی و شهری) در آلودگی خاک توجه شده است [۱۱ و ۱۲]؛ ولی تاثیر مواد مادری بر تغییرات عناصرسنگین، کم‌تر مورد بررسی قرار گرفته است. اخیرا در تهیه نقشه‌ها توزیع عناصرسنگین، به نقش ماده مادری یا زمینه خاک برای تفسیر نتایج به‌دست آمده استفاده شده است [۵ و ۱۳]. در این گونه مطالعات لازم است که از تفاوت مواد مادری نه‌تنها برای تفسیر نتایج، بلکه برای تعیین الگوی نمونه‌برداری نیز استفاده شود.

دشت مشهد بین دو پهنه بینالود و کپه‌داغ قرار گرفته است. این پهنه‌ها از سنگ‌های آذرین فوق‌بازی، دگرگونی، رسوبی و ته‌نشست‌های مارنی تشکیل شده‌اند که منشا خاک‌های دشت مشهد هستند. در این محدوده، فعالیت‌های کشاورزی، صنعتی و مراتع به‌همراه گوناگونی مواد مادری، فرصت مناسبی برای بررسی تاثیر مواد مادری و کاربری اراضی بر غلظت عناصرسنگین فراهم می‌کند. از سوی دیگر، جمعیت زیاد در این منطقه به‌ویژه در شهر مشهد که به‌صورت مستقیم یا غیرمستقیم به خاک وابسته هستند اهمیت این‌گونه پژوهش‌ها را دو چندان می‌کند. بدین‌منظور، این مطالعه با هدف تعیین تاثیر مواد مادری و کاربری‌های گوناگون بر پراکنش عناصر نیکل، سرب و روی در دشت مشهد انجام شد.

۳- مواد و روش‌ها

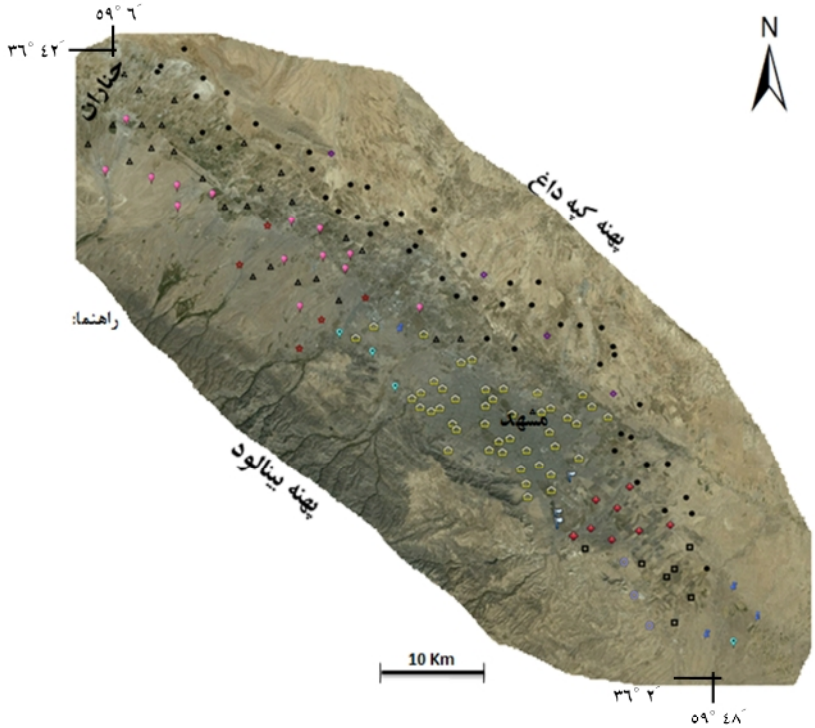
۳-۱- منطقه مورد مطالعه

محدوده مورد بررسی، واقع بین پهنه بینالود و کپه‌داغ در حدفاصل جنوب مشهد تا شهر چناران به وسعت تقریبی ۱۵۰۰ کیلومترمربع بین عرض‌های جغرافیایی ´۲ °۳۶ تا ´۴۲ °۳۶ شمالی و طول‌های جغرافیایی ´۶ °۵۹ تا ´۴۸ °۵۹ شرقی قرار دارد (شکل۱). میانگین بارندگی و دمای سالانه منطقه به‌ترتیب ۲۶۰ میلی‌متر و ۱۳/۷ درجه‌سلسیوس است. بخشی از پهنه‌بینالود که در منطقه مورد مطالعه قرار دارد عمدتاً ترکیبی از سنگ‌های آذرین فوق‌بازی و دگرگونی است و محدوده پهنه کپه‌داغ واقع در منطقه مورد مطالعه، از ته‌نشست‌های مارنی تشکیل شده است.

۳-۲- نمونه‌برداری و اندازه‌گیری آزمایشگاهی

در محیط GIS شبکه‌بندی به ابعاد ۳×۳ کیلومتر روی منطقه پیاده شد. از درون هر شبکه یک نمونه ترکیبی از عمق ۱۰-۰ سانتی‌متری و در کل منطقه ۱۸۱ نمونه برداشت شد و موقعیت هر نمونه به‌وسیله GPS ثبت‌گردید. برای انجام آنالیزهای آماری و بررسی تاثیر نوع مواد مادری و کاربری زمین، نمونه‌ها بر اساس نوع مواد مادری و کاربری زمین گروه‌بندی شدند. مواد مادری شامل آبرفتی مارنی (A)، آبرفتی دگرگونی (B)، آذرین فوق‌بازی-دگرگونی (C)، آبرفتی لسی-دگرگونی (D)، آبرفتی لسی (E) که در ترکیب با سه کاربری کشاورزی (۱)، مرتع (۲) و شهری (۳)، دوازده واحد مادری-کاربری اراضی به‌دست آمد (شکل۱). تقسیم اراضی به واحدهای کوچک‌تر، بر

مواد مادری	کاربری	علامت	
آبرفتی مارنی (A)	کشاورزی (۱)	●	A1
	مرتع (۲)	◇	A2
آبرفتی دگرگونی (B)	کشاورزی (۱)	△	B1
	مرتع (۲)	☆	B2
	شهری (۳)		B3
آذرین فوق‌بازی-دگرگونی (C)	کشاورزی (۱)		C1
	مرتع (۲)		C2
	شهری (۳)		C3
آبرفتی لسی-دگرگونی (D)	کشاورزی (۱)	✚	D1
	شهری (۳)		D3
آبرفتی لسی (E)	کشاورزی (۱)	□	E1
	مرتع (۲)	○	E2



شکل۱- پراکنش نقاط نمونه‌برداری در منطقه مورد مطالعه (دشت مشهد).

