



دانشگاه صنعتی شاهرود

دانشکده کشاورزی و منابع طبیعی

گروه آب و خاک

پایان نامه کارشناسی ارشد خاکشناسی

عنوان

بررسی میزان آلودگی عناصر سنگین در خاکهای اطراف کارخانه لوله گستر
اسفراین

زهرا محمدی دوغایی

اساتید راهنما

دکتر علی عباسپور

دکتر شاهین شاهسونی

استاد مشاور

دکتر خلیل اژدری

تیر ۱۳۹۰

الله أكبر

تقدیم به:

اولین معلم، صمیمی‌ترین دوستم و یگانه خالقم

پاس فراوان از:

قلب پاک مادرم و دستهای مهربان پدرم؛ به خاطر همه محبت‌ها و ثنوت‌هایشان

کنکین زندگی ام «همسرم»؛ به خاطر تمام مهربانی‌ها و حمایت‌هایی بی‌درینش

از خداوند مهربان، سلامت، بهروزی و خیر دنیا و آخرت را برایشان مسکلت دارم.

تقدیر و تشکر:

اکنون که بایاری پروردگار دانا این کار به سرانجام می‌رسد لازم می‌دانم تا از کسانی که در این مسیر همراهی نموده‌اند تشکر و قدردانی نمایم تا مگر اندکی از زحمات ایشان را جبران نموده باشم.

بی‌شک، بیج تحقیق و مطالعه‌ای بدون بهره‌گیری از تجارب و اندیشه‌های استادان و پیشکوتان امر، به سرانجام نرسیده و نخواهد رسید. بنده نیز خود را مرهون زحمات و علم سرشار اساتید دانشمند آقایان دکتر عباسپور، دکتر شایسونی و دکتر اژدری که راهنمایی و مشاوره‌ی این تحقیق را بر عهده داشتند، می‌دانم و از این که توانستم در حد توان خویش، خوشه‌چین خرمن دانسته‌های ایشان باشم خداوند مهربان را سپاسگزارم و از درگاه حضرتش تمنای سلامتی و موفقیت روز افزون ایشان را دارم.

وظیفه‌ی خود می‌دانم خصوصاً از آقایان دکتر روحانی، دکتر کریمی و دکتر قربانی که در طی این مسیر هر یک به نوعی مرایاری و راهنمایی نموده‌اند، تشکر نمایم. همچنین از تمامی دوستانم از جمله خانم محیطی و آقای رمضان‌ی قدر دانی می‌نمایم.

چکیده

اسفراین در جنوب استان خراسان شمالی با مساحت ۵۳۴۵ کیلومتر مربع واقع شده است. دارای آب و هوای معتدل کوهستانی، بارندگی سالانه حدود ۱۹۵ میلی‌متر و متوسط دمای سالانه ۱۴/۵ درجه سانتی‌گراد می‌باشد. کارخانه لوله‌گستر اسفراین واقع در دهستان روئین با مساحتی بالغ بر ۲۱۰ هکتار تولیدکننده انواع لوله‌های فولادی بدون درز casing , tubing , coupling و انجام عملیات finishing برای استفاده در چاه‌های نفت، گاز و پتروشیمی است. مسلماً با شروع فعالیت هر مجتمع صنعتی آلودگی‌هایی در فازهای مختلف جامد، محلول و گاز به محیط زیست اطراف کارخانه ارائه می‌شود که نوع این آلاینده‌ها به کیفیت و میزان فعالیت صنایع وابسته است. در این تحقیق، غلظت عناصر سنگین موجود در خاک، جهت ارزیابی نقش کارخانه لوله‌گستر به عنوان منبعی صنعتی در آزادسازی فلزات سنگین، به خاکهای اطراف کارخانه مورد بررسی قرار گرفت. جهت نیل به این هدف، ۴۰ نمونه از خاک سطحی اراضی اطراف کارخانه در ۲ عمق ۰-۱۵ و ۱۵-۳۰ سانتی‌متری به صورت تصادفی نمونه‌برداری شد. سپس به بررسی و مطالعه پارامترهای شیمیایی فیزیکی و شیمیایی خاک و تعیین غلظت عناصر در نمونه‌های خاک به روش ICP پرداخته شد. جهت بررسی تغییرات رفتاری عناصر از استانداردهای مختلف و ضریب ژئوشیمیایی غنی شدگی استفاده شد. جهت نمایش مناطق آلودگی مربوط به هر عنصر و مقایسه آن با سایر مناطق و عناصر، نرم افزار GS^{+5.1} به کار گرفته شد. نتایج آنالیز خاک‌ها نشان می‌دهد که غلظت عناصر آرسنیک و نیکل در اطراف کارخانه لوله‌گستر بیش از میزان مجاز آنها در خاک است. عناصر مس، منگنز و آهن در نقطه ۲۰ غلظتی بیش از غلظت مجاز را نشان دادند که این امر به دلیل موقعیت نقطه ۲۰ از لحاظ اختلاف شیب با سایر نقاط ضلع جنوبی و در نتیجه تجمع رواناب ایجاد شده پس از بارندگی، انتظار می‌رود. همچنین خاکهای منطقه تا مرز آلودگی با سرب فاصله چندانی ندارند. بر اساس محاسبه ضریب غنی‌شدگی تیتانیوم بدون غنی‌شدگی؛ مولیبدن، مس، نیکل، کبالت، توریم، وانادیوم، لانتانیم، کروم، باریم، اسکاندیوم و گالیم غنی‌شدگی اندک؛ منگنز، آهن و استرونتیوم غنی‌شدگی متوسط؛ سرب و روی غنی‌شدگی نسبتاً شدید؛ کادمیوم و کلسیم غنی‌شدگی شدید و آرسنیک غنی‌شدگی بسیار شدید را نشان می‌دهند. به طور خلاصه می‌توان گفت که نتایج حاصل از مطالعات ذکر شده مؤید منشأ انسان‌زاد فلزات سنگین مورد بررسی در خاک‌های اطراف کارخانه لوله‌گستر است.

کلمات کلیدی: کارخانه لوله‌گستر اسفراین - آلودگی انسان‌زاد - فلزات سنگین - خاک

مقالات مستخرج از پایانامه

♦ بررسی میزان آرسنیک، وانادیوم و جیوه در خاکهای اطراف کارخانه لوله گستر اسفراین (ارائه

شده در چهارمین همایش و نمایشگاه تخصصی مهندسی محیط زیست، تهران- آبان ۱۳۸۹)

فهرست مطالب

صفحه	عنوان
	فصل اول: مقدمه
۲	۱-۱- کلیات.....
۲	۲-۱- بیان مسئله.....
۳	۳-۱- اهداف تحقیق.....
۴	۴-۱- ساختار پایانامه.....

فصل دوم: مروری بر مطالعات پیشین

۶	۱-۲- کلیات.....
۸۹	۲-۲- خاک.....
۹	۳-۲- فلزات سنگین.....
۱۱	۴-۲- منابع فلزات سنگین.....
۱۲	۱-۴-۲- منابع طبیعی.....
۱۳	۲-۴-۲- فعالیت‌های انسانی.....
۱۶	۵-۲- بررسی رفتار ژئوشیمیایی برخی از فلزات در خاکها و اثرات زیست محیطی آنها.....
۱۶	۵-۲- ۱- مس.....
۱۶	۵-۲- ۱-۱- مس در پوسته زمین و خاک.....
۱۶	۵-۲- ۲-۱- مس در موجودات زنده.....
۱۷	۵-۲- ۳-۱- کاربردهای مس.....
۱۷	۵-۲- ۴-۱- منابع عمده مس.....
۱۸	۵-۲- ۲- آرسنیک.....
۱۸	۵-۲- ۱-۲- آرسنیک در پوسته زمین و خاک.....
۱۹	۵-۲- ۲-۲- آرسنیک در موجودات زنده.....
۲۱	۵-۲- ۳-۲- کاربردهای آرسنیک.....
۲۱	۵-۲- ۴-۲- منابع عمده آرسنیک.....
۲۳	۵-۲- ۵- عوامل موثر در سرنوشت آرسنیک.....
۲۳	۵-۲- ۳- نیکل.....
۲۳	۵-۲- ۱-۳- نیکل در پوسته زمین و خاک.....

- ۲۴..... ۵-۳-۲- نیکل در موجودات زنده
- ۲۶..... ۵-۳-۳- کاربردهای نیکل
- ۲۶..... ۵-۳-۴- منابع عمده نیکل
- ۲۷..... ۵-۴- روی
- ۲۸..... ۵-۴-۱- روی در پوسته زمین و خاک
- ۲۹..... ۵-۴-۲- روی در موجودات زنده
- ۳۰..... ۵-۴-۳- کاربردهای روی
- ۳۰..... ۵-۴-۴- منابع عمده روی
- ۳۱..... ۵-۵- کروم
- ۳۱..... ۵-۵-۱- کروم در پوسته زمین و خاک
- ۳۳..... ۵-۵-۲- کروم در موجودات زنده
- ۳۵..... ۵-۵-۳- کاربردهای کروم
- ۳۵..... ۵-۵-۴- منابع عمده کروم
- ۳۵..... ۵-۶- سرب
- ۳۶..... ۵-۶-۱- سرب در پوسته زمین و خاک
- ۳۷..... ۵-۶-۲- سرب در موجودات زنده
- ۳۸..... ۵-۶-۳- کاربردهای سرب
- ۳۸..... ۵-۶-۴- منابع عمده سرب
- ۳۹..... ۵-۷- منگنز
- ۴۰..... ۵-۷-۱- منگنز در پوسته زمین و خاک
- ۴۱..... ۵-۷-۲- منگنز در موجودات زنده
- ۴۱..... ۵-۷-۳- کاربردهای منگنز
- ۴۲..... ۵-۷-۴- منابع عمده منگنز
- ۴۲..... ۵-۸- بُر
- ۴۳..... ۵-۸-۱- بُر در پوسته زمین و خاک
- ۴۴..... ۵-۸-۲- بُر در موجودات زنده
- ۴۴..... ۵-۸-۳- کاربردهای بُر
- ۴۴..... ۵-۸-۴- منابع بُر
- ۴۵..... ۶-۲- اهمیت تحقیق در زمینه فلزات سنگین
- ۴۶..... ۷-۲- اثرات فلزات سنگین بر محیط زیست و اکوسیستم گیاهی و جانوری

۵۲	۸-۲- حلالیت فلزات سنگین و عوامل موثر بر آن
۵۲	۸-۲- ۱- شکل فلزات
۵۳	۸-۲- ۲- گونه بندی فلز
۵۴	۸-۲- ۳- Eh و pH
۵۵	۸-۲- ۴- ظرفیت نگهداری
۵۵	۸-۲- ۴- ۱- مواد آلی
۵۶	۸-۲- ۴- ۲- رس ها
۵۶	۸-۲- ۵- وضعیت اکسیداسیون
۵۷	۸-۲- ۶- اثر رقابتی سایر فلزات
۵۷	۹-۲- ۹- زمین آمار
۵۸	۹-۲- ۱- روش کریجینگ
۵۹	۹-۲- ۱- ۱- کریجینگ معمولی
۵۹	۹-۲- ۱- ۲- کو-کریجینگ

فصل سوم: مواد و روشها

۶۱	۳-۱- کلیات منطقه مورد مطالعه
۶۱	۳-۱-۱- موقعیت جغرافیایی اسفراین
۶۲	۳-۱-۲- هواشناسی
۶۲	۳-۱-۲-۱- درجه حرارت
۶۲	۳-۱-۲-۲- بارندگی
۶۳	۳-۱-۲-۳- رطوبت نسبی
۶۳	۳-۱-۲-۴- توده های هوایی
۶۳	۳-۱-۲-۵- وضعیت باد
۶۴	۳-۱-۳- منابع آب
۶۵	۳-۱-۴- زمین شناسی اسفراین
۶۶	۳-۱-۵- پوشش گیاهی اسفراین
۶۷	۳-۲- مشخصات کارخانه لوله گستر اسفراین
۶۹	۳-۳- بازدید صحرایی
۶۹	۳-۴- نمونه برداری
۶۹	۳-۵- آنالیز نمونه ها

۷۰	۳-۵-۱- تهیه عصاره اشباع.....
۷۰	۳-۵-۱-۱- pH خاک.....
۷۰	۳-۵-۱-۲- هدایت الکتریکی.....
۷	۳-۵-۱-۳- کلسیم و منیزیم محلول.....
۷۱	۳-۵-۱-۴- تعیین کلر.....
۷۱	۳-۵-۲- بافت خاک.....
۷۲	۳-۵-۳- اندازه گیری فسفر قابل جذب به روش اولسن.....
۷۲	۳-۵-۴- پتاسیم قابل جذب.....
۷۳	۳-۵-۵- اندازه گیری کربن آلی خاک.....
۷۳	۳-۵-۶- اندازه گیری کربنات کلسیم (آهک).....
۷۳	۳-۵-۷- فلزات سنگین.....
۷۴	۳-۶- ضریب غنی شدگی.....
۷۵	۳-۷- نمایش نقاط نمونه برداری شده.....
۷۵	۳-۸- رسم نقشه‌های غلظت فلزات سنگین با استفاده از روشهای زمین‌آمار.....

فصل چهارم: نتایج و بحث

۷۸	۴-۱- کلیات.....
۷۸	۴-۲- پارامترهای فیزیکی و شیمیایی نمونه‌های خاک.....
۸۲	۴-۳- بررسی وضعیت برخی عناصر غذایی بررسی.....
۸۴	۴-۴- بررسی غلظت عناصر غذایی کم مصرف.....
۸۵	۴-۴-۱- مولیبدن.....
۸۵	۴-۴-۲- مس.....
۸۶	۴-۴-۳- روی.....
۸۸	۴-۴-۴- منگنز.....
۸۹	۴-۴-۵- آهن.....
۹۰	۴-۴-۶- بُر.....
۹۱	۴-۵- عناصر غذایی پرمصرف.....
۹۱	۴-۵-۱- کلسیم و منیزیم.....
۹۱	۴-۵-۲- فسفر.....
۹۲	۴-۵-۳- گوگرد.....

۹۳ ۴-۵-۴ پتاسیم
۹۳ ۴-۵-۵ سدیم
۹۴ ۴-۶ عناصر سنگین
۹۴ ۴-۶-۱ آرسنیک
۹۶ ۴-۶-۲ نیکل
۹۸ ۴-۶-۳ سرب
۹۹ ۴-۶-۴ کبالت
۱۰۰ ۴-۶-۵ آنتیموان
۱۰۱ ۴-۶-۶ استرانتیوم
۱۰۱ ۴-۶-۷ کادمیوم
۱۰۲ ۴-۶-۸ وانادیوم
۱۰۳ ۴-۶-۹ لاتتانیوم
۱۰۳ ۴-۶-۱۰ کروم
۱۰۴ ۴-۶-۱۱ باریم
۱۰۴ ۴-۶-۱۲ تیتانیوم
۱۰۵ ۴-۶-۱۳ توریم و اورانیوم
۱۰۶ ۴-۶-۱۴ طلا
۱۰۶ ۴-۶-۱۵ بیسموت
۱۰۷ ۴-۶-۱۶ اسکاندیم
۱۰۷ ۴-۶-۱۷ آلومینیم
۱۰۷ ۴-۶-۱۸ گالیم
۱۱۰ ۴-۷ ضریب غنی شدگی
۱۱۲ ۴-۸ توزیع فضایی فلزات

فصل پنجم: نتیجه گیری و پیشنهادها

۱۱۸ ۵-۱ نتیجه گیری
۱۱۹ ۵-۲ پیشنهادها
۱۲۰ منابع

فهرست اشکال

صفحه

۷	شکل ۱-۲- نمودار طبقه بندی بیوزئوشیمیایی فلزات سنگین.....
۶۱	شکل ۱-۳- نقشه استان خراسان شمالی.....
۶۸	شکل ۳-۲الف- موقعیت کارخانه لوله گستر اسفراین.....
۶۸	شکل ۳-۲ب- مجاورت کارخانه لوله گستر با کارخانه ریخته‌گری اسفراین.....
۷۶	شکل ۳-۳- مختصات نقاط نمونه برداری اطراف کارخانه لوله گستر اسفراین.....
۸۱	شکل ۴-۱- منحنی های تغییرات برخی پارامترهای نمونه های خاک اطراف کارخانه لوله گستر.....
۱۱۱	شکل ۴-۲- ضریب غنی شدگی به ترتیب عمق اول و دوم.....
۱۱۲	شکل ۴-۳- نقشه توزیع غلظت سرب در ناحیه.....
۱۱۳	شکل ۴-۴- نقشه توزیع غلظت آهن و نیکل در ناحیه.....
۱۱۴	شکل ۴-۵- نقشه توزیع غلظت کروم و آرسنیک در ناحیه.....
۱۱۵	شکل ۴-۶- نقشه توزیع غلظت منگنز و روی در ناحیه.....
۱۱۶	شکل ۴-۷- نقشه توزیع غلظت مس در ناحیه.....

فهرست جداول

صفحه

۱۱	جدول ۱-۲- غلظت نیکل و مس در خاک‌های اطراف معادن در سودبری، آنتاریا، کانادا.....
۱۲	جدول ۲-۲- غلظت نیکل و کروم در انواع مختلف سنگها.....
۴۷	جدول ۳-۲- غلظت کل عناصر غذایی کم مصرف موجود در گیاهان.....
۴۷	جدول ۴-۲- مقادیر قابل تحمل عناصر جزئی در گیاه.....
۴۸	جدول ۵-۲- طبقه بندی عناصر جزئی به صورت ماده غذایی گیاه و حیوان یا ماده سمی.....
۴۹	جدول ۶-۲- حداکثر غلظت مجاز عناصر کمیاب خاکهای کشاورزی در استانداردهای مختلف.....
۵۰	جدول ۷-۲- حدود مجاز برای فلزات سنگین در خاکهای کشاورزی برخی از کشورها.....
۵۰	جدول ۸-۲- حداکثر حدود فلزات در آب آبیاری و خاک.....
۷۵	جدول ۱-۳- بررسی شدت غنی شدگی.....
۷۹	جدول ۱-۴- برخی پارامترهای فیزیکی و شیمیایی خاک اطراف کارخانه در عمق اول.....
۸۰	جدول ۲-۴- برخی پارامترهای فیزیکی و شیمیایی خاک اطراف کارخانه در عمق دوم.....
۸۳	جدول ۳-۴- مقادیر برخی عناصر غذایی در عمق اول خاک نمونه برداری شده.....
۸۴	جدول ۴-۴- مقادیر برخی عناصر غذایی در عمق دوم خاک نمونه برداری شده.....
۸۸	جدول ۵-۴- غلظت برخی عناصر غذایی کم مصرف در نمونه های خاک اطراف کارخانه.....
۹۲	جدول ۶-۴- غلظت برخی عناصر غذایی پرمصرف در نمونه های خاک اطراف کارخانه.....
۹۴	جدول ۷-۴- غلظت برخی عناصر غذایی در نمونه های خاک اطراف کارخانه.....
۱۰۰	جدول ۸-۴- غلظت برخی عناصر سمی در نمونه های خاک اطراف کارخانه.....
۱۰۹	جدول ۹-۴- اسامی عناصر بررسی شده با حداکثر غلظت استاندارد آنها در خاک.....