اساس ویژگی‌های مانند مواد مادری و کاربری اراضی، یک روش سیستماتیک تقسیم اراضی است و در آنالیزهای آماری، ویژگی‌های خاک درون این واحدها با هم مقایسه می‌شوند. لازم به ذکر است که فقط در خاک‌های محدوده مواد مادری B، C و D کاربری شهری وجود داشت. همچنین در محدوده D، کاربری مرتع وجود نداشت.

پس از هواخشک شدن نمونه‌ها و عبور از الک دو میلی‌متری، غلظت کل عناصر سرب، نیکل و روی توسط تیزاب سلطانی[1] استخراج و توسط دستگاه جذب اتمی اندازه‌گیری شد [۱۴].

در نقشه‌برداری خاک، واحدهای خاک بر اساس ویژگی‌های بیرونی جدا می‌شوند و در تجزیه و تحلیل‌های آماری، هدف این‌است که این واحدها که بر اساس ویژگی‌های بیرونی جدا شده‌اند آیا از نظر ویژگی‌های خاک نیز متفاوت هستند؟ برای این‌منظور، بر اساس تجزیه واریانس یک‌طرفه، واریانس درون واحدها و بین واحدها بررسی می‌شود و اگر برای یک ویژگی مشخص، واریانس درون واحدها حداقل و واریانس بین واحدها حداکثر شود، ویژگی‌های بیرونی که برای جدا کردن واحدها استفاده شده‌اند، تاثیر قابل ملاحظه‌ای بر ویژگی‌های خاک داشته‌اند؛ بنابراین، با توجه به این‌که در نقشه‌برداری خاک، تیمار، مطرح نیست، در نتیجه، طرح‌های آماری مرسوم، مفهوم پیدا نمی‌کند [۱۵]. در این مطالعه نیز واحدها مورد بررسی بر اساس ویژگی‌های بیرونی مواد مادری و کاربری اراضی جدا شدند و بر اساس تجزیه واریانس یک‌طرفه، هریک از عناصرسنگین در واحدها بررسی شدند و برای مقایسه میانگین بین واحدها، از آزمون توکی در سطح ۵٪ استفاده شد.

۳- نتایج و بحث

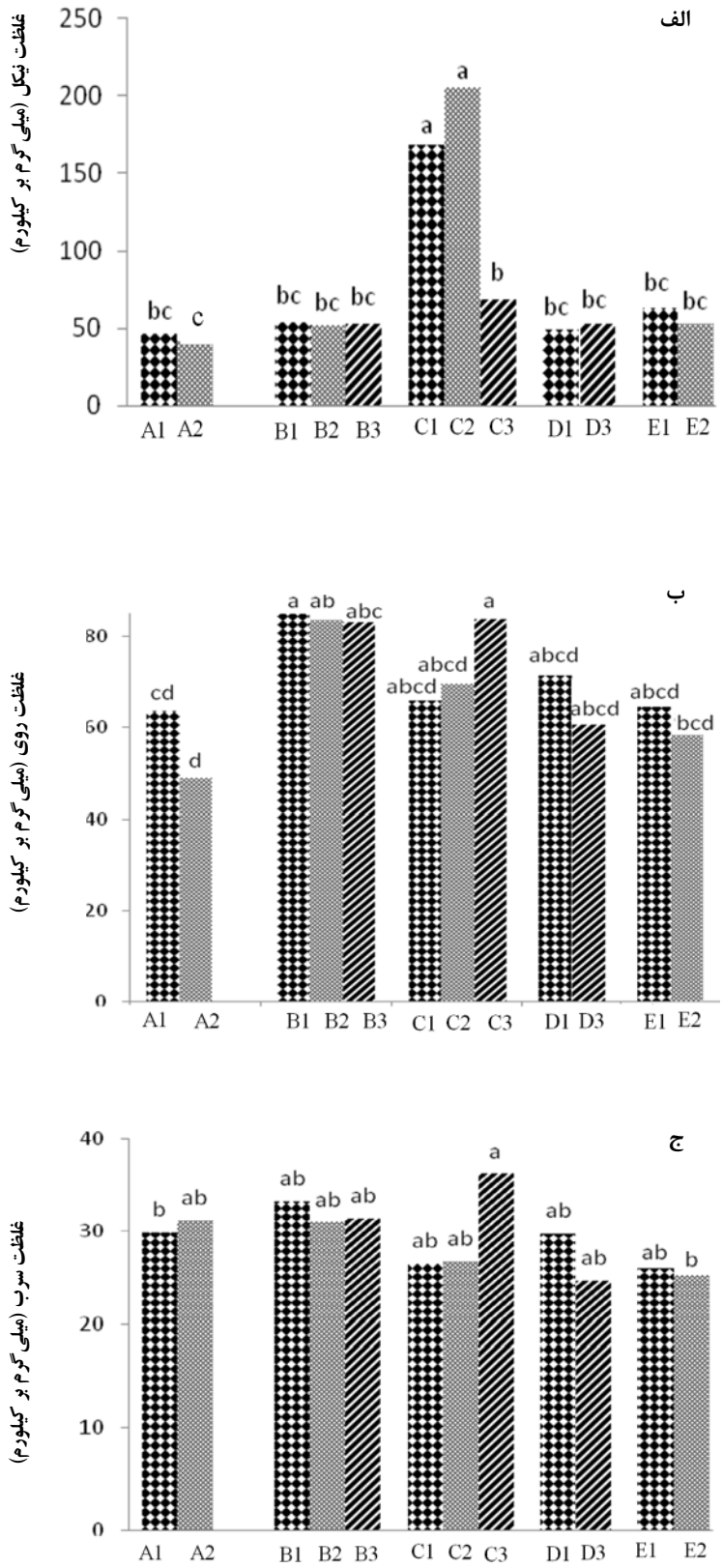
پارامترهای آماری عناصرسنگین در واحدها و کل منطقه در جدول ۱ آمده است. اگر چه میانگین مقدار روی در کل منطقه با مقدار ۷۴/۱ میلی‌گرم بر کیلوگرم بیش از دو عنصر دیگر است، لیکن، بیش‌ترین مقدار، دامنه تغییرات و انحراف معیار در کل منطقه، مربوط به عنصر نیکل است و این وضعیت ویژه نیکل مربوط به واحدهای C است که از مواد مادری آذرین فوق‌بازی-دگرگونی تشکیل شده است (جدول ۱). بیش‌ترین میزان نیکل با مقدار ۴۱۵/۷ و میانگین ۲۰۵/۸ میلی‌گرم در کیلوگرم مربوط به واحد C یعنی خاک‌های با مواد مادری آذرین فوق‌بازی-دگرگونی می‌باشد. در حالی‌که، مقدار این عنصر در واحدهای دیگر با میانگین ۴۳/۲ تا ۶۲/۸ میلی‌گرم در کیلوگرم (جدول ۱)، تفاوت آشکاری را با مواد مادری فوق‌بازی نشان می‌دهند (شکل ۲-الف). با وجودی که شهر مشهد در محدوده‌ای قرار دارد که رسوبات را از مواد مادری فوق‌بازی-دگرگونی دریافت می‌کند (واحد C3)، مقدار نیکل در این واحد با میانگین ۶۸/۹ میلی‌گرم در کیلوگرم در مقایسه با ۲۰۵/۸ و ۱۶۸/۶ میلی‌گرم در کیلوگرم به‌ترتیب در کاربری‌های مرتع (واحد C2) و کشاورزی (واحد C1) تفاوت معنی‌داری دارد. در واحدهای دیگر، مقدار نیکل در مواد مادری و کاربری‌های گوناگون تفاوت معنی‌داری با یکدیگر ندارند (شکل ۲- الف).