فصل اول
مقدمه

۱-۱- کلیات

خاک کشور به لحاظ وضعیت جغرافیایی و زمین شناسی خاص آن به طور طبیعی در معرض تخریب‌های گوناگون بوده و متأسفانه در دهه‌های اخیر به دلیل رشد سریع جمعیت و احساس رسیدن به خود کفایی در تولید غذا و امنیت غذایی از سوی سیاست گذاران، مدیریت نادرست و غیراصولی منابع خاک و اراضی از سوی متولیان خاک کشور، به همراه بهره برداری‌های متکی به حصول سود سرشار در کوتاه مدت، همگی وضعیت بحران در منابع خاک و اراضی کشور را ایجاد نموده است. با رشد جمعیت، توسعه شهرها، افزایش فعالیت‌های صنعتی، کشاورزی و مصرف مواد شیمیائی مختلف، آب و خاک بیش از هر زمان دیگری در معرض آلودگی قرار گرفته است.

۱-۲- بیان مسئله

مجتمع صنعتی اسفراین بعنوان تنها تولید کننده شمش‌های فولادی و سوپرآلیاژی در کشور می‌باشد که شامل کارخانه‌های ریخته‌گری و لوله‌گستر است. کارخانه لوله‌گستر اسفراین بعنوان تنها تولید کننده لوله‌های فولادی بدون درز در منطقه خاورمیانه می‌باشد که در استان خراسان شمالی و در شهر اسفراین واقع گردیده است. کارخانه لوله‌گستر تولیدکننده انواع لوله‌های فولادی بدون درز casing , tubing , coupling و انجام عملیات finishing برای استفاده در چاه‌های نفت، گاز و پتروشیمی است. عموماً با شروع فعالیت هر مجموعه صنعتی آلودگی‌هایی در فازهای مختلف وارد محیط زیست می‌شود که در نتیجه وارد شدن به زنجیره غذایی، زندگی موجودات زنده محیط اطراف را تهدید می‌کند.

موضوع آلودگی خاک توسط مواد شیمیایی باعث افزایش نگرانی‌هایی در مورد محیط زیست شده است. آبخوئی مواد به آبهای زیرزمینی و حرکت این مواد در خاک، مشکلات آلودگی زیادی را برای ماتریکس خاک، محلول خاک و آبهای زیرزمینی به وجود می‌آورد. از مهمترین و خطرناک‌ترین آلاینده‌های زیست محیطی، آلودگی ناشی از یونهای فلزات سنگین می‌باشد که با گسترش فعالیت

صنعتی روز به روز بر میزان انتشار آن در محیط زیست افزوده می‌شود. به طور کلی پنج منبع عمده آلاینده خاک شامل فعالیتهای معدنی مانند استخراج و ذوب فلزات، فعالیتهای صنعتی، کشاورزی، تنه‌نشست اتمسفری و ضایعات تولیدی می‌باشند (گلچین و شفیع، ۱۳۸۵).

تجمع عناصر سنگین در خاکها و به ویژه در زمینهای کشاورزی، امری تدریجی است و همین ویژگی پایداری فلزات سنگین در محیط از جمله مشکلات آلاینده‌گی این عناصر به شمار می‌رود. چون عناصر سنگین نمی‌توانند مانند آلاینده‌های آلی از طریق فرایندهای زیستی و شیمیائی در طبیعت تجزیه شوند، وسعت زیستی آنها در زنجیره غذایی زیاد می‌باشد و به دلیل همین ارتباط نزدیک بین منابع آب و خاک و تغذیه موجودات زنده و دخالت مستقیم آنها در تولیدات کشاورزی، آلوده شدن این منابع از جنبه‌های زیست محیطی و سلامت انسان بسیار اهمیت دارد (رنگزن و همکاران، ۱۳۸۵). در گذشته چندین فاجعه به خاطر آلودگی فلزات سنگین در بسترهای آبی رخ داده که می‌توان فاجعه می‌ناماتا^۱ در ژاپن به خاطر آلودگی متیل جیوه و فاجعه ایتای- ایتای^۲ به خاطر کادمیوم در رودخانه جینتسو^۳ در ژاپن را نام برد (Kjellstrom et al., 1977; Friberg and Elinder, 1985).

۱-۳- اهداف تحقیق

در حال حاضر فلزات سنگین و آلاینده‌های شبه فلزی هم در اراضی کشاورزی و هم در مناطق شهری یک نگرانی جدی محسوب می‌شوند. از طرفی حفظ سلامتی خاک اصل مهم در کشاورزی است بنابراین مطالعه‌ای با هدف کلی بررسی میزان فلزات سنگین در خاک‌های اراضی کشاورزی و اطراف کارخانه لوله‌گستر اسفراین انجام شد. اهداف جزئی این تحقیق به شرح زیر می‌باشند:

- رسم نقشه توزیع و پراکندگی فلزات سنگین در منطقه.

- تعیین منابع انسان زاد و زمین زاد در ایجاد آلودگی در منطقه.

¹ Minamata

² Itai-Itai

³ Jintsu

۱-۴- ساختار پایان نامه

مراحل و نتایج انجام تحقیق حاضر به صورت زیر در پایان نامه سامان‌دهی شده است:

- فصل اول: مقدمه

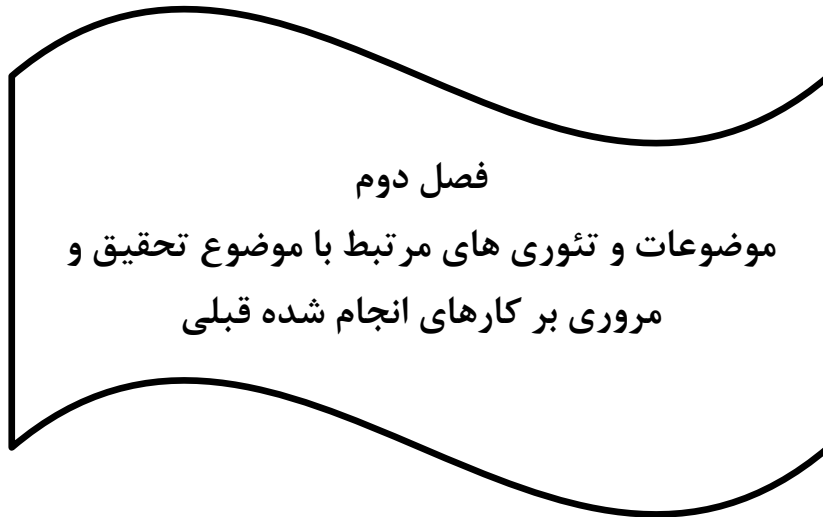
- فصل دوم: مروری بر مطالعات پیشین

- فصل سوم: مواد و روش‌ها

- فصل چهارم: نتایج و بحث

- فصل پنجم: نتیجه‌گیری و پیشنهادها

در انتها نیز منابع و مراجع مورد استفاده آورده شده است.



۲-۱- کلیات

ممکن است فزونی یا کمبود عناصری خاص در داخل سنگها، خاکها و یا آب، سبب بیماریهای خاصی در انسانها و سایر جانداران گردد. اما به هر حال، روابط بین ژئوشیمی محیط زیست و سلامت بشر پیچیده است. با آنکه ناهنجاریهای ژئوشیمیایی مؤثر بر سلامتی، به طور طبیعی رخ می‌دهند، اما انسانها نیز می‌توانند از طریق فعالیتهای خود چون دفع فاضلاب، استفاده بی‌رویه از کودها، آفت‌کشها، حشره‌کشها، مایعات شیمیایی و غیره، به شکل زیانباری بر محیط زیست اثر بگذارند. واژه آلودگی "Pollution" از کلمه لاتین "Polluere" گرفته شده که به معنای خاکی شدن یا آلوده شدن است. آلودگی، ممکن است به صورت تغییرات ناخوشایند فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیکی آب، خاک و هوا تعریف شود که بر زندگی بشر، گیاهان و جانوران مرتبط با آنها، فرایندهای صنعتی و سرمایه‌های فرهنگی اثر گذار است. منابع آلودگی، اساساً به دو گروه تقسیم بندی می‌شوند: الف) طبیعی^۱ (ب) انسانزاد^۲. علاوه بر این، می‌توان منابع آلودگی را به صورت منابع متمرکز^۳ و غیرمتمرکز^۴ نیز تقسیم بندی نمود. از منابع متمرکز، می‌توان به خروجیهای حاصل از فاضلابهای کشاورزی، صنعتی، و لندفیل‌ها اشاره کرد. منابع غیرمتمرکز در ارتباط با هوازگی کانیها، فرسایش زمین‌های بکر و جنگلها شامل بقایای گیاهان طبیعی و یا به طور مستقیم یا غیر مستقیم در ارتباط با فعالیتهای بشر از قبیل فعالیتهای صنعتی، حمل و نقل، کاربرد کودها، حشره‌کشها و آفت‌کشها در کشاورزی و فرسایش خاک از نواحی تحت کشاورزی، معدنکاری و غیره می‌باشند (Misra and Dinesh, 2009).

عنصری که در مواد طبیعی نظیر لیتوسفر به میزانی کمتر از ۱/۰٪ (۱۰۰۰ ppm <) حضور دارد عنصر کمیاب نامیده می‌شود (Adriano, 1986). این عناصر شامل فلزات کمیاب، فلزات سنگین، عناصر غذایی کم‌مصرف (که به میزان کمتر از ۵۰ ppm در گیاه وجود دارند) و مواد معدنی کم‌مقدار می‌باشند (اوستان، ۱۳۸۳). معمولاً عناصر کمیاب با توجه به اهمیت‌شان در رشد گیاه به عنوان عناصر

^۱- Natural

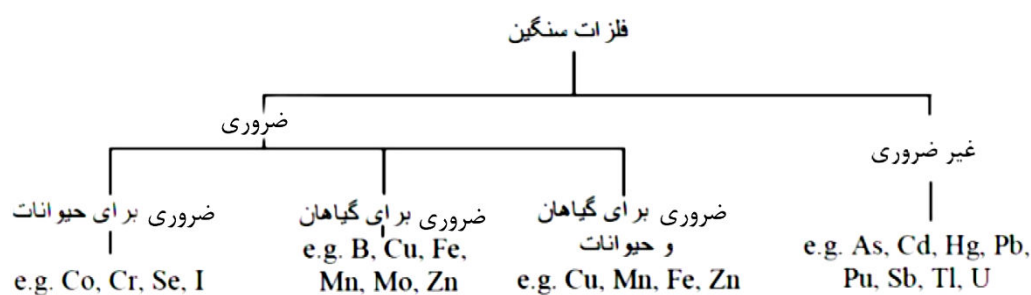
^۲- Anthropogenic

^۳- Point

^۴- Diffuse

ضروری (عناصر غذایی کم مصرف) و عناصر غیر ضروری طبقه بندی می‌شوند. واژه‌های دیگر از جمله غیر آلی‌های کمیاب، عناصر جزئی، عناصر کم مصرف و فلزات سنگین نیز اغلب برای توصیف عناصر کمیاب استفاده می‌شوند (Bañuelos and Ajwa, 1999).

دو گروه اصلی از عناصر کمیاب از نظر سلامتی حائز اهمیت هستند (شکل ۱-۲). عناصر Fe, Mn, Ni, Co, Cr, Cu, Zn, V, Mo, Sn, Se, I, F برای جانوران ضروری می‌باشند (Mills, 1996). در مقابل، عناصری وجود دارند که به طور بالقوه مضر بوده و حتی در سطوح پائین نیز اثرات فیزیولوژیکی زیانبار قابل توجهی دارند. این عناصر شامل فلزات سنگینی از قبیل As, Cd, Pb, Hg و برخی عناصر نوزاد اورانیوم می‌باشند. آلومینیم نیز می‌تواند در مقادیر کم، اثرات فیزیولوژیکی مضر در گیاهان و جانوران به خصوص ماهیها داشته باشد. در واقع تمامی عناصر کمیاب در صورت هضم یا استنشاق در مقادیر قابل توجه و مدت زمان کافی، می‌توانند سمی و یا حتی کشنده باشند (Bell, 1998).



شکل (۱-۲) نمودار طبقه بندی بیوشیمیایی فلزات سنگین (Mirsal, 2008).

در صورتی که یک ماده در غلظتهایی بالاتر از یک حد معین، مانع از رشد یا متابولیسم یک ارگانیسم شود، ماده‌ای سمی محسوب می‌گردد (Thorntorn and Plant, 1980). فلزات سمی یک واژه پیشنهادی برای فلزات سنگین است اما به طور معمول در مورد عناصر غیر ضروری از جمله U, Zn, Se, Mn, Cu, Co به کار می‌رود و برای عناصر ضروری بیولوژیکی از قبیل Tl, As, Hg, Cd, Pb مناسب نیست (Alloway, 1990).

حضور فلزات سنگین در محیط زیست، بسیار مشکل‌ساز است. این امر به پایداری آنها بر می‌گردد، به این صورت که فلزات سنگین برخلاف سایر آلاینده‌های آلی از طریق شیمیایی یا

فرآیندهای زیستی، در طبیعت قابل تجزیه نبوده، در نتیجه، پس از ورود به بدن موجودات زنده، در بافتها ذخیره شده و می‌توانند در طول زنجیره غذایی در اعضای بالاتر زنجیره به مقادیر بسیار بیشتری تجمع یابند. به علاوه، آنها می‌توانند جایگزین املاح و مواد معدنی مورد نیاز بدن جانداران شده و از این طریق موجب به مخاطره افتادن سلامتی آنها شوند (محمدی و همکاران، ۱۳۸۵).

۲-۲- خاک

خاک یک ترکیب خاصی از بیوسفر است چرا که فقط مخزن ژئوشیمیائی برای آلاینده‌ها نیست، بلکه به عنوان یک بافر طبیعی انتقال عناصر شیمیائی و مواد را به اتمسفر، هیدروسفر و زندگی گیاهی و جانوری یک ناحیه کنترل می‌کند. با این حال، نقش بسیار مهم خاک قابلیت تولید آن است که اساس شناخت بشر از خاک است. لذا حفظ عوامل کشاورزی و اکولوژیکی خاک بر عهده بشر است (Kabata-Pendias and Kabata, 2001). تا کنون، تعاریف مختلفی از خاک ارائه شده است. بر اساس تعریف اداره حفاظت خاک ایالات متحده آمریکا "خاک مجموعه‌ای از مواد طبیعی سطح خشکی‌هاست که دارای موجودات زنده بوده و گیاهان در آن رشد می‌کنند و یا می‌توانند رشد کنند". متخصصین کشاورزی خاک را به عنوان محیط رشد گیاه مورد مطالعه قرار می‌دهند. در حالی که زمین‌شناسان، اغلب آن را به عنوان محصول هوازگی سنگها و کانیها در نظر می‌گیرند (صادقی، ۱۳۸۰).

کانیهای حاضر در خاک، معمولاً حاصل هوازگی قطعات سنگی (تجزیه شیمیایی) و متشکل از کانیهای ثانویه‌ای چون فیلوسیلیکاتها یا کانیهای رسی، اکسیدهای Al, Fe, Mn و بعضی اوقات کربناتها (CaCO_3) می‌باشند. مواد آلی آن نیز شامل ارگانوسمهای زنده، مواد گیاهی پوسیده و هوموس کلوئیدی است. در جریان هوازگی، سنگهای محکم و پایدار، تحت تأثیر عواملی چون تغییرات دما، یخ زدگی و ذوب برف، انحلال و غیره، تجزیه می‌شوند. نرخ و ماهیت هوازگی شیمیایی، بسیار متنوع بوده و به وسیله متغیرهای فراوانی از قبیل نوع سنگ مادر، توپوگرافی، آب و هوا و فعالیت بیولوژیکی کنترل می‌شود (Islam et al, 2002). کانیهای انحلال پذیر، طی واکنش اسید کربنیک و آب حل می‌شوند، در حالی که کانیهای نسبتاً غیر قابل انحلال مثل کوارتز به ذرات کوچکتر

شکسته می‌شوند. نتیجه نهایی و مهمترین اثر هوازدگی، تشکیل و توسعه افق خاک است. هوازدگی، همچنین منجر به تهی یا غنی شدگی از فازهای کانیهایی می‌گردد که نهایتاً بر تمرکز فلزات کمیاب در خاک اثر می‌گذارد (Bruand, 2002).

خاک به عنوان بخشی از اکوسیستم سطحی، نقش مهمی در گردش عناصر ایفا می‌کند. این بخش، وظایفی همچون ذخیره سازی، خنثی سازی، پاکسازی و انتقال عناصر را بر عهده داشته و در واقع، رابط بین بخشهای زنده و غیر زنده است. خاک به عنوان فیلتر فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیکی و جذب کننده آنچه که وارد آن می‌شود، عمل می‌کند. اگر چه، خاک بزرگترین تصفیه کننده طبیعت است، ولی ظرفیت آن نامحدود نیست و ممکن است بسیاری از مواد سمی که به آن اضافه می‌شوند به حد خطرناک رسیده و انسان، احشام و یا گیاهان را مسموم کند. ممکن است این مواد برای میکروارگانیسمهای خاک مضر بوده و با از بین رفتن یا کند شدن فعالیت آنها، سرعت تجزیه آنها در خاک باز هم کاهش یابد (صادقی، ۱۳۸۰).

آلاینده‌های آلی و غیرآلی چندی وجود دارند که در آب و خاک حائز اهمیت هستند. این آلاینده‌ها شامل گونه‌های غیرآلی نظیر فسفات و نیترات، فلزهای سنگین مانند کادمیوم، کروم و سرب، مواد شیمیایی آلی، اسیدهای غیرآلی و رادیونوکلیدها می‌باشند. منشاء این آلاینده‌ها، کودهای شیمیایی، آفت کشها، فروگذاشت اسیدی، مواد زائد و ریزش غبار رادیواکتیو است (اوستان، ۱۳۸۳).

۲-۳- فلزات سنگین

واژه فلزات سنگین اگرچه به آسانی تعریف نمی‌شود، ولی به طور گسترده استفاده می‌شود. آن معمولاً به عنوان نام یک گروهی از فلزات و شبه فلزات که با سمیت و آلودگی ارتباط دارند اطلاق می‌شود اما همچنین شامل برخی عناصر که برای زندگی موجودات زنده در غلظتهای کم ضروری هستند نیز می‌شود (Alloway, 1990). اصطلاح فلزات سنگین به استثناء آرسنیک، بور و سلنیوم (Adriano, 2001)، برای گروهی از عناصر به کار می‌رود که عموماً دارای واکنش پذیری کم و چگالی بیشتر از ۶ گرم بر سانتی‌متر مکعب می‌باشد (Kabata-Pendias and Pendias, 2001). این فلزات

شامل دو گروه عناصر ضروری شامل (کبالت، مس، کروم، منگنز و روی) و همچنین عناصر غیرضروری شامل (کادمیوم، سرب و جیوه) هستند. عناصر ضروری در غلظتهای بحرانی برای رشد بهینه گیاهان و جانوران ضروری هستند و در صورت بالا رفتن از مقدار مجاز، در اندامهای خاصی تجمع یافته و موجب مسمومیت گیاهان، جانوران و انسان می‌شوند (Haiyan and Wang, 2003). گروه فلزات غیرضروری برای انسان و جانوران و گیاهان سمی هستند و بنابراین به فلزات سمی معروفند. از میان فلزات ضروری عناصری مانند مس، منگنز و روی هم برای گیاهان و هم برای جانوران ضروری‌اند، در صورتی که سلیوم، کروم و کبالت فقط برای حیوانات ضروری می‌باشند (Selim and Sparks, 2001).