پس از نیکل، روی، بیش‌ترین مقدار را در خاک‌های منطقه دارد و میانگین آن از ۴۸/۹ تا ۸۴/۷ میلی‌گرم در کیلوگرم در کل منطقه متغیر است. به‌طور کلی، مقدار روی در خاک‌های با مواد مادری آبرفتی دگرگونی (واحدهای B) و کاربری شهری مواد مادری فوق‌بازی-دگرگونی (واحد C3) بیش‌تر است و تفاوت مشخصی با واحدهای دیگر دارد (شکل ۲) ولی بیش‌ترین میزان روی با مقدار ۱۴۹ و ۱۱۱/۴ میلی‌گرم در کیلوگرم مربوط به واحدهای C3 و B3 با کاربری شهری می‌باشد (جدول ۱). مقدار روی در واحدهای B و واحد C3 تفاوت معنی‌داری با واحد A2 و E1 دارد؛ ولی در سایر واحدها، مواد مادری و کاربری‌ها تاثیر چشمگیری بر مقدار روی ندارند (شکل ۲-ب).

سرب دو تفاوت مشخص با دو عنصر دیگر دارد. نخست این‌که سرب با میانگین ۳۱/۶ و حداکثر مقدار ۶۹/۱ میلی‌گرم در کیلوگرم، به‌طور قابل ملاحظه‌ای نسبت‌به دو عنصر دیگر کم‌تر است. همچنین، مقدار انحراف معیار سرب در منطقه، کم‌تر از دو عنصر دیگر است که نشان‌دهنده توزیع یکنواخت سرب در منطقه می‌باشد. بیش‌ترین مقدار سرب ۶۹/۱۲ میلی گرم در کیلوگرم مربوط به محدود شهری C3 می‌باشد که نسبت‌به سایر واحدها مشخص‌تر است (جدول ۱). دامنه تغییرات سرب در واحدها کم است و میانگین واحدها به یکدیگر نزدیک است و تنها واحد C3 با کاربری شهری با واحدهای A1 و E1 تفاوت معنی‌داری را نشان می‌دهد (شکل ۲-ج).

جدول ۱- توصیف آماری مقدار عناصر نیکل، روی و سرب در کاربری ها و مواد مادری مختلف

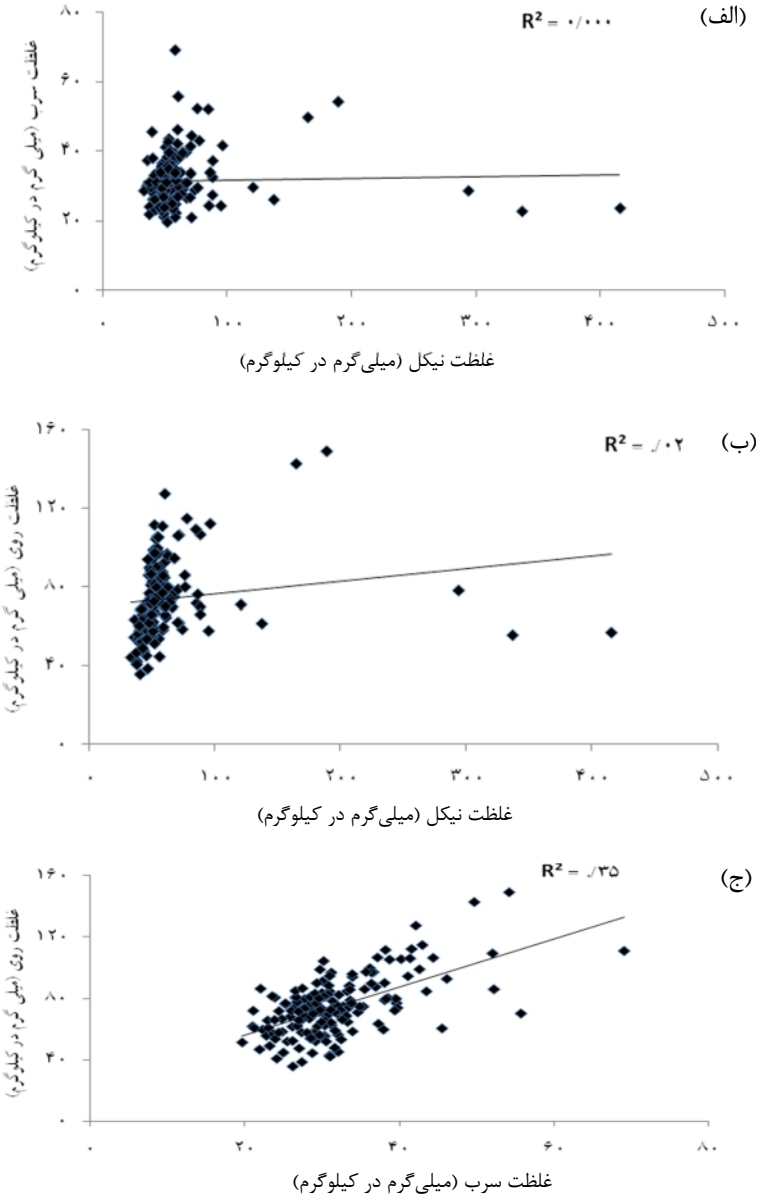
ماده مادری	کاربری	نیکل (میلی‌گرم بر کیلوگرم)				روی (میلی‌گرم بر کیلوگرم)				سرب (میلی‌گرم بر کیلوگرم)			
		حداقل	حداکثر	میانگین	انحراف معیار	حداقل	حداکثر	میانگین	انحراف معیار	حداقل	حداکثر	میانگین	انحراف معیار
رسوبات آبرفتی مارنی	کشاورزی (A1)	۳۳/۳	۶۷/۵	۴۶/۵	۶/۱	۳۵/۴	۹۹/۵	۶۳/۶	۱۳/۹	۲۱/۲	۴۵/۵	۲۹/۸	۴
	مرتع (A2)	۳۶/۹	۴۹/۳	۴۳/۲	۶/۸	۴۱/۹	۵۶	۴۸/۹	۷/۶	۳۰/۳	۳۲	۳۱/۱	۰/۷
رسوبات آبرفتی دگرگونی	کشاورزی (B1)	۴۰/۳	۶۱/۹	۵۴/۱	۴/۸	۵۹/۵	۱۰۵/۴	۸۴/۷	۱۱/۲	۲۲	۴۲/۶	۳۳/۲	۵/۲
	مرتع (B2)	۴۸/۸	۵۷/۷	۵۲	۳/۷	۸۰	۸۸/۲	۸۳/۳	۳/۳	۲۷/۴	۳۸/۵	۳۰/۹	۳/۹
	شهری (B3)	۳۶/۱	۶۴/۶	۵۳/۴	۶/۲	۶۳/۳	۱۱۱/۴	۸۲/۹	۱۴/۵	۲۳/۵	۴۳/۵	۳۱/۳	۵/۹
رسوبات آذرین فوق بازی- دگرگونی	کشاورزی (C1)	۴۹/۵	۴۱۵/۸	۱۶۸/۶	۱۶۷/۳	۵۶/۸	۷۰/۸	۶۵/۹	۶/۴	۲۳/۷	۲۹/۷	۲۶/۴	۲/۷
	مرتع (C2)	۵۵	۳۳۷	۲۰۵/۹	۱۳۲/۱	۵۵/۴	۸۳	۶۹/۴	۱۳/۲	۲۲/۸	۲۹/۱	۲۶/۷	۲/۹
	شهری (C3)	۴۵/۷	۱۸۹/۲	۶۸/۹	۲۶/۸	۵۱/۱	۱۴۹	۸۳/۷	۲۲	۲۳/۸	۶۹/۱	۳۶/۲	۹/۹
رسوبات آبرفتی لسی- دگرگونی	کشاورزی (D1)	۴۰/۹	۵۸/۵	۴۹/۳	۶/۷	۴۸/۸	۸۱/۵	۷۱/۴	۱۰/۳	۲۳/۲	۳۳/۳	۲۹/۷	۳/۲
	شهری (D3)	۴۷/۶	۵۶/۳	۵۳/۳	۴/۹	۴۴/۵	۷۱/۷	۶۰/۵	۱۴/۳	۲۲/۹	۲۶	۲۴/۶	۱/۶
رسوبات لسی آبرفتی	کشاورزی (E1)	۴۸/۹	۸۵/۵	۶۲/۹	۱۱/۶	۵۳/۶	۷۶/۲	۶۴/۳	۸/۳	۲۱	۲۸/۹	۲۵/۹	۳/۳
	مرتع (E2)	۴۹/۸	۵۸/۹	۵۳	۵/۱	۵۴/۶	۶۰/۸	۵۸/۲	۳/۲	۲۲/۳	۳۰/۱	۲۵/۱	۴/۳
کل منطقه		۳۳/۳	۴۱۵/۸	۶۱/۴	۴۲/۴	۳۵/۴	۱۴۹	۷۴/۱	۱۸/۳	۲۱	۶۹/۱	۳۱/۶	۶/۹
کل منطقه بدون واحد C		۳۳/۳	۸۵/۵	۵۰/۷	۷/۸۲	۳۵/۴	۱۱۱/۴	۷۱	۱۵/۹	۲۱	۴۵/۵	۳۰/۳	۴/۸



شکل ۲- مقایسه میانگین (الف) نیکل (ب) روی (ج) سرب در واحدهای مختلف، واحدها در شکل ۱ تعریف شده‌اند.

به‌طورکلی با دقت در شکل ۲ می‌توان دریافت که در خاک‌های حاصل از مواد مادری یکسان، کاربری اراضی، تاثیر قابل توجهی در تفاوت مقدار عناصر سنگین نداشته است. تنها عنصر نیکل که در کاربری شهری با تفاوت معنی‌داری کم‌تر از مقدار این عنصر در کاربری کشاورزی و مرتع می‌باشد.

مقدار انحراف معیار، نشان‌دهنده تغییرپذیری یک ویژگی است. انحراف معیار برای نیکل، روی و سرب در کل منطقه به‌ترتیب ۴۳/۳۷، ۱۸/۲۹ و ۶/۹۲ است (جدول ۱). تفاوت زیاد مقدار نیکل در مواد مادری آذرین فوق‌بازی با دیگر واحدها، توجیه کننده مقدار زیاد انحراف معیار برای نیکل است. اگر نمونه‌های محدوده خاک‌های با منشا فوق‌بازی (واحدتیپ C) برای محاسبه انحراف معیار عناصر استفاده نشوند، انحراف معیار نیکل به‌شدت کاهش پیدا می‌کند و به ۷/۸۲ می‌رسد؛ ولی انحراف معیار برای سرب و روی به‌ترتیب ۴/۷۵ و ۱۵/۹۴ خواهد شد که کاهش قابل توجهی ندارند (جدول ۱). همبستگی بین عناصر در شکل ۳ نشان داده شده است. همان‌گونه که مشاهده می‌شود نیکل، با سرب و روی همبستگی ندارد ولی سرب و روی با یکدیگر هم‌بستگی معنی‌داری را نشان می‌دهند. هم‌بستگی میان عناصر روی و سرب نشان می‌دهد که آن‌ها تحت تاثیر عوامل یکسان تغییر می‌کنند.