در برخی منابع آلودگی^۱ یک واژه آسانتر برای توصیف فلزات سنگین است اما معمولاً آن به جای آلودگی^۲ استفاده می‌شود و این دو با هم اشتباه می‌شوند. اگرچه چندین تفسیر از دو واژه آلودگی^۱ وجود دارد، تعریفی که توسط هولدگیت ارائه شده به طور گسترده‌ای پذیرفته شده است. آلودگی^۱ وارد نمودن مواد یا انرژی توسط بشر به محیط زیست که منجر به تهدید سلامتی انسان، آسیب رساندن به منابع زندگی و سیستمهای اکولوژیکی، تخریب ساختمان‌ها و تداخل در استفاده‌های قانونی از محیط زیست است. تعاریف دیگر که استفاده می‌شود درباره واژه آلودگی^۲ است تا جائیکه ورودیهای ناشی از فعالیت بشری ظاهراً سبب ایجاد اثرات مضر آشکار نمی‌شود در صورتیکه آلودگی^۱ فقط برای موقعیتهایی که سمیت اتفاق افتاده باشد کاربرد دارد (Holdgate, 1979).

مطالعات فلزات سنگین در اکوسیستمها نشان می‌دهد که بسیاری از مناطق نزدیک مجموعه‌های شهری، معادن فلزات یا سیستمهای جاده‌ای بزرگ به طور غیرعادی حاوی غلظتهای بالایی از این عناصر هستند. به ویژه خاکها در چنین مناطقی با محدوده گسترده‌ای از منابع حاوی سرب، کادمیوم، جیوه و آرسنیک و دیگر فلزات سنگین آلوده می‌شوند که تا فواصل طولانی مشاهده

¹Pollution

² Contamination

می‌شود (جدول ۱-۲). طبق پیش‌بینی‌های اخیر ممکن است بشر یک مسمومیت فلزی محیطی اپیدمیک را در نتیجه افزایش میزان فلزات تخلیه شده به داخل بیوسفر تجربه کند (Nriagu, 1988).

جدول (۱-۲) غلظت نیکل و مس در خاک‌های اطراف معادن در سودبری، آنتاریا، کانادا (میلی گرم بر کیلوگرم) (Hutchinson and Whitby, 1974)

فاصله از معادن (km)		فاصله از معادن (km)		فاصله از معادن (km)	
نیکل	مس	نیکل	مس	نیکل	مس
۲۷۱	۲۳۳	۵۱۰۴	۲۸۹۲	۱/۱	۱۳/۵
۳۰۶	۱۸۴	۱۸۵۱	۲۴۱۶	۱/۶	۱۹/۳
۱۰۱	۴۵	۲۳۳۷	۲۴۱۸	۲/۲	۲۴/۱
۳۵	۴۶	۱۲۰۲	۱۶۵۷	۲/۹	۳۲/۱
۳۹	۲	۱۷۷۱	۱۳۷۱	۷/۴	۳۸/۶
۳۵	۲۶	۲۸۲	۲۸۷	۱۰/۴	۴۹/۸

فلزاتی که اغلب با آنها روبرو هستیم شامل: سرب، کرومیوم، مس، آرسنیک، روی و کادمیوم می‌باشد. بیشترین نیاز برای تکنولوژی‌های جدید اصلاح در برنامه‌ها، در مناطقی که دارای خاک‌های آلوده شده با فلزات سنگین است وجود دارد (U.S., 1993).

۲-۴- منابع فلزات سنگین

مسلماً عوامل موثر در حضور فلزات سنگین در محیط زیست و اکوسیستمها علاوه بر عوامل طبیعی که اساس وجود هر ماده‌ای در طبیعت محسوب می‌شود، فعالیت‌های بشری نیز از زمان آغاز دستکاری در طبیعت به منظور بهره برداری‌های اقتصادی، عمومی، نظامی و ... به عنوان علت ثانویه و بسیار اساسی دخالت دارند.

در اکوسیستمهای خشکی، خاک منبع آلاینده‌های شیمیائی و در اکوسیستمهای آبی رسوبات به عنوان محل اصلی تجمع مواد شیمیائی به شمار می‌آیند (روانبخش، ۱۳۸۵). دو منبع اصلی فلزات سنگین در خاک وجود دارد: (۱) زمینه طبیعی، که نشان می‌دهد فلزات سنگین از سنگ مادری مشتق شده‌اند (Horckmans et al., 2005)، (۲) فعالیت‌های بشری که با رسوب مستقیم پسماندها بر روی خاک (گرد و غبار ذوب کاریها و سرباره)، ورودیهای کشاورزی (کود حیوانی (Xue et al., 2003)) و کودهای شیمیائی معدنی (Gray et al., 1999)، کمپوست (Pinamonti et al., 1997)، لجن فاضلاب

(Cornu et al., 2001) و پخش آلودگی از طریق ته‌نشست روی خاک (Hernandez et al., 2003) همراه می‌باشد.

۲-۴-۱- منابع طبیعی

بیش از ۹۹٪ از عناصر پوسته زمین را ده عنصر P, Ti, Mg, K, Na, Ca, Fe, Al, Si, O تشکیل می‌دهند و سایر عناصر جدول تناوبی که فلزات سنگین نیز جزئی از آنها هستند غلظتی کمتر از ۱٪ دارند و غلظت هر کدام از آنها بندرت از ۰/۱٪ تجاوز می‌نماید (Alloway, 1995). بیشتر فلزاتی که در مواد مادری خاک وجود دارند به فرم غیر قابل جذب برای گیاهان هستند. این فلزات کمتر جذب ساختمان گیاهی شده و کمترین تأثیر را در اجزای زنده خاک دارد. اغلب فلزاتی که در سیستم خاک رها می‌شوند تحت تأثیر فرایند خاکسازای طبیعی و یا فرایند هوادیدگی قرار گرفته که وابستگی زیادی به منشاء و طبیعت مواد مادری دارد (روانبخش، ۱۳۸۵).

محتویات عنصری کل در خاکهای غیرآلوده به طور اصلی با مواد مادری خاک، میزان مواد آلی، بافت خاک و عمق خاک در ارتباط است (Ure and Berrow, 1982). با ادامه فرایندهای هوادیدگی و خاکسازای غلظت عناصر بر حسب نوع سنگ بستر به طور تدریجی افزایش می‌یابد (جدول ۲-۲). وجود خاکهای سرشار از روی، سرب و کادمیوم در رگه‌های معدنی غنی از این عناصر در مندیپ بریتانیا گزارش شده است (Fuge et al., 1983).

جدول (۲-۲) غلظت نیکل و کروم در انواع مختلف سنگها (میلی گرم بر کیلوگرم).
(Cannon, 1978)

نوع سنگ	نیکل		کروم	
	محدوده	میانگین	محدوده	میانگین
آذرین الترامافیک	۲۷۰-۳۶۰۰	۲۰۰۰	۱۰۰۰-۳۴۰۰	۱۸۰۰
آذرین بازالتی	۴۵-۴۱۰	۱۴۰	۴۰-۶۰۰	۲۲۰
آذرین گرانیتی	۲-۲۰	۸	۲-۹۰	۲۰
شیل ها و رسها	۲۰-۲۵۰	۶۸	۳۰-۵۹۰	۱۲۰
شیل‌های سیاه	۱۰-۵۰۰	۵۰	۲۶-۱۰۰۰	۱۰۰
سنگهای آهکی	-	۲۰	-	۱۰
ماسه سنگها	-	۲	-	۳۵

میزان عناصر کمیاب در لیتوسفر به طور گسترده نسبت به سنگها و ترکیبات معدنی تغییر می‌کند. عناصر کمیاب یکی از اجزاء اصلی کانیه‌های اولیه در سنگهای آذرین محسوب می‌شوند. هوازدگی سنگهای آذرین، سنگهای رسوبی را افزایش می‌دهد که تقریباً ۷۵٪ از سطح زمین را سنگهای رسوبی شامل می‌شود (Alloway, 1990). توزیع عناصر کمیاب در سنگهای رسوبی به مینرالوژی و خصوصیات جذب سطحی مواد رسوبی بستگی دارد.

شیلها حاوی غلظت بالایی از چندین عنصر کمیاب (Zn, V, Pb, Mo, Cu, Cd, As) هستند، اما ماسه سنگها به دلیل وجود کوارتز در ترکیبشان حاوی غلظت کمی از این عناصر هستند. عناصری مانند Zr, V, Sc, Ni, Mg, Fe که با رسهای جابجا شده و اکسیدهای آبدار مرتبط هستند به تجمع در افقهای پائینی تمایل دارند (Bañuelos and Ajwa, 1999).

به طور معمول خاکهای شنی حاصل از سنگهای گرانیتی غلظتهای کمتری از فلزات سنگین را نسبت به خاکهای رسی مشتق شده از سنگهای مافیکی دارا هستند (Ross, 1994).

در مناطقی با مینرالوژی غیر یکنواخت، میزان فلزات سنگین طبیعی در خاکها می‌تواند تغییرات زیادی داشته باشد که توسط نوع مواد مادری کنترل می‌شود (Facchinelli et al., 2001).

از نقطه نظر کشاورزی، منابع اصلی عناصر کمیاب سنگهای رسوبی که حدود ۷۵٪ از سطوح زمین را پوشانده‌اند می‌باشد (Thorvaldsson and Jónsdóttir, 2005).

آبشویی و رواناب در خاکهای آلوده شده به فلزات سنگین به طور بالقوه‌ای آب زیرزمینی و آب سطحی را تخریب می‌کند، علاوه بر این، فرسایش بادی نیز به پراکنده کردن آلودگی در مناطق وسیعی کمک می‌نماید (Kornecki et al., 1998).

۲-۴-۲- فعالیت‌های انسانی

مقدار فلزاتی که به وسیله فعالیت‌های انسانی مانند فعالیت‌های صنعتی، کارخانه‌ها و دفع مواد زائد شهری و صنایع تولیدی در خاک رها می‌شوند به عنوان منبع اصلی تجمع فلزات در خاک در نظر گرفته می‌شوند (Adriano, 2001). در اقتصاد مدرن، انواع مختلف فعالیتها شامل کشاورزی، صنعت و

حمل و نقل میزان زیادی پسماند و انواع آلاینده‌ها را تولید می‌کنند. خاک، هوا و آب به طور سنتی به عنوان مکانهای دفع تمام این ضایعات مصرف می‌شوند. برای مثال، در ایالت متحده ارزیابی شده است که گاوهای گوشتی به میزان سالانه ۹۲ میلیون تن کود گاوی تولید می‌کنند در حالیکه گاوهای شیرده سالانه معادل ۲۷ میلیون تن کود تولید می‌کنند (Tan, 1995). کمی از این کودهای دامی ممکن است به نهرهای مجاور شسته شده و رودخانه‌ها، دریاها و خاک را آلوده سازند.

از میان فعالیتهای بشر می‌توان به دفع ضایعات شهری و صنعتی (کمپوست لجن، فاضلاب شهری و صنعتی) صنایع استخراج و ذوب فلزات و سوزاندن سوختهای فسیلی اشاره کرد که منبع عمده ورود فلزات به خاک به وسیله بشر را تشکیل می‌دهند (Selim and Sparks, 2001).

آهک و کودهای فسفاته استفاده شده در کشاورزی می‌تواند عناصر کمیاب را به خاک منتقل نماید (Adriano, 1986). در استرالیا و نیوزیلند کودهای فسفات به عنوان منبع اصلی ورود فلزات سنگین به خصوص کادمیوم به خاک است (Bolan and Duraisamy, 2003).

پسماندهای تولید شده توسط فعالیتهای ذوبکاری و معدن کاری حاوی سطوح بالایی از عناصر کمیاب می‌باشند. سوخت زغال ممکن است مقادیر قابل توجهی از بخارهای غیر آلی (Se, As, Hg) را آزاد کنند (Stumm and Morgan, 1981)، کاربرد خاکستر بادی در اراضی نیز ممکن است منجر به تجمع بالای عناصر کمیاب در خاک شود (Adriano, 1986). تخلیه لجن فاضلاب، خاکستر بادی، زغال و دیگر پسماندهای صنعتی به اراضی ممکن است در تجمع عناصر کمیاب در خاکها شرکت کند (Dudka and Adriano, 1997). به طوری که لجن فاضلاب به عنوان منبع اصلی ورود فلزات سنگین به خاک در اروپا و آمریکای شمالی است (روانبخش، ۱۳۸۵). آفت‌کشها نیز حاوی سطوح بالایی از عناصر کمیاب از قبیل Pb, Hg, Cu, As هستند (Merry et al, 1983).

در مناطق شهری، وسایل نقلیه‌ی موتوری، صنعت و مواد هوازده شده سه منبع عمده فلزات سنگین محسوب می‌شوند. علاوه بر این، آلودگی اتمسفری یکی از منابع عمده آلودگی فلزات سنگین

در گرد و غبار جاده می‌باشد. فلزات سنگین می‌توانند در نتیجه ته‌نشست اتمسفری توسط رسوب، گیر افتادگی^۱ و جداسازی در خاک سطحی تجمع کنند (Sezgin et al., 2003).

صرف نظر از آرسنیک (Naidu and Skinner, 1999)، کادمیوم (Singh et al., 1995) و سلنیوم (Dhillon and Dhillon, 1990) سایر فلزات سنگین که در نتیجه فرایندهای خاکسازي به وجود می‌آیند اثرات محدودی در خاک دارند. عناصری از قبیل Zn, V, U, Se, Pb, Ni, Hg, Cu, Cr, Cd, B, As در غلظتهای کم در خاک وجود دارند اما غلظتها ممکن است به خاطر پروسه‌های طبیعی و فعالیتهای بشری از قبیل سوختن سوخته‌های فسیلی، معدن‌کاری، ذوب‌کاری، اصلاح خاک به وسیله لجن، کاربرد کود و عملیات کشاورزی افزایش یابد (Bañuelos and Ajwa, 1999).

در داخل پروفیل خاک، Zn, Sb, Pb, Hg, Cu, Cd, As, Ag در غلظتهای بالا در نتیجه چرخه زندگی گیاهی، ته‌نشست اتمسفری و جذب توسط مواد آلی خاک در افقهای سطحی یافت می‌شوند در حالی که در افقهای پائین‌تر پروفیل غلظتهای بالایی از Zr, V, Ti, Sc, Ni, Mg, Ga, Fe, Al مشاهده می‌شود که می‌تواند به همراه رسها و اکسیدهای آبدار به اعماق خاک مهاجرت نماید (Bowen, 1979).

آلودگی هوا با سرب حاصل از بنزین، اصلی‌ترین دلیل آلودگی فلزات در کشورهای توسعه یافته و جاهائی است که محدودیتی در استفاده از بنزینهای حاوی سرب وجود ندارد (روانبخش، ۱۳۸۵). میزان عناصر کمیاب یک خاک در درجه اول به مواد مادری آن و سپس به آبشویی و چرخه ماده مغذی توسط گیاهان و جانوران وابسته است که سبب تخلیه و یا غنی شدن عناصر در افقهای ویژه خاک می‌گردد (Mason and Moore, 1979). همچنین پروفیل خاک می‌تواند عناصر را از طریق ته‌نشست اتمسفری آلودگیهای بشری به دست آورد (Thorvaldsson and Jónsdóttir, 2005).

¹ Impaction

۲-۵- بررسی رفتار ژئوشیمیایی برخی از فلزات در خاک‌ها و اثرات زیست

محیطی آنها

۲-۵-۱- مس

۲-۵-۱-۱- مس در پوسته زمین و خاک

مس در روی پوسته زمین در غلظت‌های بین ۲۵-۷۵mg/kg وجود دارد. معمولا مس در خاک‌های سطحی تجمع می‌یابد. با این حال به جذب سطحی توسط ترکیبات آلی، کربنات‌ها، کانیهای رسی و هیدروکسیدهای آهن و منگنز در لایه‌های عمیق‌تر خاک نیز تمایل دارد. مقادیر مس با بافت خاک ارتباط نزدیکی دارد و معمولا در خاک‌های شنی سبک کمترین و در خاک‌های لومی بیشترین مقدار است. علاوه بر بافت خاک، چندین پارامتر دیگر خاک به ویژه pH خاک و مواد آلی خاک، توزیع و رفتار آن را کنترل می‌کنند (Kabata-Pendias and Mukherjee, 2007).

رفتار، دسترسی زیستی-گیاهی و سمیت مس توسط گونه‌های آن تحت تاثیر قرار می‌گیرند و تابع غلظت کل آن نیست (Allen, 1993). چندین متغیر خاک حلالیت مس و بنابراین دسترسی زیستی آن را کنترل می‌کنند که شامل pH، پتانسیل اکسید و احیا، مواد آلی، بافت خاک، ترکیب معدنی، درجه حرارت و رژیم آبی می‌باشند. به ویژه اینکه تحرک مس در حضور کلونیدهای معدنی با پوشش‌های اکسی هیدروکسیدهای آهن و آلومینیم توسط ذرات اکسی هیدرواکسیدهای Al, Mn, Fe و مواد آلی کاهش می‌یابد (Kabata-Pendias and Sadurski, 2004).

۲-۵-۱-۲- مس در موجودات زنده

مس، عنصر ضروری برای گیاهان و جزء اصلی از چندین آنزیم کلیدی است و نقش مهمی در فرایندهای فیزیولوژیکی از جمله فتوسنتز و تنفس، متابولیسم کربوهیدرات و نیتروژن، نفوذپذیری آب، تولید مثل و مقاومت در برابر بیماریها بازی می‌کند. همچنین مس برای انسان و جانوران به عنوان یک عنصر ضروری است که جزء اصلی پروتئینها و متالوآنزیمها است. منبع اصلی مس برای انسان و

جانوران انواع غذاها و آب است. با این حال، استنشاق ذرات ریز اتمسفری ($10\ \mu\text{m}$) نیز می‌تواند یک منبع عمده‌ای از مس در نقاط غنی از مس باشد. چندین مطالعه در اروپا نشان داد که جذب مس در بین جمعیت بسیاری از کشورهای اروپائی نسبتاً کم است. جذب روزانه مس توسط بزرگسالان برای کشورهای اروپائی از $0.9\ \text{mg}$ تا $1.8\ \text{mg}$ تغییر می‌کند که کمترین مقدار برای لهستان و بیشترین مقدار برای اتریش گزارش شده است (Jedrzejczak and Reczajska, 1996).

کمبود مس در کشاورزی با شرایط خاک و عملیات مدیریتی ارتباط بسیار نزدیکی دارد. کمبود مس عمدتاً در خاکهایی (۱) با pH بالا و بافت درشت، (۲) خاکهایی با منشاء مواد مادری آهکی و (۳) خاکهای غنی از مواد آلی رخ می‌دهد (Kabata-Pendias and Mukherjee, 2007). قابلیت جذب مس در خاکهایی با مواد آلی فراوان، محیط اسیدی و وجود مقدار زیاد عناصر فلزی دیگر مختل می‌شود و این شرایط بندرت در ایران فراهم می‌شود (سالاردینی، ۱۳۸۲).

۲-۵-۱-۳- کاربردهای مس

مس برای تولید مواد رسانا، سیم، برق گیر و شمش استفاده می‌شود. آن همچنین برای تولید، انتقال و هدایت جریان و همچنین در ساخت موتورها و تجهیزات الکتریکی استفاده می‌شود. کاربردهای دیگر مس شامل ساخت لوازم خانگی، سکه‌ها، اشیاء مورد استفاده در هنر و مهمات می‌باشد. در صنایع اتمومیل مس به طور عمده‌ای جایگزین آلومینیوم شده است. پیش از این سیمها و کابل‌های مسی برای ارتباط تلگرافی استفاده می‌شدند که امروزه توسط تکنولوژی ریزموج و فیبر نوری جایگزین شده‌اند. همچنین مس به طور گسترده در کشاورزی (کودهای شیمیایی، آفت کشها و ...) استفاده می‌شود (Kabata-Pendias and Mukherjee, 2007).

۲-۵-۱-۴- منابع عمده مس

چندین منبع عمده از قبیل کودهای شیمیائی کشاورزی، لجن فاضلاب، کودهای حیوانی، مواد شیمیائی کشاورزی از قبیل آفت کشها، پسماندهای تولید شده توسط صنایع و کیفیت آب آبیاری در افزایش میزان مس در خاکهای کشاورزی سهمیم هستند. سطوح بالای مس در خاکهای اطراف معادن و

گدازکارهای مس مشاهده شده است. منابع انسانی مس در اتمسفر، شامل ذوبکاری کانیهای آهن و غیرآهن، تولید حرارت و الکتریسیته از طریق احتراق سوختههای فسیلی، کارگاههای ریخته‌گری، عملیات کوره برای تولید سیمان، استفاده از کودهای شیمیایی کشاورزی و لجن فاضلاب به زمینها می‌باشد. منشاء طبیعی مس نیز شامل هوازدگی سنگها، آتشفشانها، چشمه‌های آب گرم و وزش غبار از بخشهای خاکی می‌باشد (Kabata-Pendias and Mukherjee, 2007).

۲-۵-۲- آرسنیک

آرسنیک دارای ۴ شکل ظرفیتی $+۳$ ، $+۵$ ، ۰ و -۳ است. ظرفیتهای $+۳$ و $+۵$ شکلهای بسیار معمولی اکسیداسیون آرسنیک است (Carolin et al., 2003) که از جمله دو شکل بسیار مهم و مؤثر آن آرسنات(V) و آرسنیت(III) می‌باشد. به طور معمول آرسنات با شرایط هوازی و آرسنیت با شرایط غیر هوازی در ارتباط است (Robert and Ning, 2002).

۲-۵-۲-۱- آرسنیک در پوسته زمین و خاک

آرسنیک به طور گسترده‌ای در محیط زیست توزیع شده است به طوری که میزان آن (mg/kg) در پوسته زمین در سطوح $۰/۵$ تا $۲/۵$ و در رسوبات رسی تا بیش از ۱۳ وجود دارد (Kabata-Pendias and Mukherjee, 2007). رسوبات، میزان زیادی از فرم آرسنات را در مقایسه با سایر فرمهای آرسنیک جذب می‌کنند (Welch and Lico, 1998). آرسنیک با چندین کانی فلزی که اغلب به عنوان کانیهای آرسنیت که به شکل آنیونهای As^{3-} و As^{2-} می‌باشد، مرتبط است. آن احتمالاً در ترکیب برخی از فلزات مثل Cu_3As ، $NiAs$ ، $PtAs_2$ وجود دارد. کانیهای معمولی آرسنیک عبارتند از As_2O_3 ، AsS ، As_2S_3 ، $FeAsS$ و برخی فرمهای چندریختی از کانیها. آرسنو پیریت می‌تواند به آسانی با O_2 و Fe^{3+} اکسید شود (Sracek et al., 2001).

گونه‌بندی آرسنیک در خاکها به طور گسترده‌ای مطالعه شده است که نشان می‌دهد در اغلب خاکهای اسیدی گونه $H_3As_3O_3^0$ و در مقادیر بالاتر $pH (>۹/۰)$ گونه $H_2As_3O_3^-$ فرمهای غالب هستند. در شرایط اکسایشی آرسنات به طور اصلی به عنوان $(pH < ۷)H_2AsO_4^-$ یا $(pH > ۷)HAsO_4^{2-}$

حضور دارد (Montgomery, 1985). به طور کلی هیدروکسیدهای فریک نقش مهمی در کنترل غلظت As در خاکها و محلولهای خاک بازی می‌کنند. فرمهای آنیونی این عنصر، در محلول خاک غالب هستند اگرچه کاتیونها نیز می‌توانند وجود داشته باشند (Kabata-Pendias and Sadurski, 2004). تمام خصوصیات خاک و بویژه pH خاک روی ظرفیت جذب سطحی آرسنیک تاثیر دارد (Bissen and Fimmel, 2003). حداکثر جذب سطحی آرسنات در pH=7 اتفاق می‌افتد در حالیکه برای آرسنیت در pH=4 است. تشکیل کمپلکس آرسنیک با فسفر، آهن، کلسیم و منگنز تأثیر مهمی در رفتار آن در خاکها دارد (Lund and Fobian, 1991). در خاکهای اسیدی شکل‌های غالب آرسنیک، ترکیبات Al-As و Fe-As می‌باشد در حالیکه در شرایط قلیایی گونه‌های Ca-As غالب هستند. برخی باکتریها در خاک شناخته شده‌اند که اکسیداسیون آرسنیت به آرسنات را تسریع کرده و همچنین متیلاسیون آرسنیک را تحریک می‌کنند. بنابراین، میکروبه‌ها ممکن است نقش حساسی را در رفتار آرسنیک در خاکها بازی کنند (Dudas, 1987).

۲-۵-۲-۲- آرسنیک در موجودات زنده

گیاهان به راحتی دو شکل آرسنات و آرسنیت را جذب می‌کنند که این جذب به مقدار زیادی تحت تأثیر بافت خاک و رقابت فسفات‌ها می‌باشد. تجمع آرسنیک در گیاهان به فاکتورهای دیگری از قبیل گونه‌های گیاه، نوع ترکیب و روش کاربرد بستگی دارد (Manomita et al., 2004). مسمومیت گیاهی آرسنیک تحت تاثیر شکل شیمیایی و غلظت آن در خاک اتفاق می‌افتد. آرسنیک در شکل محلول نسبت به سایر فرمهای آن برای گیاه سمی‌تر است (Tang and Miller, 1991). از آنجائی که آرسنیک از نظر شیمیایی مشابه فسفات است، می‌تواند با فسفر موجود در گروه‌های فسفات DNA جابجا می‌شود (Dixon and Webb, 1958). با نگاهی به نوع واکنشهای گیاهان که مستلزم گروه‌های سولفیدریل و فسفات می‌باشند، آرسنات و آرسنیت ممکن است همراه با پروسه‌های فیزیولوژیکی و بیوشیمیایی که منجر به رشد می‌شوند، دخالت کند. آرسنات و آرسنیت در فرایند جذب با فسفات

رقابت کرده و در نتیجه گیاه دچار کمبود فسفات شده و این کمبود را به شکل برگهایی با رنگ قرمز تیره ظاهر می کنند (Otte and Ernst, 1994).

آرسنیک برای انسان و جانوران بسیار سمی شناخته شده است. کاتیونهای آرسنیت و آرسنات ممکن است اثرات سمیت یکسانی داشته باشند اما آرسنیت در زندگی موجودات زنده بسیار متحرک و سمی توصیف شده است (NRC., 1999). در قرن سیزدهم آرسنیک به عنوان یک دارو استفاده شد در حالیکه در همان زمان به سمیت آن پی برده شد. چندین ترکیبات از آرسنیک ممکن است در فعالیتهای برخی از آنزیمها مخصوصاً آنزیمهای دارای گروه سولفیدریل دخالت کند. همچنین آن در چرخه کربس^۱ نیز دخالت می کند (Kabata-Pendias and Pendias, 1999).

اخیراً مشکلات محلی بسیاری در ارتباط با افزایش سطح آرسنیک در آبهای زیرزمینی و آبهای آشامیدنی در چندین کشور از جمله آرژانتین، بولیوی، شیلی، هند، تایوان، بنگلادش و سایر کشورها مشاهده شده است (Bejarano-Sifuentes and Nordberg, 2003). در بنگلادش بیش از ۵۰ میلیون نفر در معرض آبهای حاوی آرسنیک هستند. WHO گزارش کرده است که مصرف روزانه ۱ mg آرسنیک غیرآلی مشکلات پوستی را در طی سالیان کوتاه ایجاد می کند. تخمینی زده شده که از هر ۱۰۰ نفر بزرگسال، ممکن است ۱۳ نفر در مدت زمان طول عمر خود در نتیجه مصرف ۵۰ μg/d آرسنیک در آب آشامیدنی دچار سرطان شود (Mukherjee et al., 2006). آرسنیک غیرآلی به عنوان ماده سرطانزا شناخته شده است که شواهدی از خطر سرطان زائی آن از طریق استنشاق و بلعیدن وجود دارد (Kapaj et al, 2006).

نوشیدن آب آلوده به آرسنیک علت اولیه مسمومیت آن در انسانها است (Grafe et al., 2001). برخی صنایع وابسته به فلزات مانند صنعت تولید آلیاژ برنج به عنوان یک منبع از غلظت بالای آرسنیک (mg/kg) در مو، ناخن دست و پا کارگران به ترتیب ۱۰/۸-۷۶/۱ و ۱۵-۱۸۸ و ۳۷/۱-۶۰/۹

^۱ krebs

گزارش شده است (Vahter, 1988). همچنین عادات خاک خوری می‌تواند روزانه منجر به جذب آرسنیک بین ۰/۵-۰/۵۷ mg/kg توسط کودکان شود (ATSDR, 2002).

۲-۵-۲-۳- کاربردهای آرسنیک

تا سال ۱۹۷۰، حدود ۸۰٪ آرسنیک در صنعت آفت‌کشها استفاده می‌شد. به خاطر سمیت آن، استفاده از آرسنیک در آفت‌کشها تا حدود ۵۰٪ کاهش یافت. اما ترکیبات آرسنیک آلی هنوز در تولید آفت‌کشها به میزان ۹۰٪ غالب است و استفاده می‌شود (Matschullat, 2000). میزان باقی مانده در نگهدارنده‌های چوب، وسایل فتو الکتریک، ظروف شیشه‌ای و باتریهای اسیدی-سربی استفاده می‌شود. آن همچنین برای بهبود نگهداری در مقابل خوردگی و قدرت کششی (قابل انبساط) در آلیاژهای مس استفاده می‌شود (Zevenhoven et al., 2007).

در حال حاضر بخش عمده استفاده روزانه از آرسنیک در آفت‌کشها، نگهدارنده‌های چوب و به عنوان افزایش دهنده‌های رشد خوک‌ها و ماکیان استفاده می‌شود (Alloway, 1990). تخمین زده شده است که آرسنیک، معادل ۸۰۰۰ تن در سال به عنوان آفت‌کشها، ۱۲۰۰۰ تن در سال به عنوان خشک کننده‌های کتان و ۱۶۰۰۰ تن در سال به عنوان محافظت کننده‌های چوب استفاده می‌شود (Chilvers and Peterson, 1987).

۲-۵-۲-۴- منابع عمده آرسنیک

به طور عمومی آرسنیک از لجن فاضلاب و غبار دودکش در طی ذوبکاری کانیهای حاوی مس، روی، سرب، طلا و نقره که معمولاً غنی از آرسنیک هستند، استحصال می‌شود. حضور آن در کانیهای غیرآهنی یک مشکل زیست محیطی محسوب می‌شود (Loebenstein, 1994). منابع آرسنیک در خاکها عبارتند از مواد مادری خاک، مواد کشاورزی، ته‌نشست اتمسفری، لجن فاضلاب و سایر منابع آرسنیک می‌باشد. عملیات کشاورزی ممکن است یک منبع مهم از As باشد، همچنان که ظرفیتهای آن ممکن است در آفت‌کشها، کودهای شیمیائی، لجن و کود کشاورزی بالا برود. بنابراین مقادیر افزایش یافته از آرسنیک در خاکهای کشاورزی، اخیراً یک مشکل واقعی

شده‌اند. این امر به طور خاص در مورد خاکهای غرقابی که به میزان زیادی توسط فعالیتهای انسانی اصلاح می‌شوند بسیار با اهمیت است. خاکهای غرقابی اغلب توسط کودهای شیمیائی و شیمیائی-آلی به ویژه در مناطقی که نیاز به پیشرفت سریع اقتصادی است، آلوده می‌شوند (Wang et al., 2003). همچنین کاربرد آفت‌کشهایی نظیر آرسنات سرب و آزاد سازی آرسنیک از طریق فعالیتهای معدنی، آرسنیک را در مقادیر بالا به داخل بیوسفر وارد کرده است (Tamaki and Frankenberger, 1992). کودهای فسفاته منبع بالقوه آرسنیک هستند. غلظت آرسنیک در کودها با منبع سنگهای فسفاتی که در فرایند تولید کود فسفاته به کار می‌روند تغییر می‌کند (Hutton and Symon, 1987). سطوح آرسنیک در کودهای نیتروژنه و پتاسیم زیاد نیست و میزان آرسنیک اضافه شده توسط آهک نیز خیلی کم است که اشاره به این دارد که غلظتهای کم آرسنیک به طور عمومی در سنگهای آهکی یافت می‌شود (Alloway, 1990).

یونهای فلزی از قبیل مس، روی، آرسنیک، جیوه و کبالت در فاضلابهای صنعتی مختلفی وجود دارند که به خاطر سمیت آنها حتی در غلظتهای خیلی کم یک نگرانی زیست محیطی محسوب می‌شوند. کاربردهای صنعتی و انسانی مختلف عامل تخلیه‌ی این یونهای فلزی به داخل سیستمهای آبی است (Prasad and Dubay, 1995).

آرسنیک و برخی از ترکیبات آن به آسانی بخار می‌شود و به طور کلی به صورت فازهای گاز و آئروسول در طی احتراق زغال سنگ به هوا رها می‌شود. حدود ۵۰٪ از آرسنیک در فرمهای AsO و As_2O_3 به عنوان فاز گازی در دمای احتراق پائین ($1200^{\circ}C - 1000^{\circ}C$) وارد اتمسفر می‌شود درحالی‌که فقط گونه As_2O_3 در دمای بالا ($1600^{\circ}C - 1200^{\circ}C$) به اتمسفر رها می‌شود (Yan et al., 2001). سطوح بالای آرسنیک در مجاورت منابع ساخت بشر از قبیل گدازکارها و وسایل پالایشگاه فلزات مشاهده می‌شود (Schelle et al., 2008).

منابع طبیعی آرسنیک در اتمسفر غبارهای مشتق شده از خاک، فعالیتهای آتشفشانی، ذرات آئروسول، نمک دریاها و آتش سوزی جنگلها می‌باشد (Eriksson, 2001). منابع طبیعی و انسانی

ممکن است به طور عمده‌ای غلظت‌های آرسنیک در هوا را تحت تاثیر قرار دهد. تخمین آرسنیک در اتمسفر از منابع صنعتی در ۱۵ کشور اروپائی از ۶۵۰ تن در سال ۱۹۹۵ به ۱۷۶/۶ تن در سال ۲۰۰۰ کاهش یافت (Pacyna and Pacyna, 2001). منبع عمده تخلیه آرسنیک به اتمسفر احتراق زغال سنگ است.

۲-۵-۲- عوامل موثر در سرنوشت آرسنیک

آرسنیک از طریق فرایندهای فرسایش، انحلال و هوازدگی می‌تواند وارد آبهای زیرزمینی یا سطحی شود. شرایط اکسیداسیون، پتانسیل رد اکس، pH، غلظت‌های آهن، غلظت‌های سولفید و سولفیدهای فلزی، دما، شوری و توزیع آن، ترکیب موجودات زنده جانوری و گیاهی فاکتورهای مهم در تعیین سرنوشت و انتقال آرسنیک می‌باشند. در آبهای سطحی علاوه بر فاکتورهای ذکر شده، فاکتورهای دیگر از جمله کل رسوب معلق، حجم جریان‌ات آبهای فصلی و سرعت جریان آبها و زمانی از روز مؤثر خواهد بود (Robert and Ning, 2002). علاوه بر فاکتورهای ژئوشیمیائی، عوامل میکروبی نیز می‌توانند روی وضعیت اکسیداسیون آرسنیک در آب موثر بوده و با افزودن گروه متیل به آرسنیک غیرآلی، آن را به ترکیبات آلی تبدیل نماید (Tamaki and Frankenberg., 1992).

۲-۵-۳- نیکل

نیکل یک فلز انتقالی از گروه VIII جدول تناوبی است. عدد اتمی آن ۲۸ و جرم اتمی آن ۵۸/۲۱ است. از ۷ رادیو ایزوتوپ شناخته شده آن، ^{63}Ni (با نیمه عمر ۹۲ سال) در مطالعات خاک-گیاه بسیار مفید است. نیکل می‌تواند در موقعیت‌های اکسیداسیون وجود داشته باشد، اما تنها نیکل دو ظرفیتی در محدوده وسیعی از pH و شرایط رد اکس که در محیط یافت می‌شود، پایدار است (Alloway, 1990).

۲-۵-۳-۱- نیکل در پوسته زمین و خاک

غلظت نیکل در خاکهای جهان در محدوده گسترده از ۰/۲ mg/kg تا ۴۵۰ mg/kg قرار دارد. غلظت متوسط زمینه نیکل بین ۱۹-۲۲ mg/kg تغییر می‌کند، اما مقادیر مختلف، در محدوده ۲۰ تا

۴۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم متمرکز شده‌اند (Adriano, 2001). متوسط ژئومتریک میزان نیکل در سطح خاکهای کشاورزی لهستان (عمق ۲۰-۰ Cm)، ۲-۶ mg/kg می‌باشد (Terelak et al., 2000). متوسط میزان نیکل (mg/kg) در خاکهای ژاپن ۲۵-۳۱ می‌باشد که کمترین آن در اکریسولها و بیشترین آن در اندوسولها گزارش شده است (Takeda et al., 2004). این نویسندگان نشان داده‌اند که میزان نیکل در اراضی کشاورزی در مقایسه با اراضی غیرکشاورزی به تدریج افزایش می‌یابد.

فرمهای نیکل در خاکها بسیار گوناگون است و از بسیار متحرک تا بدون واکنش پذیری تغییر می‌کند. چندین ویژگی خاک مخصوصاً میزان رس، مواد آلی خاک و اسیدیته خاک، رفتار و دسترسی نیکل را کنترل می‌کنند. نیکل پیوند شده با فیلوسیلیکاتها در مقایسه با نیکل پیوند شده با اکسیدهای آهن به آسانی توسط گیاهان جذب می‌شود (Massoura et al., 2005).

نیکل به تدریج در محیط خاکی متحرک می‌شود. با این حال آن در محیط آبی به عنوان گونه محلول پایداری چندانی ندارد. از این رو، آن توسط مواد معلق و هیدروکسیدهای آهن و منگنز جذب شده و در رسوبات تحتانی ته‌نشین می‌شود. این فرایندها اثر مهمی بر روی تجمع نیکل در سنگها و کلوخه‌های رسوبات اقیانوسی دارد، جایی که حداکثر غلظت این فلز در نوع خاصی از کلوخه‌ها می‌تواند تا ۱/۳۵٪ برسد. همچنین کانیهای رسی، مخصوصاً مونت موریلونیت توانایی زیادی را در برقراری پیوند با این فلز نشان می‌دهد (Kabata-Pendias and Mukherjee, 2007). در سال ۲۰۰۴ ارتباط نزدیکی بین نیکل در خاکهای سطحی آلباما و میزان رس و CEC گزارش شد. طوری که، کمترین و بیشترین میزان نیکل به ترتیب در خاکهایی با ۰/۹٪ و ۴/۶٪ رس بود (Senwo and Tazisong, 2004).