شکل ۳- هم‌بستگی بین (الف) غلظت نیکل و سرب، (ب) غلظت نیکل و روی و (ج) غظت سرب و روی.

بررسی نتایج نشان می‌دهد که نیکل در خاک‌های منطقه وضعیت ویژه‌ای دارد. مقدار این عنصر در واحد C که محدوده خاک‌های منشا گرفته از مواد مادری فوق‌بازی-دگرگونی است نسبت‌به واحدهای دیگر بسیار بیش‌تر است. مقدار زیاد نیکل در واحد C، به‌ویژه در بخش مرتعی (جدول ۱)، که به دور از فعالیت‌های صنعتی و شهری است، نشان‌دهنده این واقعیت است که مواد مادری منشا اصلی نیکل در خاک‌های این واحد است. مقدار زیاد نیکل در خاک‌های به‌دست آمده از سنگ‌های فوق‌بازی در سراسر جهان شناخته شده است و مقدار آن به بیش از ۱۰۰۰۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم گزارش شده است در حالی‌که مقدار آن درخاک‌های دیگر کم‌تر از ۱۰۰میلی‌گرم بر کیلوگرم می باشد [۱۶ و ۱۷]. میانگین نیکل در سنگ‌های فوق‌بازی ۲۰۰۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم گزارش شده است [۱۸].

مقدار عناصرسنگین در مواد مادری مورد مطالعه در جدول ۲ آورده شده است. Hasani Nekou [۱۹] مقدار نیکل در سنگ بستر (R) و افق C یک خاکرخ در محدوده سنگ‌های فوق‌بازی جنوب مشهد را ۴۱۹-۲۳۸ میلی‌گرم بر کیلوگرم گزارش کرده است (جدول ۲). Nael و همکاران [۱] نیز در مطالعه‌ای نشان دادند که مقدار نیکل در مواد مادری فوق‌بازی ۲۵۸ میلی گرم در کیلوگرم است ولی مقدار آن در خاک‌های با مواد مادری دیگر حداکثر به ۴۶/۲ میلی‌گرم در کیلوگرم می‌رسد. در خاک‌های چین، منشا نیکل در خاک سطحی به مواد مادری ربط داده شد و مشابه منطقه مورد مطالعه، مقدار نیکل در خاک حاصل از سنگ‌های فوق‌بازی بیش‌تر گزارش شد [۸، ۲۰ و ۲۱].

جدول ۲- مقدار سرب، روی و نیکل بر حسب میلی‌گرم در کیلوگرم در سنگ‌ه و رسوبات مختلف منطقه

عنصر	Pb	Ni	Zn
*سنگ‌های آذرین فوق بازی	ناچیز	۴۱۹-۲۳۸	۱۰-۱۴
سنگ‌های دگرگونی	۳۱-۵۰	۳۰-۸۵	۹۹-۱۰۹
رسوبات مارنی	۱۶-۲۲	۳۸-۸۳	۳۶-۵۷
رسوبات لسی	۳-۱۵	۵۳-۳۱	۳۹-۶۴

*غلظت عناصر در سنگ‌های آذرین بازی به‌روش تیزاب سلطانی [۱۹] و در بقیه مواد توسط طیف‌سنجی فلورسانس پرتو ایکس (XRF) اندازه‌گیری شده است [۲۲].

مقدار نیکل در سایر مواد مادری، تفاوت چندانی با یکدیگر ندارند (جدول ۲) و به‌تبع آن، خاک‌های به‌دست آمده از آن‌ها در واحدهای ماده مادری- کاربری تفاوت معنی‌داری ندارند. Pouyat و همکاران [۲۳] گزارش کردند که غلظت عناصر آلومینیوم، آهن، منیزیم، منگنز، نیکل، تیتانیوم و وانادیم با کاربری زمین ارتباطی ندارد و تغییرات آن‌ها هماهنگ با تغییرات این عناصر در سنگ‌های فوق‌بازی بود که که حاکی از اهمیت مواد مادری بر توزیع عناصر در خاک‌ها می‌باشد.

همان‌گونه که گفته شد مقدار نیکل در محدوده شهری (واحد C3) نسبت‌به دو کاربری مرتع (واحد C2) و کشاورزی (واحد C1) بسیار کم‌تر است و تفاوت معنی‌داری با آن‌ها دارد (شکل ۲-الف). بر اساس منشا رسوبات این واحد، انتظار می‌رفت که مقدار نیکل در واحد C3 با دو واحد دیگر (C1 و C2) تفاوت معنی‌داری نداشته باشد. برای این تفاوت چند عامل را می‌توان ذکر کرد. دلیل اول این می‌تواند باشد که واحد C3، اگر چه در دامنه ارتفاعات سنگ‌های فوق‌بازی قرار گرفته است، ولی رسوبات وارده به آن علاوه بر سنگ‌های فوق‌بازی، از سنگ‌های دگرگونی و رسوبی با مقدار نیکل کم‌تر سرچشمه می‌گیرند و کم‌شدن غلظت نیکل در خاک‌های واحد C3 را توجیه می‌کند. Hasani Nekou [۱۹] تفاوت قابل ملاحظه‌ای بین سنگ‌های آذرین فوق‌بازی و دگرگونی را در این منطقه گزارش کرده‌اند. Morrison و همکاران [۲۴] نیز کم‌بودن نیکل در بخشی از خاک‌های حاصل از سنگ‌های فوق‌بازی در شمال کالیفرنیا را به مخلوط شدن با رسوبات حاصل از گرانیت‌ها، ربط داده‌اند. دلیل دوم کم‌بودن مقدار نیکل در واحد C3 را می‌توان به تاثیر مدیریت شهری بر نوع خاک‌های محل‌های نمونه‌برداری در این واحد ربط داد؛ زیرا بیش‌تر نمونه‌ها در این واحد از پارک‌ها و بلوارها برداشته شدند که معمولا خاک این بخش‌ها از خارج از این محدوده آورده شده‌اند و با خاک محل مخلوط شده‌اند و موجب کاهش مقدار نیکل در محدوده شهری شده‌اند. به نظر می‌رسد، وضعیت نیکل در اعماق پائین‌تر متفاوت از سطح باشد. Hasani Nekou [۱۹] نشان داد که در خاک‌های تشکیل شده از خاک‌های فوق‌بازی، مقدار نیکل در خاک سطحی، خیلی کم‌تر از عمق خاک است، در حالی که معمولا انتظار می‌رود به دلیل هوادیدگی بیش‌تر در سطح،

مقدار نیکل بیش‌تر باشد. او کم‌بودن نیکل در سطح خاک را اضافه شدن رسوبات بادرفتی به سطح خاک و کم شدن غلظت خاک بیان کرد.

بر پایه داده‌های جدول ۲، مقدار روی در سنگ‌های دگرگونی منطقه از بقیه مواد مادری بیش‌تر است و به پیروی از آن، خاک‌های منشا گرفته از مواد مادری دگرگونی (واحد B) مقدار روی بیش‌تری نسبت‌به بقیه خاک‌ها دارند. Nael و همکاران [۱] نیز در مطالعه‌ای غلظت عناصر مختلف در منطقه البرز غربی، دامنه غلظت روی در سنگ‌های دگرگونی ۱۲۸/۴-۳۶/۶ میلی‌گرم بر کیلوگرم گزارش کردند که نسبت‌به مقدار ۲۵/۸-۲۳/۱ میلی‌گرم در کیلوگرم در سنگ‌های گرانیتی و ۷۴/۱-۴۳ میلی‌گرم در کیلوگرم سنگ‌های فوق‌بازی بیش‌تر است.

مقدار بیش‌تر روی در واحد C3 که در محدوده کاربری شهری قرار دارد (جدول ۱ و شکل ۲- ب) نشان‌دهنده افزوده شدن روی از بیرون از سامانه خاک است. کم‌تر بودن مقدار روی در واحدهای C1 (کاربری کشاورزی) و C2 (کاربری مرتع) که در معرض وسایل نقلیه قرار ندارند، بیش‌تر بودن روی در واحد C3 را تایید می‌کند. Yay و همکاران [۲۵] نیز نشان دادند که غلظت روی و مس در مناطق شهری زیادتر از میانگین آن در مناطق خارج از شهر بود. مقدار این عناصر در خاک نواحی پرجمعیت و پیرامون برخی کارخانه‌های صنعتی بسیار بالا بود. Shi و همکاران [۲۱] روی موجود در خاک سطحی مناطق شهری را آلودگی حاصل از وسایل نقلیه بیان کردند. مقدار روی در واحد B3 با وجود این‌که کاربری شهری است، کم‌تر از دو کاربری مرتع و کشاورزی است (شکل ۲). کم‌تر بودن روی در کاربری مرتع (B2) و کشاورزی (B1) که از آلودگی وسایل نقلیه دور هستند، نشان می‌دهد که عامل اصلی بیش‌تر بودن روی مواد مادری دگرگونی است. به نظر می‌رسد زیاد بودن روی در مواد مادری باعث شده است که وسایل نقلیه تاثیری در افزایش روی در واحد B3 نداشته باشد؛ مضافا این‌که در محدوده شهری، ممکن است مخلوط شدن خاک با خاک‌های با مقدار روی کم‌تر در مدیریت شهری، سبب کاهش غلظت روی در واحد B3 داشته باشد.

مقدار روی در کاربری کشاورزی واحدهای A، D و E از کاربری‌های دیگر بیش‌تر است. اضافه کردن کودهای دامی، شیمیایی و استفاده از سموم می‌تواند باعث افزایش مقدار روی در کاربری کشاورزی باشد. Rigueiro-Rodríguez و همکاران [۲۶] که استفاده از لجن فاضلاب به‌عنوان کود، باعث افزایش روی در خاک‌های اراضی کشاورزی شده است. باتوجه‌به مطالب گفته شده و باتوجه‌به شکل ۲- ب، می‌توان گفت که مقدار روی در درجه نخست تحت تاثیر مواد مادری است و در درجه دوم تا حدی تحت تاثیر کاربری نیز می‌باشد.

مقدار سرب در خاک‌های با کاربری مرتع و کشاورزی و مقایسه آن با مواد مادری مختلف، که از منابع آلودگی دورتر هستند، نشان می‌دهد که مقدار این عنصر در خاک‌های به‌دست آمده از رسوبات مارنی (واحد A2) و دگرگونی (واحد B1) کمی بیش‌تر از سایر رسوبات و در خاک‌های محدوده رسوبات لسی آبرفتی (واحد E) کم‌تر است و تفاوت اندکی با مقدار آن در خاک‌های به‌دست آمده از سنگ‌های فوق‌بازی دارد. البته این تفاوت‌ها معنی‌دار نیست و روند تغییرات نیز با مقدار سرب در مواد مادری نیز هماهنگ است (جدول ۲). Nael و همکاران [۱] نیز نشان دادند که مقدار سرب در خاک‌های حاصل از سنگ‌های فوق‌بازی، کم‌تر از سایر خاک‌ها می‌باشد. Hassani Nekou [۱۹] در بررسی توزیع سرب در افق‌های مختلف خاکرخ حاصل از سنگ‌های دگرگونی، آذرین فوق بازی و گرانیتی نشان دادند که مقدار سرب در این خاک‌رخ‌ها کم‌تر از ۶ میلی‌گرم در کیلوگرم است و تفاوت زیادی با یکدیگر ندارند و در عمق، به‌دلیل هوادیدگی کم‌تر، مقدار آن ناچیز است.

مقدار سرب در واحد C3 که در محدوده شهر مشهد قرار دارد بیش‌تر از واحدهای دیگر است. مطالعات زیادی در سراسر دنیا نشان از آلودگی خاک به‌وسیله سرب در محدوده‌های شهری و صنعتی دارد. در محدوده‌های شهری آلودگی ناشی از سوخت بنزین، عامل اصلی ایجاد آلودگی است [۲۷ و ۲۵]. Anderson و همکاران [۲۸] نیز در مطالعات خود در شمال شرق ایالات متحده، ارتباط معنی‌داری میان غلظت سرب و آلودگی عناصرسنگین درخاک‌های جنگلی نشان دادند و غلظت سرب را شاخصی مهم برای مناطق شهری اعلام نمودند.