۲-۵-۳-۲ نیکل در موجودات زنده

به نظر می‌رسد که میزان نیکل در گیاهان به شدت توسط خصوصیات خاک کنترل می‌شود با این حال گیاهان انباشتگر برای جذب نیکل توانایی بالایی دارند. چندین بررسی پیشنهاد می‌کند که نیکل ممکن است برای گیاهان ضروری باشد. مخصوصاً این که برای بیوسنتز برخی از باکتریها ثابت شده است. با این حال شاهد کافی از نقش متابولیکی آن در گیاهان عالی وجود ندارد، اگرچه اثرات

سودمند نیکل بر روی رشد گیاه گزارش شده است. نقش آن در گره‌سازی لگومها و تأثیر آن روی فرایند نیتریفیکاسیون و معدنی شدن نیتروژن توصیف شده است. در سال ۱۹۷۵، مشخص شد که نیکل جزئی از آنزیم اوره‌آز در لوبیاها^۱ می‌باشد (Dixon et al., 1975). در سال ۱۹۸۷ آزمایشها برای ضرورت نیکل برای گیاهان غیرلگوم نشان داد که محدوده غلظت ۰/۱ mg/kg نیکل برای جوانه زنی بذور ضروری است (Brown et al., 1987).

اگر چه پیش از این نیکل به عنوان عنصر ضروری برای گیاهان توصیف شد، ولی سمیت آن برای گیاهان در مطالعات متعددی آمده است. رشد محدود گیاهان و جراحات ناشی از مقادیر زیاد نیکل در مدت زمان طولانی یا تمام عمر گیاه مشاهده شده است. مکانیزم سمیت نیکل و اثرات بیولوژیکی با گونه‌های آن بسیار مرتبط است. فرم کاتیونی Ni^{2+} به سهولت جذب گیاه شده و نسبت به فرمهای کمپلکس شده بسیار سمی تر است. گیاه و فاکتورهای پدولوژیکی این فرایندها را تحت تأثیر می‌گذارند به عنوان مثال، کلیت Ni-گلوکوز نسبت به فرم Ni-EDTA سمیت بیشتری برای گیاه کلم داشت و در نتیجه غلظت بالای نیکل، تغییرات آناتومی و ظاهری در شرایط آزمایشگاه مشاهده شد (Molas, 1997a,b). pH خاک، از فاکتورهای بسیار مؤثر است. با افزایش اسیدیته خاک از ۴/۵ به ۶/۵، میزان نیکل موجود در گیاه یولاف کاهش داشت (Kabata-Pendias and Pendias, 2001).

دسترسی گیاهی آسان نیکل یک نگرانی زیست محیطی واقعی است. سطوح نیکل افزایش یافته در گیاهانی که مصرف غذایی دارند با خطرات سلامتی ارتباط دارد. انتقال آسان نیکل از خاکها به سبزیجات در تجمع قابل توجه این فلز تا ۴۰۰۰ mg/kg در سر کلم و ریشه‌ها و نوک کرفس کشت شده در خاکهای اطراف ذوبکاریهای نیکل با میزان نیکل ۱۵۰۰-۵۰۰ mg/kg گزارش شده است (Frank et al., 1982).

بر اساس گزارشهایی از ورود آزمایشی کمبود نیکل در رژیم غذایی حیوانات، این فلز به عنوان یک عنصر ضروری آشکار شد. با این حال، نیازهای غذایی برای نشخوارکنندگان حدود ۰/۱ mg/kg

^۱Beans

ثابت شده است و احتمالاً کمبود تحت شرایط طبیعی اتفاق نمی‌افتد (Pais and Jones, 1997). با این حال، سمیت ترکیبات نیکل برای جانوران و انسان به طور وسیعی مشاهده شده است. بررسیها روی سمیت نیکل اثرات مختلفی از تجاوز آن را نشان می‌دهد، در این میان رشدی، سمیت ژنی، عصب شناسی، دستگاه تناسلی و سرطان‌زائی بسیار مهم هستند. به طور کلی ترکیبات محلول نسبت به ترکیبات کم محلول بسیار سمی‌تر هستند. با این حال، ترکیبات نیکل که به تدریج حل می‌شوند احتمالاً در مکانهایی که رسوب می‌کنند سبب سرطان‌زائی می‌شوند (ATSDR, 2002).

نیکل باید با احتیاط بیشتری در صنایع استفاده شود چرا که تتراکربونیل نیکل برای کارگران صنایع بسیار سمی می‌باشد. زمانی که نیکل استنشاق شود بیش از حد سمی است. سرطان ریه و بینی شکل‌های معمول سرطان در کارگران پالایشگاه نیکل گزارش شده است. بیش از ۵۵٪ از نیکل کم محلول استنشاق شده در ریه‌ها باقی می‌ماند. با این حال وقتی به جریان خون وارد می‌شود بعد از آن توسط ادرار دفع می‌شود (ATSDR, 2002).

۲-۵-۳- کاربردهای نیکل

نیکل و ترکیبات آن بو و مزه خاصی ندارند و به طور وسیع در صنایع مختلفی استفاده می‌شود. سهم وسیعی از نیکل در تولید آلیاژهای فلزی مختلف برای هواپیما و صنایع آبکاری شرکت می‌کند. نیکل در آلیاژهای مختلف از جمله ورشو (مربک از مس، روی و نیکل) به منظور افزایش مقاومت در برابر خوردگی و اکسیداسیون کاربرد دارد. آلیاژهای نیکل همچنین در مقابل خزش، دمای بالا و فشار مقاوم هستند (Kabata-Pendias and Mukherjee, 2007). فولاد ضد زنگ حاوی ۱۰٪-۸٪ نیکل می‌باشد. با این حال مقدار آن تا بیش از ۳۰٪ نیز گزارش شده است (ATSDR, 2002).

۲-۵-۴- منابع عمده نیکل

اخیراً نیکل یک آلاینده جدی شده است که از عملیات فرآوری فلزات آزاد می‌شود و مقدار آن از احتراق زغال سنگ و نفت و روغن افزایش می‌یابد. همچنین برخی لجنهای فاضلاب و کودهای شیمیائی فسفات‌ه ممکن است در مقدار نیکل در خاکهای کشاورزی مؤثر باشد. استفاده از برخی

لجنهای شهری باعث افزایش میزان نیکل شده و در شهرهای آمریکا میزان آن در محدوده $29-800 \text{ mg/kg}$ گزارش شده است. حضور لجن در خاکها تحرک نیکل را افزایش می‌دهد که ممکن است در نتیجه تشکیل کمپلکس با ترکیبات آلی باشد. با این حال، کاربرد لجن فاضلاب در اراضی منجر به افزایش نیکل در آب زیرسطحی نمی‌شود (ATSDR, 2002). حداکثر آلودگی نیکل با مقدار بیش از 26000 mg/kg برای خاکهای سطحی مجاور گدازکارهای Ni-Cu در سادبری کانادا گزارش شده است (Freedman and Hutchinson, 1980). همچنین تاثیر صنایع نیکل در روسیه در بالا بردن سطوح نیکل در خاکهای نروژ گزارش شده است (Almas et al., 1995).

هر ساله نیکل گسیل شده به داخل اتمسفر از منابع طبیعی $8/5 \text{ kt}$ می‌باشد در حالیکه انتشار توسط بشر $55/6 \text{ kt}$ محاسبه شده است (ATSDR, 2002). منابع طبیعی اصلی نیکل غبارهای وزش باد (56%) و آتشفشانها (29%) می‌باشد در حالی که منابع بشری اساساً بقایای سوخت و روغنهای سوخت (62%) و پالایش فلز نیکل (17%) می‌باشد. میانگین ته‌نشست نیکل در اروپا 10 g/ha year است که از $1/5 \text{ g/ha year}$ در فنلاند تا 36 g/ha year در ایتالیا متغیر است (Nicholson et al., 2003). ته‌نشست هوایی طبیعی نیکل روی دریای بالتیک 5 t/year تخمین زده شده است در حالی که ته‌نشست از منابع بشری به میزان 10 t/year بوده است (Matschullat, 1997). متوسط میزان نیکل در آب باران جمع آوری شده در سال ۱۹۹۹ در کشور سوئد $0/34 \mu\text{g/l}$ بود (Eriksson, 2001).

۲-۵-۴- روی

روی یک عنصر کمیاب ضروری برای انسانها، حیوانات و گیاهان عالی است. روی به عنوان یک کاتالیزور یا ترکیب ساختمانی در تعدادی از آنزیمهایی که متابولیسم، نسخه برداری و انتقال انرژی لازم هستند، عمل می‌کند. به طور برجسته گیاهان عالی روی را به عنوان یک کاتیون دوظرفیتی (Zn^{+2}) جذب می‌کنند که این کاتیون هم به عنوان جزئی از آنزیمها و یا به عنوان کوفاکتور نظم‌دهنده ساختمانی و کارکردی در تعداد زیادی از آنزیمها عمل می‌کند (سالاردینی، ۱۳۸۲).

۲-۵-۴-۱- روی در پوسته زمین و خاک

روی به طور کاملاً یکنواختی در سنگهای حاصل از ماگما توزیع شده است در حالی که در بین سنگهای رسوبی تمایل به تجمع در رسوبات رسی را نشان می‌دهد. بنابراین میزان روی کل خاکها به طور گسترده‌ای به ترکیب مواد مادری سنگی وابسته است (Kabata-Pendias and Pendias, 1984).

بیشترین میزان زمینه روی در خاکهای آهکی و خاکهای آلی مشاهده شده است. رفتار و دسترسی زیستی آن توسط چندین پارامتر کنترل می‌شود (Mukherjee and Hartikainen, 2002).

سیلیکاتها، کربناتها، فسفاتها، اکسیدها و مواد آلی ممکن است در نگهداری روی در خاکها شرکت کنند (McBride et al., 1997). اگر چه روی در بسیاری از خاکها تحرک بالایی دارد، در حضور آنیونهای سولفور توسط ترکیبات معدنی و آلی جذب سطحی می‌شود. ترکیبات روی با قابلیت حل بالا به سرعت در اثر واکنش با کربناتها رسوب می‌دهند (Kabata-Pendias and Mukherjee, 2007).

علاوه بر این اجزاء رس و مواد آلی خاک مخصوصاً در pH خنثی و قلیایی قادر به نگهداری شدید آن هستند (Shtangeeva et al., 2005). ظاهراً دو مکانیزم مختلف در مورد جذب سطحی روی وجود دارد: ۱- ارتباط با مکانهای تبادل کاتیونی در شرایط اسیدی ۲- تحت تأثیر لیگاندهای آلی در شرایط قلیایی که جذب شیمیائی توصیف می‌شود. همچنین هیدروکسیدهای آهن، آلومینیوم و منگنز در برخی خاکها بسیار بااهمیت ظاهر می‌شوند (Kabata-Pendias and Mukherjee, 2007).

در سالهای اخیر غلظت‌های روی در برخی از خاکها به طور معنی‌داری افزایش یافته است، مخصوصاً در کشورهای صنعتی در پی فعالیتهای بشری، سطوح روی کل در خاکها صدها و هزاران میلی‌گرم در کیلوگرم گزارش شده است. مجاور گداز کارهای غیرفریک و مناطق آلوده شده، سطوح روی همراه با دیگر فلزات ممکن است کاملاً زیاد، از ۴۴۳ تا ۱۱۱۲ میلی‌گرم در کیلوگرم باشد (ATSDR, 1994). سطوح بالای روی (mg/kg) در خاکهای اطراف معدن کاریها برای کشورهای هلند اتریش و یونان به ترتیب ۱۰۲۰، ۸۹۰۰ و ۱۰۵۴۷ گزارش شده است (Angelone and Bini, 1992).

۲-۵-۴-۲- روی در موجودات زنده

روی به گروهی از فلزات کمیاب متعلق است که به طور بالقوه خطرات بسیاری برای بیوسفر دارد. بیشترین نگرانی درباره غلظت اضافی روی در خاکها جذب احتمالی آن توسط گیاهان و در پی آن اثرات مخرب بر روی گیاهان، احشام و کلیه بشر مربوط می‌شود. مس، نیکل، کروم و روی به مقدار زیاد سمی هستند، لذا نگرانی درباره این فلز به طور مستقیم با اثرات آن بر روی عملکرد گیاهی و حاصلخیزی خاک در ارتباط است (Kabata-Pendias and Mukherjee, 2007).

روی از عناصر ضروری زندگی انسان است که برای بقاء و زندگی وی لازم است. کمبود روی در حیوانات موجب افزایش وزن می‌شود. روی در تولید و فعالیت آنزیمها، همچنین در ایجاد پروتئین مؤثر است. کمبود روی باعث کوچک ماندن برگ‌های گیاه و کوتاه شدن فاصله میان گره‌ها می‌شود. علل بروز کمبود روی در ایران عبارتند از: (۱) فقیر بودن خاک از کانیهای حامل روی، (۲) وجود pH قلیایی و مقدار زیادی کربنات کلسیم، (۳) مرده بودن خاک مانند وضعیت خاکها پس از تسطیح که فاقد باکتریها و مواد آلی مفید هستند، و در آخر (۴) مقدار زیاد فسفر و ازت در خاک. برای رفع کمبود روی، سولفات روی را به خاک اضافه می‌کنند. هر چند که شرایط خاکهای ایران سولفات روی شدیداً تثبیت می‌شود و بازده آن کم است و بصورت Zn EDTA بازده بیشتری دارد (سالاردینی، ۱۳۸۲).

سمیت روی و تحمل روی در گیاهان یک نگرانی محسوب می‌شود چرا که تداوم استفاده از کودهای شیمیائی، استفاده از لجن و دیگر منابع آلودگی باعث افزایش میزان روی خاکهای سطحی می‌شود. سمیت روی اغلب به طور نسبی در خاکهای اسیدی و خاکهای تیمار شده با لجن بسیار گزارش شده است. گیاهان خاکی حساس زمانی که غلظت روی خاک بیش از ۱۰۰ mg/kg باشد می‌میرند و زمانی که میزان روی بیش از ۱۷۸ mg/kg باشد فتوسنتز متوقف می‌شود (Eisler, 1994).

حیوانات اهلی غلظت نسبتاً بالائی از روی را در رژیم غذایی تحمل می‌کنند. با این حال، حیواناتی که روی علوفه‌های مجاور گدازکارهای روی به چرا برده می‌شوند ممکن است از سمیت روی رنج ببرند. نزدیک گدازکارهای سرب و روی، گاوهای شیری با جذب روزانه ۵/۶ mg/kg در مقایسه با

۱/۲mg/kg روی برای گاوهای در مناطق کنترل شده، سطوح غیر نرمالی از روی را در خون و موهای خود نشان دادند (Milhaud and Mehannaoui, 1998).

محدوده جذب مناسب و بی خطر روی که در رژیم غذایی بزرگسالان ثبت شده است حدود ۱۵mg/day می باشد (Mertz, 1981). استنشاق یا بلعیدن مقدار زیادتر روی مخصوصاً در شکل ترکیبات غیرآلی می تواند برای افراد آسیب رسان باشد.

۲-۵-۴-۳- کاربردهای روی

روی در بسیاری از صنایع، به طور اصلی فولاد و فلزات دیگر را در برابر خوردگی محافظت می کند. آن یک ترکیب مهم از آلیاژهای مختلف است و به طور گسترده ای به عنوان کاتالیزور در تولیدات شیمیائی مختلف (لاستیک، رنگدانه، روغنکاری و آفت کشها) استفاده می شود. به خاطر خصوصیات چند بعدی آن، استفاده از آن در بخشهای مختلف از جمله در باتریها، تجهیزات خودرو، لوله ها و وسایل خانگی به اثبات رسیده است. ترکیبات مختلف روی کاربردهای داروسازی و دندانپزشکی گسترده ای دارد (Kabata-Pendias and Mukherjee, 2007).

۲-۵-۴-۴- منابع عمده روی

منابع اصلی آلودگی برای روی در خاکها فعالیت های معدن کاری، استفاده کشاورزی از لجن فاضلاب و مواد کمپوست شده و استفاده از بعضی مواد شیمیائی کشاورزی از قبیل کودهای شیمیائی (به ویژه کود سوپرفسفات) و آفت کشها می باشد (Kabata-Pendias and Mukherjee, 2007). خاکهای کشاورزی ژاپن حاوی روی در محدوده ۵۹-۹۹ mg/kg بودند که کمترین میزان در اکریسول شنی و بیشترین در خاکهای اندوسول گزارش شد (Takeda et al., 2004).

تخمین آلودگی روی در خاکها بسیار مشکل است. منشاء انسانی روی در خاکهای جنگلی بسیار بیشتر از منشاء صنعتی است، در حالیکه در خاکهای کشاورزی آن ممکن است از چندین منبع دیگر نشأت گرفته باشد. سرنوشت روی از منابع مختلف (ته نشست اتمسفری، کودهای شیمیائی، آفت کشها،

لجن فاضلاب، آبشویی مواد حاصل از آبکاری، کودهای حیوانی، پسماندها، سرباره و خاکسترها) به گونه‌های شیمیائی آن و میل ترکیبی آنها با خاک و پارامترهای خاک وابسته است (Ross, 1994).
روی در بخار به صورت ذرات ریز از فرایندهای صنعتی، سوزاندن پسماند، کارخانه سیمان و نیروگاههای تولید برق متکی به سوخت وارد اتمسفر می‌شود. دمای احتراق، پارامترهای فرایند، ترکیب مواد اولیه و تکنولوژی کنترل انتشارات روی بر مقدار روی در اتمسفر تأثیر می‌گذارند. در سال ۱۹۸۰ در هلند، $3/8kt$ روی از منابع انتشار در خاک ته‌نشین شد (RIAZ, 1989).

۲-۵-۵- کروم

۲-۵-۵-۱- کروم در پوسته زمین و خاک

موضوع توزیع کروم در خاکها تمایل آن را به تجمع سنگهای آتشفشانی بازی و رسوبات رسی نشان می‌دهد. در سنگهای فوق بازی ممکن است میزان آن تا بیش از $1000 mg/kg$ و در فلدسپارها مثل گرانیت ممکن است کمتر از $20 mg/kg$ باشد. به طور کلی مقدار کروم در معادن کرومیت به دلیل نسبت متغیر آنها در ترکیب با کانیهای سیلیکاتی متفاوت می‌باشد. احتمالاً کانیهای کروم با پیروکسینها، آمفیبولها و میکاها در ارتباط هستند. در میان این کانیها، کرومیت ($FeCr_2O_4$) دارای اهمیت اقتصادی بالایی است (Kabata-Pendias and Mukherjee, 2007).

متوسط میزان کروم در خاکها $54 mg/kg$ تخمین زده شده است. میزان آن در خاکها به طور اصلی توسط فراوانی آن در مواد مادری تعیین می‌شود. از این رو کروم خاک از مواد مادری به ارث می‌رسد، به طور کلی حداکثر میزان کروم در خاکهای مشتق شده از سنگهای مافیک و رسوبات رسی هست. کروم به طور اصلی در خاکها (کمتر از ۸۰٪ از میزان کل آن) در اجزاء باقی مانده غیر فعال وجود دارد (Kabata-Pendias and Pendias, 1999).