نتایج این پژوهش نشان داد که مواد مادری، منشا اصلی تفاوت در مقدار عناصرسنگین در خاک‌های دشت مشهد است که در این میان نیکل با بیش‌ترین مقدار در

خاک‌های فوق بازی، تحت تاثیر کاربری اراضی قرار ندارد. روی و سرب در درجه اول تغییرات آن‌ها با مواد مادری هماهنگ بود ولی در مناطق شهری و صنعتی، مقدار آن بیش از کاربری کشاورزی و مرتع می‌باشد. لازم به گفتن است که واحدها از نظر مقدار کل غلظت عناصرسنگین مورد بررسی قرار گرفتند که البته برای بررسی تاثیر مواد مادری مناسب است؛ ولی به‌دلیل این‌که در کشاورزی، شکل‌های قابل جذب عناصر مهم‌تر هستند، پیشنهاد می‌شود که در مطالعات بعدی شکل‌های مختلف عناصر با استفاده از روش‌های عصاره‌گیری متوالی تعیین شود.

در شکل ۳ نشان داده شده است که تغییرات نیکل با دو عنصر دیگر همبستگی ندارد در حالی که سرب و روی با یکدیگر همبستگی بالایی دارند. این نتایج با یافته‌های Rodríguez Martín و همکاران [۲۹] هماهنگی دارد. همبستگی بالای سرب با روی نشان‌دهنده این واقعیت است که تغییرات سرب و روی در مواد مادری گوناگون با یکدیگر هماهنگ است که این تغییرات هماهنگ با مقایسه شکل‌های ۲-ب و ۲-ج به‌خوبی قابل تشخیص است. علت همبستگی پائین نیکل با دو عنصر سرب و روی را می‌توان به مقدار زیاد نیکل در خاک‌های حاصل سنگ‌های فوق‌بازی-دگرگونی ربط داد.

۴- نتیجه‌گیری

نتایج این مطالعه نشان داد که مقدار نیکل بین کاربری‌های مرتع با مواد مادری مختلف (واحدهای A2، B2 و E2) تفاوت معنی‌داری وجود نداشت و نبودن تفاوت معنی‌دار این کاربری با کاربری کشاورزی، موید این مطالب است که کشاورزی تاثیر معنی‌داری بر غلظت نیکل در خاک‌ها ندارد. ولی مقدار نیکل در کاربری مرتع خاک‌های حاصل از مواد مادری فوق‌بازی (واحد C2)، به‌طور معنی‌داری بیش‌تر از واحدهای مشابه (واحدهای A2، B2 و E2) است. حتی مقدار نیکل در این واحد (C2) از کاربری کشاورزی و شهری (C1 و C2) بیش‌تر می‌باشد. در واحد C3 مقدار نیکل از واحد C2 خیلی کم‌تر است که به‌دلیل مخلوط شدن خاک واحد C3 با رسوبات یا خاک‌های دیگر است.

مقدار روی در خاک واحدهای تشکیل شده روی رسوبات دگرگونی (واحدهای B) تفاوت معنی‌داری نداشتند ولی بیش‌تر ازسایر واحدها بود. مقدار روی در کاربری کشاورزی واحدهای A1، B1 و E1 کمی بیش‌تر از کاربری‌های مرتع (A2، B2 و E2) بود که تاثیر کشاورزی بر مقدار روی را نشان می‌دهد. در کاربری شهری واحد C3 مقدار روی به‌دلیل آلودگی توسط وسایل نقلیه، از دو کاربری دیگر بیش‌تر است، ولی مقدار روی در کاربری مرتع و کشاورزی (واحدهای B1 و B2) اندکی ازکاربری شهری (واحد B3) بیش‌تر است که نشان می‌دهد در این واحدها، نقش مواد مادری در میزان روی بیش‌تر است.

مقدار سرب در کل منطقه تغییرات چندانی نداشت و در خاک‌های تشکیل شده از رسوبات مارنی (واحدهای A) و سنگ‌های دگرگونی اندکی بیش‌تر از سایر کاربری‌ها است. تفاوت اندک بین کاربری مرتع و کشاورزی در واحدهای مختلف مواد مادری نشان می‌دهد که کشاورزی تاثیری بر تجمع سرب در خاک‌ها ندارد. بیش‌ترین مقدار سرب در کاربری شهری خاک‌های حاصل از سنگ‌های فوق‌بازی است که دلیل اصلی تجمع آن، اضافه شدن سرب از وسایل نقلیه است.

باتوجه‌به گسترش شهرنشینی و فعالیت‌های صنعتی، معمولا وقتی از عناصرسنگین در خاک گفت‌وگو می‌شود، بیش‌تر اذهان به سمت آلودگی خاک توسط این منابع می‌رود و کم‌تر به مقدار طبیعی این عناصر در خاک توجه می‌شود. در بیش‌تر مطالعات تهیه نقشه پراکنش عناصرسنگین، بدون در نظر گرفتن نقش مواد مادری، و به‌صورت شبکه‌بندی نمونه‌برداری می‌شود که مستلزم صرف وقت و هزینه زیاد است. Wu و همکاران [۶] نشان دادند که در نظر گرفتن واحدهای نقشه خاک در تهیه نقشه زمین‌آماری عناصرسنگین، باعث افزایش نقشه‌های تولیدی می‌شود. مطالعه حاضر لزوم توجه بیش‌تر به نوع و ترکیب مواد مادری در مطالعه آلودگی خاک به عناصرسنگین را روشن می‌نماید و بهتر است قبل از هرگونه بررسی عناصرسنگین در خاک‌ها، ابتدا منطقه بر اساس نوع مواد مادری و کاربری اراضی به واحدهایی برای نمونه‌برداری تقسیم گردد. حتی می‌توان از عوامل دیگر مانند نوع لندفرم و موقعیت ژئومورفیک هم به‌عنوان یک عامل ایجاد تغییرپذیری برای نمونه‌برداری در نظر گرفت.

پی‌نوشت‌ها

[1] Aqua regia

منابع

[1] Nael M, Khademi H, Jalalian A, Schulin R, Kalbasi M, Sotohian F. Effect of geo-pedological conditions on the distribution and chemical speciation of selected trace elements in forest soils of western Alborz, Iran. Geoderma, 2009; 152(1-2): 157-170.

[2] Palumbo B, Angelone M, Bellanca A, Dazzi C, Hauser S, Neri R, Wilson J. Influence of inheritance and pedogenesis on heavy metal distribution in soils of Sicily, Italy. Geoderma; 2000; 95(3/4): 247-266.

[3] Facchinelli A, Sacchi E, Mallen L. Multivariate statistical and GIS-based approach to identify heavy metal sources in soil. Environmental Pollution; 2001; 114(3): 313-324.

[4] Nriagu J O, Pacyna J M. Quantitative assessment of worldwide contamination of air, water and soils by trace metals. Nature; 1988; 333(2):134-139.

[5] Sollitto D, Romic M, Castrrignano A, Romic D, Bakic H. Assessing heavy metal concentartion in soils of the Zagreb region (Nortwest Croatia) using multivariate geostatistics. Catena; 2010; 80(3):182-194.

[6] Wu C, Wu J, Luo Y, Zhang H, Teng Y. Statistical and geostatistical characterization of heavy metal concentrations in a contaminated area taking into account soil map units. Geoderma; 2008; 144(1-2): 171-179.

[7] Hernández-Quiroz M, Herre A, Cram S, Ponce de León C, Siebe C. Pedogenic, lithogenic – or anthropogenic origin of Cr, Ni and V in soils near a petrochemical facility in Southeast Mexico. Catena; 2012; 93:49-57

[8] Zhang X P, Deng W, Yang X M. The background concentrations of 13 soil trace elements and their relationships to parent materials and vegetation in Xizang (Tibet), China. Journal of Asian Earth Sciences; 2002; 21(2):167-174.

[9] Lasheras Adot E, Sanchez-Carpintero Plano I, Garrigo Reixach J, Elustondo Valencia D. Geochemical inheritance of soils that develop from volcanic rocks (Navarra, Western Pyrenees), Geoderma; 2006; 135: 38-48.

[10] Mico C, Recatala L, Peris M, Sanchez J. Assessing heavy metal sources in agricultural soils of an European Mediterranean area by multivariate analysis. Chemosphere; 2006; 65(5): 863-872.

[11] Amini M, Afyuni M, Fathianpour N, Khademi H, Fluhler H. Continous soil pollution mapping using fuzzy logic and spatial interpolation. Geoderma; 2005; 124(3/4):223-233.

[12] Dayani M, Mohammadi J, Naderi M. Geostatistical analysis of Pb, Zn and Cd concentration in soil of Sepahanshahr suburb (south of Esfahan). Journal of Water and Soil; 2009; 23(4):67-76. [in Persian]

[13] Taghipour1 M, Ayoubi Sh, Khademi H. atial variability of total Ni and Cu concentration in surface soils surrounding the Hamadan city using geostatistic technique. Journal of Water and Soil Conservation; 2010; 17(2):69-87. [in Persian]

[14] ISO/CD 11466. Soil Quality-Extraction of Trace Elements Soluble in Aqua-Regia. Switzerland: The international organization for standardization; 1995. P.12.

[15] Webster R, Oliver, M A. Statistical Methods in Soil and Land Resoiurce Survey. Oxford: Oxford Univ. Press; 1990. p.328.

[16] Hseu Z Y. Concentration and distribution of chromium and nickel fractions along a serpentinic toposequence. Soil Science; 2006; 17(4): 341-353.

[17] McGrath, S P. Chromium and nickel, in : B J, Alloway (Ed.), Heavy Metals in Soils, 2nd Ed., Blackie, London, UK: John Wiley & Sons, Inc.; 1995. pp.152-177.

[18] Alloway, B J, (Ed.). Heavy Metals in Soils. New York: John Wiley & Sons, Inc.; 1995. p.368.

[19] Hassani Nekou A. Effect of Parent material and Pedogenic processes on the distribution of some Heavy metals in soils from southwestern Mashhad. M.Sc. Thesis: Faculty of Agriculture, Ferdowsi University of Mashhad; 2013; p.102. [in Persian]

[20] Chen T B, Zheng Y M, Lei M, Huang Z C, Wu H T, Chen H, Fan K K, Yu K, Wu X, Tian Q Z. Assessment of heavy metal pollution in surface soils of urban parks in Beijing, China. Chemosphere; 2005; 60(4):542-551.

[21] Shi G, Chen Z, Xu S, Zhang J, Wang L, Bi C, Teng J. Potentially toxic metal contamination of urban soils and roadside dust in Shanghai, China. Environmental Pollution; 2008; 156(2): 251-260.

[22] Karimi A, Khademi H. Kehl M, Jalalian A. Distribution, lithology and provenance of peridesert loess deposit in norteaster Iran. Geoderma; 2009; 148; 241-250.

[23] Pouyat RV, Yesilonis I, Russell-Anelli J, Neerchal N K. Soil chemical and physical properties that differentiate urban land-use and cover. Soil Science Society of America Journal; 2007; 71(3): 1010-1019.

[24] Morrison J M, Goldhaber M B, Lee L, Holloway J M, Wanty R B, Wolf R E, Ranville J F. A regional-scale study of chromium and nickel in soils of northern California, USA. Applied Geochemistry; 2009; 24(8): 1500-1511.

[25] Yay OD, Alagha O, Tuncel G. Multivariate statistics to investigate metal contamination in surface soil. Journal of Environmental Management; 2008; 86(4): 581-594.

[26] Rigueiro-Rodríguez A, Mosquera-Losada M, Ferreiro-Domínguez N. Pasture and soil zinc evolution in forest and agriculture soils of Northwest Spain three years after fertilisation with sewage sludge. Agriculture, Ecosystems and Environment; 2012; 150:111-120.

[27] Hernandez L, Probst A, Probst J L, Ulrich E. Heavy metal distribution in some French forest soils: evidence for atmospheric contamination. The Science of the Total Environment; 2003; 312(1/3): 195-219.

[28] Andresen A M, Johnson A H, Siccama T G. Levels of lead, copper, and zinc in the forest floor in the northeastern US. Journal of Environmental Quality; 1980; 9(2): 293-296.

[29] Rodríguez Martín JA, Arias M L, Grau Corbí J M. Heavy metals contents in agricultural topsoils in the Ebro basin (Spain). Application of the multivariate geoestatistical methods to study spatial variations. Environmental Pollution; 2006; 144(3):1010-1012.