به طور اساسی، جذب سطحی کروم در خاک با میزان رس و به مقدار کمتر با هیدروکسیدهای آهن و میزان مواد آلی ارتباط دارد. همبستگی مثبت بین کروم و اجزاء دانه‌ای ریز در خاک منجر به بیشترین میزان کروم در خاکهای سیلتی و لومی نسبت به خاکهای شنی می‌شود. خاکهای شنی و

لومی سبک دارای ۲-۳۵۰ mg/kg کروم می‌باشند در حالیکه در خاکهای رسی و لومی سنگین ۳۰-۱۱۰۰ mg/kg کروم وجود دارد (Kabata-Pendias and Pendias, 2001). اثر SOM بر روی تغییر و تبدیل و به خصوص کاهش کروم (Cr^{6+} , Cr^{3+}) از نظر زیست محیطی بسیار قابل توجه است و به طور گسترده‌ای مطالعه شده است.

شکلها و تغییر شکل‌های کروم در خاکها روی امنیت محیط‌زیست تاثیر دارد. از این رو گونه‌بندی کروم در خاکها و حلالیت آنها در خاکهای آلوده به کروم به طور گسترده‌ای مطالعه شده است. با استفاده از روش تسیر^۱ (Tessier et al., 1979) ثابت شد که مواد آلی اضافه شده در شکل لجن فاضلاب به خاک (خاک شنی با pH برابر ۶/۱) منجر به تغییر عمده در گونه‌های کروم شد به طوری که شکل قابل تبادل کروم از ۰/۸٪ به ۵۲٪ و شکل پیوند داده شده با مواد آلی از ۰/۹٪ به ۳۱٪ میزان کل کروم افزایش یافت (Dudka et al., 1993). چنین غلظتهایی از کروم متحرک می‌تواند برای رشد گیاهان سمی باشد. علاوه بر این، گونه بندی کروم تحت بسیاری از شرایط محیطی به pH-Eh وابسته است. فرم اکسید شده کروم (Cr^{6+}) نسبت به گونه Cr^{3+} به ویژه تحت شرایط pH اسیدی و قلیائی تحرک بیشتری دارد. تحت شرایط اکسایشی، Cr^{6+} در خاکها به طور اصلی به شکل‌های CrO_4^{2-} ، $HCrO_4^-$ موجود است (James et al., 1997). ارتباط ژئوشیمیائی کروم با آهن و منگنز مسئول غلظتهای بالای آن در کلوخه‌های فرومنگنز رسوبات زیر دریاها و نیز سخت دانه‌های آهنی خاکها می‌باشد. تحت شرایط طبیعی خاک، به نظر می‌رسد که پتانسیل اکسیداسیون کروم به طور مستقیم با میزان اکسید منگنز ارتباط دارد (Chung and Sa, 2001).

در خاکهای الترامافیک که بخش اعظمی از کروم در فاز نامحلول می‌باشد کروم موجود در محلول خاک تحت شرایط پوشش گیاهی طبیعی در محدوده ۱۰-۲۷ $\mu\text{g/l}$ بود، در حالی که در شرایط پوشش گیاهی کشت شده، به خاطر اثرات کودهای شیمیائی فسفات، غلظت آن به بیش از ۷۰۰ $\mu\text{g/l}$ افزایش یافت (Becquer et al., 2003).

¹ Tessier method

میزان کروم در لجن فاضلاب (مخصوصاً پسماندهای شهری) که برای خاکهای کشاورزی به کار می‌رود معمولاً بین ۱۰۰-۲۰۰ mg/kg تغییر می‌کند از این رو، اراضی کشاورزی اصلاح شده با لجن فاضلاب، احتمالاً غلظت بالایی از کروم دارند مخصوصاً به خاطر اینکه کروم در لایه نازک بالایی خاکها تجمع می‌یابد (Kabata-Pendias and Mukherjee, 2007). کروم نیز مانند سایر کاتیونهای عناصر میکرو به طور یکنواخت در خاکها توزیع نمی‌شود، اما احتمالاً در کلوخه‌ها و سخت دانه‌ها تجمع می‌یابد. کلوخه‌های جدا شده از خاکهای آلوده شده با بقایای فرایند سنگ معدن کرومیت (COPR)^۱ در اسکاتلند میزان زیادی از کروم بین ۱۴۷۰۰-۳۶۴۰۰ mg/kg را نشان داد در حالی که لایه خاک سطحی (۲۰-۴۰ Cm) حاوی متوسط غلظت ۱۶۲۰۰ mg/kg از کروم بود (Farmer et al., 1999). خاکهای سطحی اطراف صنایع آبکاری در پرتقال حاوی ۱۰۰۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم کروم بودند (Morgado et al., 2001).

سرعت ته‌نشست اتمسفری کروم در خاکهای کشاورزی ۰/۵-۴۶ g/ha year محاسبه شده است که کمترین در فنلاند و بیشترین در ایتالیا می‌باشد (Nicholson et al., 2003). در یک تخمین توسط این نویسندگان، ورودی سالیانه کل کروم به اراضی کشاورزی در انگلستان در سال ۲۰۰۰ معادل ۳۲۷ تن بود که ۱۲۶ تن از کودهای شیمیائی غیرآلی (به ویژه فسفات)، ۸۳ تن از ته‌نشست‌های اتمسفری و ۷۸ تن از لجن فاضلاب بود. خاکهای زراعی در کشور سوئد حاوی ۳-۵۰ mg/kg با میانگین ۲۲ mg/kg هستند (Eriksson, 2001). متوسط میزان کروم (mg/kg) در خاکهای کشاورزی ژاپن از ۵۶ تا ۷۰ به ترتیب در اندوسولها و اکریسولها تغییر کرد (Takeda et al., 2004).

۲-۵-۵-۲- کروم در موجودات زنده

در سال ۱۹۹۰، میانگین ته‌نشست اتمسفری کروم در اراضی کشاورزی (g/ha year) معادل ۸/۷ در انگلستان و ولز، ۳/۵ در آلمان و ۲۷/۸ در نیوزیلند گزارش شد (Gray et al., 2003). در اتمسفر، Cr⁶⁺ ممکن است توسط ترکیبات مختلف Cr³⁺، Fe²⁺، V²⁺، As²⁺ به Cr³⁺ کاهش یابد. در مقابل، Cr³⁺

^۱ Chromit-Ore Processing Residue

ممکن است در حضور کمتر از ۱٪ اکسید منگنز به Cr^{6+} اکسید شود. Cr^{6+} محلول در خاکها برای دو گروه گیاهان و جانوران سمی است. اثرات سمیت تا حد زیادی به خصوصیات خاک و به ویژه بافت و اسیدیته خاک وابسته است (Kabata-Pendias and Mukherjee, 2007).

اخیراً به میزان کروم در گیاهان به خاطر آگاهی از اهمیت آن به عنوان یک ریز مغذی ضروری در فرایندهای متابولیکی انسان و همچنین به خاطر اثرات سرطانزائی آن توجه زیادی معطوف شده است. کروم یک ریزمغذی ضروری برای متابولیسم عادی انرژی انسانها و حیوانات است. کروم برای کنترل متابولیسم گلوکز و لیپید گزارش شده است. اثر مفید کروم روی اجزاء کلسترول و نسبت LDL^1 و HDL^2 مشاهده شده است. اگرچه کمبود شدید کروم نادر است، کمبود بحرانی آن نسبتاً معمول بوده و نتایج ذیل را به دنبال دارد: افزایش سطح کلسترول - افزایش قند خون - بدکاری شراین قلب و برخی ناهنجاریهای عصبی (Kabata-Pendias and Mukherjee, 2007). با این حال Cr^{6+} نیز اثرات سمی در نتیجه در معرض قرارگیری (دهانی، پوستی و استنشاق) با افزایش غلظت کروم اعمال می کند که می تواند بسیار زیان آور باشد. زمانیکه ترکیبات کروم به طور مازاد توسط فرد دریافت شوند، ممکن است سرطانهای معده، بینی و ریه پیشرفت کند (ATSDR, 2002). همچنین آلرژی پوستی و آسم ممکن است در نتیجه در معرض قرارگیری در برابر ترکیبات کروم اتفاق بیافتد. در کارگرانی که در معرض کروم قرار می گیرند، متوسط سطح کروم کل در جریانهای بدن آنها به طور معنی داری زیاد است (Kabata-Pendias and Mukherjee, 2007).

برخی شواهد در مورد سمیت گیاهی کروم وجود دارد. مازاد کروم در گیاهان باعث تشکیل ضعیف پروتئین در نتیجه قطع متابولیسم نیتروژن می گردد (Chatterjee and Chatterjee, 2000). کروم به تدریج در دسترس گیاهان قرار می گیرد و در گیاهان نیز به آسانی جابجا نمی شود، بنابراین غلظت بالای کروم در ریشه ها دیده می شود. همچنین به نظر می رسد که Cr^{3+} و چندین کمپلکس آنیونی آن مانند CrO_4^{2-} به آسانی در دسترس گیاهان قرار می گیرند. تجمع و انتقال این دو گونه

¹Low density lipoproteins
²High density lipoproteins

کروم (Cr^{3+} , CrO_4^{2-}) مشابه یکدیگر هست با این حال Cr^{3+} برای گیاهان بی خطر بوده و به شدت با فاز جامد خاک پیوند برقرار می کند (Zayed et al., 1998).

۲-۵-۳- کاربرد های کروم

بخش عمده ای از کروم در تهیه فولاد ضد زنگ و کرومات استفاده می شود. در صنایع شیمیائی کروم به عنوان رنگدانه، پرداخت فلزات، دباغی چرم و نگهدارنده های چوب استفاده می شود. آن معمولاً در ساخت رنگهای سبز برای رنگ کاری و نقاشی، صیقلی کردن، لعاب انداختن و تهیه مرکب استفاده می شود (Kabata-Pendias and Mukherjee, 2007).

۲-۵-۴- منابع عمده کروم

تولید جهانی کروم در سال ۲۰۰۳ معادل ۱۵/۸۳Mt گزارش شد (WMSY, 2004). منبع اصلی آلودگی کروم دباغی چرم و ماده رنگی زمانی که پسماندها به طور مستقیم به شکل مایع یا جامد به جریانهای پسماند تخلیه می شوند، توصیف می شود. با این حال باقی مانده فرایند سنگ معدن کرومیت (COPR)^۱ یک خطر زیست محیطی بزرگ در برخی مناطق است. استفاده اصلی از کروم در متالورژی، صنایع شیمیائی و نسوز است. ریزش غبارهای اقلیمی منبع طبیعی اصلی کروم در اتمسفر است. منابع انسانی، به طور اصلی از انتشار حاصل از صنایع فلزی و از احتراق سوخت بیش از ۷۰٪ از کروم اتمسفر را تشکیل می دهند (Kabata-Pendias and Mukherjee, 2007).

۲-۵-۶- سرب

از میان آلاینده های زیست محیطی شناخته شده سرب به عنوان یک آلاینده ماندگار است که منجر به اثرات زیان آوری برای انسانها، جانوران و اکوسیستم می شود. با این حال آن فلز مفیدی نیز هست. سرب در محیط زیست معمولاً در فرم Pb^{2+} وجود دارد و ترکیبات آن در آبها بسیار نامحلول هستند. این فلز در اکوسیستمها دوباره متحرک شده و سبب اثرات سمی بر روی گونه های خاکی و آبی می شود.

^۱ Chromit-Ore Processing Residue

۲-۵-۶-۱- سرب در پوسته زمین و خاک

میزان طبیعی سرب در خاکها ریشه در سنگهای مادری دارد. فراوانی آن در رسوبات تابعی از میزان بخش رس است و بنابراین رسوبات رسی نسبت به شن ها، ماسه سنگها و سنگهای آهکی میزان بیشتری سرب دارند (Kabata-Pendias and Mukherjee, 2007).

سرب به طور یکنواخت در افقهای خاک توزیع نمی‌شود. برخی عوامل کلیت کننده و لیگاندهای مواد آلی می‌توانند رفتار سرب در خاکها را تغییر دهند (Cunningham and Berti, 2000). سرب ارتباط زیادی با هیدروکسیدهای آهن و منگنز دارد. غلظتهای آن در کلوخه‌ها و سخت دانه‌های آهن و منگنز ممکن است بسیار بالا، تا بیش از 20000 mg/kg وجود داشته باشد. همچنین ممکن است در ذرات فسفات یا کربنات تجمع کند. به علاوه، میزان سرب در خاکها همبستگی مثبتی را میزان اجزاء اندازه خاکدانه‌ها نشان می‌دهد. کمترین میزان سرب، بیش از 40 mg/kg در خاکهای شنی و بیشترین میزان آن 90 mg/kg در خاکهای رسی سنگین است. همچنین میزان سرب زیاد برای خاکهای آهکی و خاکهای آلی گزارش شده است (Kabata-Pendias and Sadurski, 2004).

اساساً سرب به خاطر ظرفیت جذب سطحی بالا مواد آلی، در خاک سطحی تجمع می‌کند. از این رو، باتلاقهای پیت، ظرفیت زیادی برای جذب سرب آشکار می‌کنند. برخی دانشمندان نشان داده‌اند که تثبیت سرب توسط مواد آلی نسبت به تثبیت آن توسط اکسیدهای هیدروس اهمیت بیشتری دارد (Li and Shuman, 1996).

معمولاً متحرک شدن سرب به کندی صورت می‌گیرد، اما برخی پارامترهای خاک از قبیل اسیدیته زیاد، تشکیل کمپلکسهای سرب-مواد آلی ممکن است حلالیت آن را افزایش دهد. سرب در محلول خاک به عنوان گونه‌های کاتیونی Pb^{2+} ، PbCl^+ ، PbOH^+ و گونه‌های آنیونی PbCl_3^- ، $\text{Pb}(\text{CO}_3)_2^-$ رخ می‌دهد (Kabata-Pendias and Sadurski, 2004). سرب واجذب شده به داخل محلول خاک ممکن است به آسانی از افقهای بالاتر به افقهای پائین‌تر حرکت کرده و آلودگی آب زیرزمینی را سبب شود (Alumaa et al., 2002).

غلظتهای سرب در هوا به طور گسترده‌ای از 1 ng/m^3 در قطب جنوب تا بیش از 10000 ng/m^3 در مناطق شهری صنعتی تغییر می‌کند (Livett, 1992). ته‌نشست سرب در اراضی کشاورزی تا حدود 50 g/ha year می‌رسد (Nriagu and Panyca, 1988).

۲-۵-۶-۲- سرب در موجودات زنده

اگرچه سرب در خاکها به تدریج برای گیاهان در دسترس قرار می‌گیرد، چندین گیاه از قبیل ذرت، آفتابگردان و *Thalaspis sp.* میزان زیادی از این فلز را تجمع می‌کنند. افزایش تحرک سرب توسط کلاتهای مختلف از جمله EDTA, DTPA، دسترسی گیاهی و بنابراین گیاه پالایی را تحریک و تسریع می‌کند. علاوه بر این، جذب سرب توسط گیاهان به چندین ویژگی خاک از جمله نوع و میزان مواد آلی خاک، ترکیب اندازه خاکدانه، CEC، pH، و نیز فضای سطح ریشه و تراوشات ریشه‌ای، وابسته است (Sillanpaa and Jansson, 1992).

نزدیک گداز کارهای سرب، سطوح بالای سرب خون در گاوهای چرا شده گزارش شد که با فاصله گرفتن از گداز کار میزان آن کاهش داشت (Newman and Dollhopf, 1993). همچنین بیشترین میزان سرب در شیر گاوها در سوئد 0.22 mg/kg در گاوهایی که در معرض سرب زیاد به مدت ۱۸ هفته بودند، مشاهده شد. بعد از یک هفته نگهداری گاوها تحت شرایط طبیعی، غلظت سرب در شیر گاوها به میزان 0.03 mg/kg مشاهده شد (ATSDR, 1999).

فرو بردن خاک و غبار منازل توسط افراد مخصوصاً نوزادان یک تهدید بزرگ محسوب می‌شود. سرب موجود در آب آشامیدنی ممکن است یک منبع عمده باشد که مخصوصاً برای دو گروه کودکان و زنان باردار مهم است. غذا، آب و هوا سه روش در معرض قرار گیری بزرگسال در برابر سرب است. استنشاق سرب توسط کارگران صنایع مختلف به ویژه افرادی که در ذوبکاریهای سرب-روی و معادن کار می‌کنند، خطر بزرگی محسوب می‌شود (Kabata-Pendias and Mukherjee, 2007).

۲-۵-۶-۳- کاربردهای سرب

بیشترین استفاده جهانی از سرب استفاده آن در باتریهای SLI¹ (شروع، احتراق و اشتعال) شناخته شده است. علاوه بر این، آن در لحیم‌کاری، آلیاژها، مواد شیمیایی، کابلها، وزنه‌های سربی، پشم سربی^۲ و برای برخی اهداف دیگر به خاطر ویژگیهای فیزیکی و شیمیایی آن استفاده می‌شود. امروزه استفاده از سرب در بنزین به عنوان یک ماده خوش سوز در کشورهای توسعه یافته بخاطر آلودگی آن منسوخ شده است. بنابراین بازارهای کلی برای تترا اتیل سرب و تترا متیل سرب به طور قابل توصیفی کاهش یافته است. با این حال هنوز در برخی از کشورهای در حال توسعه بازارهایی برای اینگونه مواد شیمیایی وجود دارد (Kabata-Pendias and Mukherjee, 2007).

۲-۵-۶-۴- منابع عمده سرب

در دهه ۱۹۷۰ و ۱۹۸۰، بیشترین آلودگی سرب از استفاده بنزین سرب‌دار منتشر می‌شد و انتشار سرب از مواد افزودنی به سوخت که احتمال انفجار نامنظم را کم می‌کرد^۳ در بنزین نسبت به منابع نقطه‌ای آلودگی بسیار بیشتر بود. در سال ۱۹۹۰، قوانین شدید منطقه‌ای استفاده از سرب در بنزین را در کشورهای توسعه یافته واقعاً حذف کرد. با این حال در چندین کشور آفریقایی مثل نیجریه هنوز استفاده می‌شود که غلظت سرب در بنزین معادل 0.16 g/l است که بیشترین غلظت سرب در جهان است (Kabata-Pendias and Mukherjee, 2007).

در فرایندهای درجه حرارت بالا در گدازکارها، سرب به شکل PbS , PbCO_3 , PbCl_2 , Pb^0 , PbO , PbO.PbSO_4 بوده در حالیکه در آگروز اتومبیلها به طور اصلی در شکل نمکهای هالید مانند PbBrCl , Pb(OH)Br و ... منتشر می‌شود. نیمه عمر اتمسفری برای بخار سرب آلی چیزی کمتر از ۱۲ ساعت تخمین زده شده است که یک نگرانی عمده برای زندگی افراد در شهرهای میلیون نفری محسوب می‌شود (Neilsen, 1982). در نتیجه قوانین شدید در برابر خطرات سرب در جامعه، انتشار

¹ Starting, lighting and ignition

² Lead wool

³ Anti-knock

آن در بسیاری از کشورهای اروپائی و آمریکای شمالی به طور قابل توصیفی کاهش یافته است. با این وجود، در مجاورت صنایع فلزی غیرآهنی کشورهای روسیه، لبنان و پرتقال که سرب به طور کنترل نشده‌ای مصرف می‌شود، هنوز نگرانی عمده وجود دارد (Kabata-Pendias and Mukherjee, 2007).

سرب از منابع طبیعی و صنعتی مختلفی شامل احتراق زغال سنگ و نفت، گیاهان با مصارف صنعتی و تولید گرما، احتراق بنزین، فرایندهای ذوبکاری و سرخ کردن در کوره، سوزاندن پسماند و تولید سیمان، وارد اتمسفر می‌شود. ورودیهای سرب از طریق فعالیتهای انسانی بیش از منابع طبیعی و در حدود ۹۶٪ از کل انتشار سرب را شامل می‌شود. برآورد شده است که سرعت بارگیری سرب در خاک ۲۰ برابر بیش از برداشت طبیعی آن می‌باشد (Nriagu and Pacyna, 1988).

آلودگی خاک به خاطر سرب از فعالیتهای صنعتی و معدنی یک مشکل جدید نیست. شواهد تاریخی اشاره می‌کند که مشکل سرب از زمانی که اجداد ما استفاده از آتش را آموختند شروع شد. آلودگی خاک ناشی از سرب در مجاورت فعالیتهای صنعتی و معدن کاوی، مناطق شهری و در طول جاده‌هایی با ترافیک سنگین اتفاق می‌افتد. همچنین افزایش سرب در خاکهای سطحی ممکن است به خاطر گلوله‌های سربی باشد که برای مناطق شکار در بیش از ۲۱۱ منطقه در آنتاریو^۱ گزارش شد (Darling and Thomas, 2003). در تاسمانیا^۲ و جنوب استرالیا، آلودگی سرب خاکهای سطحی باغستان در نتیجه استفاده از حشره‌کشهای آرسناتی توصیف شده است (Merry et al., 1983). منابع دیگر سرب، خاکهای خانه باغ و رنگهای حاوی سرب است. متوسط سرب در چنین خاکها در انگلستان میزان ۲۹۸mg/kg محاسبه شده است (Thornton, 1990).

۲-۵-۷- منگنز

منگنز یک عنصر شیمیایی معمول است که در تمام قسمتهای کره زمین یافت می‌شود. منگنز سومین عنصر شیمیایی از لحاظ سمی بودن می‌باشد. یعنی از طرفی مقدار اندک منگنز برای بقای

¹Ontario

²Tasmania

انسان مورد نیاز است و از طرف دیگر زمانی که غلظت منگنز از حد معمول خود تجاوز کرده و بالا می‌رود، برای بدن انسان بسیار سمی است (سالاردینی، ۱۳۸۲).

۲-۵-۷-۱- منگنز در پوسته زمین و خاک

کانه‌های منگنز به طور گسترده‌ای در محیط‌های آب و هوایی و ژئولوژیکی مختلف توزیع شده‌اند و به طور اصلی در رسوبات باقی مانده به عنوان اکسیدها و هیدروکسیدهای مختلف و کمتر به عنوان کربنات‌ها و سیلیکات‌ها تجمع می‌یابند. میزان منگنز خاکها (mg/kg) بسیار متغیر است و تقریباً از ۱۰ تا ۹۰۰۰ تغییر می‌کند. تغییر میزان منگنز خاکهای سطحی بندرت با طبقه‌بندی خاکها وابسته است، اما با میزان رس خاکها ارتباط مثبتی دارد. با این حال، سطوح بالاتر منگنز در خاکهای مشتق شده از سنگهای مافیک، خاکهای غنی از مواد آلی و یا آهن و خاکهای رژیم آبی و هوایی خشک و نیمه خشک دریافت شده است. سخت دانه‌ها و هیدروکسیدهای منگنز برای جذب سطحی آهن و چندین فرم کاتیونی و آنیونی از فلزات کمیاب مانند Zn, V, Pb, Ni, Mo, Li, Cu, Cr, Co, Cd, I میل ترکیبی زیادی را نشان می‌دهند (Kabata-Pendias and Mukherjee, 2007). این عنصر در خاک به صورت تبادل، محلول و اکسیدهای غیر محلول تجمع حاصل می‌کند. اکسیدهای منگنز نسبت به شرایط اکسید و احیاء خاک به ترتیب ممکن است چهار، سه و دو ظرفیتی باشند. خاکهای با مواد آلی نپوسیده، pH نزدیک به خنثی و بالاتر و تهویه نامساعد بیشتر دچار کمبود می‌شوند (سالاردینی، ۱۳۸۲).

اکسیدهای منگنز به خاطر ویژگیهای اکسایشی و کاهش‌ی، می‌توانند تحرک بعضی فلزات را تحت شرایط خاص خاک افزایش دهند. بنابراین، منگنز تأثیر شدیدی از طریق فرایندهای رسوب-انحلال بر روی آلاینده‌های غیرآلی کمیاب دارد. سینتیک HMnO_2^- توانائی زیادی برای پیوند با چندین کاتیون دو ظرفیتی از جمله Ba, Ca, Cd, Co, Cu, Mg, Mn, Ni, Pb, Sr, Zn دارد که تحت تأثیر واکنشهای تبادل کاتیونی و شرایط رد اکس خاک است (Tonkin et al., 2004). اکسیدهای منگیزی که به طور آنزیمی توسط قارچهای اکسید کننده منگنز تولید می‌شوند، ویژگیهای خاص

جذب سطحی برای Co, Ni, Zn, As را آشکار می‌کند (Tani et al., 2003). به طور نسبی اکسیدهای منگنز سطح کل بالا معادل $32-300 \text{ m}^2/\text{g}$ و ظرفیت تبادل کاتیونی معادل $150-320 \text{ Cmol}(\+)/\text{kg}$ دارند. گونه‌های فلزی با اکسیدهای منگنز در خاکهای آلوده به فلز پیوند می‌دهند که حدود $>30\%$ از مس کل، $26\%-1\%$ از سرب، $27\%-3\%$ از روی، کمتر از 1% از آرسنیک و کمتر از 1% از آهن می‌باشد (Karczewska, 2004). جذب سطحی کبالت توسط اکسیدهای منگنز منجر به تغییر در ظرفیت کبالت و عدم دسترسی آن برای گیاهان شده که در مناطق پرورش گوسفند استرالیا بسیار مهم بوده است (Kabata-Pendias and Pendias, 1999).

تحرك منگنز در خاکها به طور گسترده‌ای به pH و پتانسیل رد اکس وابسته است. حلالیت پیش‌بینی شده منگنز براساس مدل‌های ریاضی معمولاً با تحرك واقعی آن در خاکها به دلیل تحت تأثیر قرار گرفتن رفتار منگنز در برابر فاکتورهای چندگانه از قبیل ترکیبات کم ثبات و یا ترکیب مخلوط اکسیدها و هیدروکسیدهای منگنز، کمپلکسهای آلی منگنز و تغییر شرایط Eh-pH مطابقت ندارد. حتی تغییرات کم در شرایط Eh-pH ممکن است میزان منگنز در محلول خاک را تحت تأثیر قرار دهد (Kabata-Pendias and Mukherjee, 2007).

۲-۵-۷-۲- منگنز در موجودات زنده

تمامی ترکیبات منگنز جزء تشکیل دهنده بسیار مهم هستند چرا که این فلز در تغذیه گیاهان و کنترل فعالیت میکروبی خاکها یک عنصر ضروری است.

۲-۵-۷-۳- کاربردهای منگنز

اصولاً منگنز در صنایع متالورژیکی برای فولاد و آلیاژهای مختلف برای بهبود دادن سختی و مقاومت، و به عنوان ضد اکسندگی استفاده می‌شود. آلیاژهای همراه منگنز در صنایع الکتریکی (باتریهای سلول خشک) استفاده می‌شود. آن همچنین به طور گسترده‌ای در تولید رنگدانه‌ها، سرامیکها و شیشه کاربرد دارد. سولفات منگنز (MnSO_4) به عنوان کود شیمیائی و مکمل علوفه‌ها استفاده می‌شود. به طور نسبی منگنز به طور وسیعی به عنوان قارچ‌کشها و به طور اصلی در تیمار

بذرها استفاده می‌شود. پرمنگنات پتاسیم (KMnO_4) در فرایندهای شیمیایی به عنوان یک کاتالیزور اکسنده، در پزشکی به عنوان ماده ضد عفونی کننده و در خالص سازی آبهای مختلف به مدت طولانی است که استفاده می‌شود. همچنین چندین ترکیب دیگر منگنز از جمله گلوکونات و سولفات در داروسازی استفاده می‌شود (Kabata-Pendias and Mukherjee, 2007).

۲-۵-۷-۴- منابع عمده منگنز

منبع عمده انسانی منگنز فاضلابهای شهری، لجن فاضلاب و فرایندهای ذوبکاری فلزات می‌باشد. احتراق سوخته‌های فسیلی از اهمیت کمتری برخوردار است. با این حال در برخی مناطق (دلتای می سی سی پی^۱) رسوبات آبرفتی می‌توانند منگنز را تا بیش از 1000 mg/kg در اثر استفاده از سوخته‌های فسیلی تجمع کنند (Mielke et al., 2002).

منشاء منگنز در اتمسفر از دو منبع صنعتی و خاکی است. از سال ۱۹۷۰ به بعد، منگنز در بنزین ابتدا در کانادا و سپس در آمریکا به عنوان عامل خوش سوز (به عنوان جایگزین برای سرب در سوخته‌های بدون سرب) در فرم ترکیب آلی^۲ (MMT) استفاده شد که پیش از این توسط چندین کشور دیگر استفاده شده بود (Howe et al., 2004). انتشار جهانی اتمسفریک معادل $38/27 \text{ kt/y}$ گزارش شد که بیشترین مقدار آن در گدازکارهای فلز فریک و احتراق نفت بود. از این رو افزایش MMT به سوخت بدون سرب، غلظت منگنز اتمسفری را افزایش می‌دهد (Livett, 1992). منگنز در ذرات هوایی به عنوان اکسیدهای مختلف اتفاق می‌افتد که به آسانی با دی‌اکسید گوگرد و دی‌اکسید نیتروژن واکنش داده و در آب باران حل می‌شود (Kabata-Pendias and Mukherjee, 2007).

۲-۵-۸- بُر

بُر از جمله عناصر گروه ۱۳ بوده و تنها شبه فلز این گروه است که نقش مهمی در گیاهان بر عهده دارد.

¹ Mississippi river delta

² Methylcyclopentadienyl manganese tricarbonyl

۲-۵-۸-۱- بُر در پوسته زمین و خاک

بُر به طور گسترده اما نه به طور یکنواخت در محیط زیست توزیع شده است. میزان آن در سنگهای آذرین با اسیدپتته سنگها زیاد می شود در حالی که، در سنگهای رسوبی آن با اجزاء رس ارتباط بسیار نزدیکی دارد. به طور کلی رسوبات بُرات نادر بوده و به طور عمومی در مناطق خشک با تاریخ فعالیتهای آتشفشانی و گرمایی^۱ یافت می شود. میزان بُر در خاکها با اجزاء رس و مواد آلی خاک ارتباط دارد. بیشترین غلظت آن در خاکهای لاتریت و آهکی گزارش شده است. معمولاً انتشار طبیعی بُر از دریاها و آتشفشانها اتفاق می افتد. منابع صنعتی آن شامل: عملیات معدن کاوی، صنایع سرامیک و شیشه، فراورده های شیمیائی، و کارخانه های برق با سوخت زغال سنگ می باشد. آن ممکن است در شکل ذرات آئروسول یا در ذرات ریز ($1-45 \mu m$) به عنوان بُریده ها، اکسیدهای بُر، بُراتها، بُرنها، ترکیبات آلی بُر (بُرازین) اتفاق بیافتد. در طی احتراق زغال سنگ حدود ۷۰٪ از بُر وارد اتمسفر می شود (Kabata-Pendias and Mukherjee, 2007).

بُر در خاکها به عنوان عنصر بسیار متحرک در میان ریز مغذیها توصیف می شود، اگر چه اجزاء محلول در آب به طور نسبی کم بوده و بین ۳٪ تا ۵٪ میزان کل تغییر می کند. با اینکه بُر ریز مغذی است که به طور نسبی در بیشتر خاکها دارای کمبود است، برخی خاکهای مناطق خشک و نیمه خشک، خاکهای سرشار از کود دهی شیمیائی بُر، و خاکهای اصلاح شده با لجن فاضلاب و خاکسترها ممکن است حاوی میزان خطرناکی از این عنصر باشند (Zhang et al, 2004).

بُر توسط ترکیبات آلی و غیرآلی خاک جذب سطحی نسبتاً شدید می شود و با افزایش pH خاک، در pH حدود ۹ به حداکثر میزان خود می رسد. سپس جذب سطحی آن در pH محدوده ۱۰-۱۱/۵ کاهش می یابد (Goldberg et al., 1993). pH یک فاکتور راهنما برای تحرک و دسترسی زیستی بُر در خاک است. چندین پارامتر دیگر از قبیل مواد آلی خاک، کانیهای رسی، هیدروکسیدهای آهن و آلومینیوم و کربناتها ممکن است همچنین رفتار آن را خیلی کنترل کنند.

^۱Hydrothermal

۲-۵-۸-۲- بُر در موجودات زنده

بُر یک عنصر ضروری برای رشد و نمو گیاهان آبی و آوندی مورد نیاز است در حالی که باکتریها، قارچها و جلبکهای سبز به این عنصر نیازی ندارند (Loomis and Durst, 1992). میزان بُر گیاهانی که تحت شرایط طبیعی رشد می‌کنند به طور گسترده برای گونه‌های گیاهی و نوع خاک تغییر می‌کند. از آنجا که گیاهان دولپه‌ای نیاز بیشتری به بُر دارند، آنها حاوی میزان بُر زیادی هستند. کمترین میزان بُر در دانه‌ها و بذرها یافت می‌شود (Kabata-Pendias and Mukherjee, 2007). کمبود بُر در گیاهان اغلب در خاکهای شنی اتفاق می‌افتد چرا که دسترسی بُر از بافت خاک درشت نسبت به بافت خاک ریز کمتر است (Fleming, 1980). یکی از موارد کمبود بُر در گیاهان، خاک خشک است. ریشه‌های گیاهان نمی‌تواند در طی شرایط خشک رطوبت را از اعماق پائین‌تر استخراج کند و ضریب پخش بُر با کاهش میزان آب کاهش می‌یابد. برخلاف ضرورت بُر برای گیاهان عالی، نقش بیوشیمیایی آن شناخته نشده است (Kabata-Pendias and Mukherjee, 2007).

۲-۵-۸-۳- کاربردهای بُر

بُر آنها استفاده‌های مختلفی دارند، و بخش اساسی آن (۵۶٪) در تهیه پشم شیشه و شیشه‌های بُروسلیکاتی مقاوم به گرما استفاده می‌شود. آن در منسوجات و ابزارهای بازدارنده آتش، کودهای شیمیایی کشاورزی و آفت‌کشها، وسایل آرایشی، ضد عفونی کننده‌ها و دباغی چرم استفاده می‌شود. بخش عمده‌ای از آن به محصولات رختشوئی اضافه می‌شود (WHO, 1998).

۲-۵-۸-۴- منابع بُر

بُر بطور اصلی از مواد مادری به ارث می‌رسد اما آلودگی صنعتی، کاربرد لجن و خاکسترهای زغال سنگ در خاکها و همین‌طور کودهای شیمیایی دارای بُر منبع عمده‌ای از این عنصر هستند (Matsi and Keramidas, 2001).

۲-۶- اهمیت تحقیق در زمینه فلزات سنگین

در دهه‌های گذشته، ورود طبیعی چندین فلز سنگین به خاک حتی در مقیاس منطقه‌ای، از حد استاندارد تجاوز کرده است. آلودگی خاک یک موضوع مهم زیست محیطی است. از میان آلاینده‌های مختلف خاک، فلزات سنگین به خاطر سمیت و ماندگاریشان در محیط زیست و نگرانیهای سلامتی عمومی به طور ویژه‌ای خطرناک هستند (Mico et al., 2006).

عناصر کمیاب همانند آلاینده‌های آلی و غیرآلی دیگر در نتیجه آلودگی از منابع نقطه‌ای (صنایع، شهر و کشاورزی) و از طریق انتقال هوایی در فواصل طولانی در خاکهای سطحی تجمع می‌یابند. بنابراین خاکها و رسوبات سطحی نمی‌توانند به عنوان ذخیره‌گاه دائمی برای عناصر کمیاب غیرمتحرک عمل کنند. تحرک مجدد این عناصر باعث وارد شدن آنها در سیکل‌های بیوژئوشیمیایی خواهد شد و متعاقباً، ارتباط مفید و لازم بین جریان عناصر و انرژی سیستم خاک- گیاه- حیوان را به صورت بغرنجی مختل خواهد کرد (Kabata-Pendias and Pendias 2001).

فلزات سنگین به خاطر خصوصیات منحصر به فردشان، به خاطر عدم تخریب زیستی، عدم تخریب حرارتی، و به طور عمومی عدم آبشویی آنها از خاک سطحی، در آلودگی محیطی شرکت می‌کنند. بر خلاف هیدروکربنهای نفت خام و ضایعات که در صورت تجمع روی خاک قابل مشاهده هستند، فلزات سنگین می‌توانند بدون جلب توجه تا غلظتهای سمی در خاک تجمع یابند و زندگی گیاهی و جانوری را تحت تأثیر قرار دهند (Bohn et al., 1985).

استمرار آلودگی توسط فلزات سنگین ممکن است برای صدها یا هزاران سال حتی بعد از افزایش آنها به خاک تداوم یابد. زمان نگهداری کادمیوم، مس و سرب برای رسیدن آنها به نصف غلظت اولیه در خاک بسته به نوع خاک و پارامترهای فیزیکی به ترتیب ۱۱۰۰-۱۵ و ۱۵۰۰-۳۱۰ و ۷۴۰-۵۹۰۰ سال است (Alloway and Ayres, 1993). زمان ماندگاری عناصر کمیاب در خاکهای نواحی معتدل برای کادمیوم ۷۵ تا ۳۸۰، برای جیوه ۵۰۰ تا ۱۰۰۰ و برای نقره، مس، نیکل، سرب، سلنیوم و روی ۱۰۰۰ تا ۳۰۰۰ سال را نشان می‌دهد (Bowen, 1979).

در دهه‌های گذشته، فلزات سنگین به خاطر خصوصیات آلاینده‌گی ویژه مرکز توجه بسیاری بوده‌اند (Facchinelli et al., 2001) که به آنها اشاره شده است:

۱. برخلاف بسیاری از رادیونوکلیئیدها و ترکیبات آلی آنها در طی زمان تجزیه نمی‌شوند.
۲. آنها می‌توانند در سطوح خاصی برای گیاهان ضروری یا مفید باشند، اما اگر از آستانه خاصی تجاوز کنند می‌توانند سمی باشند.
۳. آنها همواره دارای یک سطح زمینه از منبع غیرانسانی یا طبیعی می‌باشند و ورود آنها به خاک با هوازدگی سنگهای مادری و تولید خاک در ارتباط است.
۴. آنها اغلب در شکل کاتیون وجود داشته که اثرات متقابل بسیار شدیدی با ماتریکس خاک دارند.

فلزات سنگین در خاک، حتی در غلظتهای بالا ممکن است به شکلهای غیر خطرناک و بی اثر باشند، اما ممکن است که آنها در نتیجه تغییر شرایط محیطی (استفاده از زمین، ورودیهای کشاورزی، تغییرات آب و هوایی) و یا به واسطه اشباع ظرفیت بافری خاک متحرک شوند. این وضعیت به عنوان یک "بمب شیمیائی زمان" محسوب می‌شود (Stigliani, 1993).

۲-۷- اثرات فلزات سنگین بر محیط زیست و اکوسیستم گیاهی و جانوری

به خاطر فعالیتهای بشری مختلف، به طور بالقوه فلزات سمی در خاکها تجمع می‌یابند که با خطر آلودگی آب و محیط زیست جانوری و گیاهی همراه است. ورود فاضلاب به اراضی کشاورزی به منظور آب سطحی از نظر اقتصادی مقرون به صرفه است. گر چه در نتیجه تجمع آلاینده‌ها در خاک یک خطر بالقوه برای کیفیت خاک و بهره‌وری در بلند مدت ایجاد می‌شود (Friedel et al., 2000).

در سیستمهای خاک، به نظر می‌رسد که جیوه، آرسنیک و کادمیوم برای فرایندهای آمونیاکی شدن بسیار مضر هستند در حالی که مس، به طور گسترده‌ای سرعت معدنی شدن فسفات را کاهش می‌دهد (Strzele and Koths, 1980). گیاهان می‌توانند عناصر کمیاب مخصوصاً فلزات سنگین را در داخل یا روی بافت‌هایشان (به خاطر توانائی بسیار بالای آنها در سازگاری با محیط) تجمع کنند، لذا

گیاهان واسطه ذخیره فلزات از خاک به بدن انسان و حیوانات محسوب می‌شوند و تا حدی نیز فلزات کمیاب از طریق هوا و آب به بدن انسان و حیوانات وارد می‌شود. خاکهای آلوده شده با فلزات سنگین سبب رشد و تولید گیاهانی می‌گردد که می‌تواند برای مصرف حیوانات و انسانها خطرناک باشد (Kabata-Pendias and Pendias, 2001). جدول ۲-۳ غلظت کل عناصر غذایی کم‌مصرف موجود در گیاهان را نشان می‌دهد. در جدول ۲-۴ مقادیر قابل تحمل عناصر جزئی در گیاه و در جدول ۲-۵ سمیت و یا عدم سمیت برخی عناصر برای گیاه و حیوان گزارش شده است.

جدول (۳-۲) غلظت کل عناصر غذایی کم مصرف موجود در گیاهان
(Pais and Benton, 1997)

عناصر غذایی کم مصرف	حد نرمال (ppm)	غلظت سمی (ppm)
بر	۳۰-۷۵	>۷۵
مس	۴-۱۵	>۲۰
منگنز	۱۵-۱۰۰	-
مولیبدن	۱-۱۰۰	-
روی	۱۵-۲۰۰	>۲۰۰

جدول (۴-۲) مقادیر قابل تحمل عناصر جزئی در گیاه
(Pais and Benton, 1997)

عناصر	حدود تغییرات (ppm)	حدود معمول (ppm)	حداکثر قابل تحمل (ppm)
As	۱-۵۰	۰/۲-۲۰	۵۰
Be	۰/۱-۱۰	۱-۵	۱۰
B	۲-۱۰۰	۵-۳۰	۱۰۰
Cd	۰/۰۱-۱	۰/۱-۱	۵
Cr	۱-۱۰۰	۱۰-۵۰	۱۰۰
Co	۱-۵۰	۱-۱۰	۵۰
Cu	۲-۱۰۰	۵-۲۰	۱۰۰
F	۱۰-۵۰۰	۵۰-۲۵۰	۵۰۰
Pb	۰/۰۱-۱۰	۰/۱-۵	۱۰۰
Hg	۰/۰۱-۱	۰/۱-۱	۵
Mo	۰/۲-۱۰	۱-۵	۱۰
Ni	۱-۱۰۰	۱۰-۵۰	۱۰۰
Se	۱-۱۰	۱-۵	۱۰
Zn	۱۰-۳۰۰	۱۰-۵۰	۳۰۰

جدول (۲-۵) طبقه بندی عناصر جزئی به صورت ماده غذایی گیاه و حیوان یا ماده سمی (Pais and Benton, 1997)

عنصر جزئی	ضروری برای گیاهان	مفید برای حیوانات	سمی برای گیاهان	سمی برای حیوانات
Sb	خیر	خیر	؟	بله
As	خیر	بله	بله	بله
Ba	خیر	شاید	کم	کم
Be	خیر	خیر	بله	بله
Bi	خیر	خیر	بله	بله
B	بله	خیر	بله	؟
Cd	خیر	خیر	بله	بله
Cr	خیر	بله	بله	بله Cr ⁺⁶
Co	بله	بله	کم	کم
Cu	بله	بله	بله	بله
Pb	خیر	خیر	بله	بله
Mn	بله	بله	بله	کم
Hg	خیر	خیر	خیر	بله
Mo	بله	بله	بله	بله
Ni	شاید	بله	بله	بله
Se	بله	بله	بله	بله
Ag	خیر	خیر	خیر	بله
Sn	خیر	بله	؟	بله
W	خیر	خیر	؟	؟
V	بله	بله	بله	بله
Zn	بله	بله	بله	بله

اگرچه شدت سمیت فلزات مختلف برای گیاهان می‌تواند همراه با ژنوتیپ گیاهی و شرایط آزمایشگاهی تغییر کند، فلزات زمانی که در مقادیر زیاد حضور یابند برای گیاهان عالی و میکروارگانیزمها بسیار سمی هستند. این عناصر عبارتند از: Hg, Cu, Ni, Pb, Co, Cd و ممکن است عناصری نظیر Ag, Be, Sn نیز باشند (Kabata-Pendias and Pendias, 1984). گیاهان خوراکی که غلظتهای نسبتاً بالایی از این فلزات خطرناک را تحمل می‌کنند نسبت به گیاهانی که بیشتر حساس بوده و علائم مربوط به سمیت را نشان می‌دهند خطر سلامتی بسیار بیشتری را به همراه خواهند داشت (Alloway, 1990).

گیاهان شاخصهای خوبی از سلامتی خاک در محیط زیستشان هستند. همچنین گیاهان به طور مستقیم به کیفیت هوا واکنش نشان می‌دهند. بخش فوقانی گیاهان محل تجمع برای تمام

آلاینده‌های هوایی می‌باشد و ترکیب شیمیائی آنها ممکن است یک شاخص خوبی برای ارزیابی نواحی

آلوده نسبت به پوشش گیاهی نواحی غیرآلوده باشد (Kabata-Pendias and Pendias, 2001).

فلزات از جمله آلاینده‌های بسیار خطرناک زیست محیطی توصیف می‌شوند چرا که آنها در

نتیجه پروسه‌های فیزیکی تجزیه نمی‌شوند و بنابراین برای دوره طولانی در محیط باقی می‌مانند. آنها

سیکلهای بیوژئوشیمیائی را تحت تأثیر قرار می‌دهند و در داخل موجودات زنده تجمع می‌یابند،

سرانجام از طریق زنجیره غذایی به بدن انسان وارد می‌شوند. به طوری که فلزات می‌توانند سبب

اختلال در واکنشهای بیولوژیکی، صدمات بلند مدت به اندامهای حیاتی و حتی منجر به مرگ شوند

(Tiller, 1989).

برخی استانداردها که حدود غلظت عناصر را بیان کرده‌اند در جداول ۲-۶، ۲-۷ و ۲-۸ آمده

است.

جدول (۲-۶) حداکثر غلظت مجاز عناصر کمیاب خاکهای کشاورزی در استانداردهای مختلف (میلی‌گرم بر

کیلوگرم) (Kabata Pendias and Pendias, 2001)

Element	Austria 1977	Poland 1977&199 7 b	Germany 1984	Russia 1986	U.K. 1987	U.S. 1988	Germany 1992a	EuroComm 1986	U.S. 1993
As	۵۰	۳۰	۲۰	۲	۱۰	۱۴	-	-	-
B	۱۰۰	-	۲۵	-	-	-	-	-	-
Be	۱۰	۱۰	-	-	-	-	-	-	-
Cd	۵	۱-۳	۳	-	۳-۱۵	۱/۶	۱/۵	۱-۳	۲۰
Co	۵۰	۵۰	-	-	-	۲۰	-	-	-
Cr	۱۰۰	۵۰-۸۰	۱۰۰	۰/۰۵c	-	۱۲۰	۱۰۰	۵۰-۱۵۰	۱۵۰۰
Cu	۱۰۰	۳۰-۷۰	۱۰۰	۲۳	۵۰	۱۰۰	۶۰	۵۰-۱۴۰	۷۵۰
F	۵۰۰	-	۲۰۰	-	-	-	-	-	-
Hg	۵	۵	۲	۲/۱	-	۰/۵	۱	۱-۱/۵	۸
Mo	۱۰	۱۰	-	-	-	۴	-	-	-
Ni	۱۰۰	۳۰-۷۵	۵۰	۳۵	۲۰	۳۲	۵۰	۳۰-۷۵	۲۱۰
Pb	۱۰۰	۷۰-۱۵۰	۱۰۰	۲۰	۵۰۰-۲۰۰۰	۶۰	۱۰۰	۵۰-۳۰۰	۱۵۰
Sb	-	۱۰	-	-	-	-	-	-	-
Se	۱۰	۱۰	۱۰	-	-	۱/۶	-	-	-
V	-	۱۵۰	-	۱۵۰	-	-	-	-	-
Zn	۳۰۰	۱۰۰-۳۰۰	۳۰۰	۱۱۰	۱۳۰	۲۲۰	۲۰۰	۱۵۰-۳۰۰	۱۴۰۰

جدول (۷-۲) حدود مجاز برای فلزات سنگین در خاکهای کشاورزی برخی از کشورها
(Ahmad et al., 2005)

حوزه ها	غلظت مطلوب								
	Cr	Ni	Cu	Zn	Cd	Pb	Hg	As	B
General benchmark		۱۵	۱۰	۴۰	۰/۱	۲۰	۰/۰۱		
Australia	۱۰۰	۶۰	۱۰۰	۲۰۰	۱	۱۵۰	۱	۲۰	
Belgium (sandy soil)	۱۰۰	۳۰	۵۰	۱۵۰	۱	۵۰	۱		
Belgium (clay-loam soil)	۱۵۰	۷۵	۱۴۰	۳۰۰	۳	۳۰۰	۱/۵		
China (pH<6.5)	۶۰۰	۱۰۰	۲۵۰	۵۰۰	۵	۳۰۰	۵	۷۵	۱۵۰
China (pH>6.5)	۱۰۰۰	۲۰	۵۰۰	۱۰۰۰	۲۰	۱۰۰۰	۱۵	۷۵	۱۵۰
Netherlands	۷۵	۳۰	۷۵	۳۰۰	۱/۲۵	۱۰۰	۰/۷۵	۱۵	
Republic of S. Aeric	۸۰	۱۵	۱۰۰	۱۸۵	۲	۵۶	۰/۵	۲	۱۰
United Kingdom a: (pH=6-7)	^a ۴۰۰	۷۵	^a ۱۳۵	^b ۳۰۰	^b ۳	۳۰۰			
b: (pH5-5.5)									
USA	۱۲۰۰	۴۲۰	۵۰۰	۲۸۰۰	۳۹	۳۰۰			
Sweden	۳۰	۳۰	۴۰	۷۵	۰/۴	۴۰	۰/۳		
New Zealand		۳۵	۱۴۰	۳۰۰					

جدول (۸-۲) حداکثر حدود فلزات در آب آبیاری (میلی گرم بر کیلوگرم) و خاک (میلی گرم بر کیلوگرم)
(Ahmad et al., 2005)

فلزات	آب آبیاری	خاک
Cd	۰/۰۱	۱/۶۲
Ni	۰/۲۰	۳۳/۷
Pb	۵/۰	۲۹/۲
Zn	۲/۰	۵۹/۸
Cr	۰/۱۰	۸۴/۰
Fe	۵/۰	۳۲۰۰/۰
Mn	۰/۲۰	۷۶۰/۰
Cu	۰/۲۰	۲۵/۸

اخیراً غلظت زیاد فلزات سنگین مانند آرسنیک، کادمیوم، مس، روی و سرب در خاکهای بیشتر کشورها گزارش شده است. به عنوان مثال غلظتهای زیاد آرسنیک و اثرات منفی آن بر سلامتی انسان در بنگلادش و هند و چین گزارش شده است، که در نتیجه آن میلیونها نفر از انسانها در خطر مسمومیت به وسیله آرسنیک هستند (Bolan et al., 2003). در استرالیا و نیوزلند تجمع کادمیوم در

کلیه و کبد حیوانات علف‌خوار گزارش شده است که استفاده از تولیدات این حیوانات برای انسان نامناسب می‌باشد (Roberts et al., 1994). همچنین تجمع کادمیوم در سیب زمینی، گندم، دانه‌های برنج مشکل جدی در سطح منطقه‌ای و بین‌المللی به‌وجود آورده است (McLaughlin et al., 1994). فلزات سنگین در غلظت‌های بالا برای انسان سمی بوده و سبب بیماری‌هایی مانند دردهای معدی و روده‌ای، اختلالات کبدی و کلیوی و کم‌خونی می‌شود (بینا و همکاران، ۱۳۸۲). همچنان که میکروارگانیزم‌های خاک به آلودگی فلزات بسیار حساس هستند، تجمع فلزات ممکن است به غلظت‌هایی در خاک منجر شود که اول از همه بیومس میکروبی خاک را تحت تأثیر قرار داده و در وظایف میکروبی اختلال ایجاد نماید (Giller et al., 1998). چرا که، منع فعالیت میکروبی توسط فلزات سنگین که در دسترسی زیستی قرار گرفته‌اند منجر به کاهش تجزیه مواد آلی در خاک‌های آلوده شده است (Brokes, 1995).

وقتی فلزات سنگین و شبه فلزات در مقادیر اضافی وجود داشته باشند می‌توانند رشد گیاهان را کاهش دهند. آنها همچنین سبب کاهش فعالیت میکروارگانیزم‌ها می‌گردند، و باعث اثر منفی بر پروسه‌های بیولوژیکی مهم از قبیل تثبیت نیتروژن، تولید ATP، فعالیت آنزیم خاک و تولید بیومس میکروبی می‌گردند (Lai and Chen, 2004). با مطالعه‌ای بر روی عناصر مس، روی و سرب، مشخص شد که این عناصر، موقتاً نسبت C/N را افزایش می‌دهند (Khan and Sculin, 2002). در بیوسفر فلزات سنگین با دیگر کاتیونها در سیتوپلاسم برای مکان‌های موجود بر روی مولکول‌های خارج سلولی از قبیل پروتئین‌ها، پلی‌ساکاریدها و اسیدهای نوکلئیک رقابت می‌کنند. با این حال، اثرات فلزات سنگین روی ارگانیزم‌ها گاهی اوقات در محیط‌های خاص متناقض است (Giller et al., 1998). نیکل، جیوه، سرب و آرسنیک قادر به تشکیل پیوندهای بیوژنیک با عناصر مختلف در محیط مثل کربن، سبب تشکیل کمپلکس‌های متیل‌دار می‌گردند (Ahmad et al., 2005). چندین تحقیق تأثیر فعالیت بشر را به عنوان یک عامل بزرگ در آلودگی فلزات اکوسیستم مشخص می‌کند. تخلیه فاضلاب‌های حاوی

فلزات سنگین نه تنها برای زندگی آبزیان و دیگر موجودات سمی می‌باشد، آبهای طبیعی را نیز جهت مصارف آشامیدنی نامناسب می‌سازد (بینا و همکاران، ۱۳۸۲).

۲-۸- حلالیت فلزات سنگین و عوامل موثر بر آن

عناصر کمیاب از منابع مختلفی ایجاد می‌شوند که نهایتاً به سطح خاک می‌رسند و سرنوشت آنها به خصوصیات فیزیکی و شیمیایی خاک و به ویژه گونه‌بندی عناصر کمیاب وابسته است. پایداری آلاینده‌ها در خاک خیلی طولانی‌تر از سایر اجزاء بیوسفر است و آلودگی خاک، به ویژه فلزات سنگین، همواره مسأله ساز است (Kabata-Pendias and Pendias, 2001).

شکل یا گونه‌ی شیمیایی عناصر، بر توزیع، تحرک و در نهایت سمیت‌زایی آنها مؤثر است. برخی از عوامل مهم کنترل کننده گونه و تحرک عناصر کمیاب شامل: دما، pH، Eh، CEC، فراوانی و گونه لیگاندها، آنیونها و کاتیونهای اصلی، حضور یا غیاب مواد آلی به صورت معلق یا حل شده، وضعیت زهکشی و فعالیتهای بیولوژیکی هستند (Tijani et al., 2006). میزان فلزات سنگین متحرک شده در محیط خاک تابعی از pH، میزان رس، میزان مواد آلی، ظرفیت تبادل کاتیونی و خصوصیات دیگر خاک است (Kimberly and Wiliam, 1999). به منظور بررسی ارتباط بین عناصر سمی با بعضی از پارامترهای خاک آزمایشی انجام شد که شن، مواد آلی خاک و ظرفیت تبادل کاتیونی مؤثر (ECEC)¹ به طور قابل توجهی با کروم و سرب همبستگی مثبت داشتند که نشان دهنده این است که پارامترهای مذکور غلظت این عناصر را در خاک کنترل می‌کنند (Okoronkwo et al., 2006). نوع خاک و گونه‌های گیاهی و نیز شرایط رشد گیاهان باعث می‌شود که عناصر سنگین تأثیرات متفاوتی بر روی گیاهان داشته باشد (Kabata-Pendias and Pendias, 2001).

۲-۸-۱- شکل فلزات

معمولاً فلزات در حالت غیر یونی سمی نیستند اما در شکل کاتیون و در زمانی که با زنجیره‌های کوتاه اتمهای کربن پیوند دهند، خطرناک می‌شوند (Bairds, 1995). بیشتر فلزات با

¹ Effective Cation Exchange Capacity

مصارف تجاری سمی هستند و بنابراین به دلیل آزاد سازی یکسره در محیط نامطلوب هستند. برخی فلزات شامل، مس، کروم، نیکل و جیوه اغلب به عنوان جزئی از ساختمان کاتالیزورها می‌باشند (Bunce, 1990).

فلزات به شکلهای مختلفی در خاک ظاهر می‌شوند و شکلهای فلزات، تحرک و دسترسی زیستی آنها را تعیین خواهد کرد، اگرچه برخی فلزات از گونه‌های بسیار حلال مثل اکسی‌آنیون‌های سلنیوم، آرسنیک و کروم و بسیاری از فلزات کمیاب در خاک با ماتریکس خاک در ارتباط می‌باشند (Ahmad et al., 2005). به هر حال فلزات در خاک به شکلهای مختلفی از قبیل محلول، تبادل، جذب سطحی ویژه بر روی ذرات معدنی خاک، متصل شده به مواد آلی نامحلول خاک، رسوب به صورت خالص یا ترکیب شده با جامدات، حضور در ساختمان کانیهای ثانویه، یا حضور در ساختمان کانیهای اولیه یافت شود (Shuman, 1991).

شیمی، قابلیت دسترسی و انتقال آلاینده‌ها به فاز محلول و فاز جامدی که با فاز محلول در ارتباط است وابسته می‌باشد. بنابراین نگرانی اولیه، انتقال فلزات سمی از گیاه به رژیم غذایی بشر و خطر آبخوئی فلزات سمی به داخل آب سطحی و زیرزمینی است. هر دو این نگرانیها به غلظت فلزات سنگین محلول خاک وابسته است (Naidu et al, 1998).

۲-۸-۲- گونه بندی فلز

گونه بندی محلول-جامد کادمیوم، مس، نیکل، سرب و روی در بین فاکتورهای دیگر به pH محلول خاک و میزان کل فلز (Sauva et al., 2000) بستگی دارد. فلزات سنگین معمولاً در $pH < 7$ نسبت به $pH > 5/5$ کمتر پویا و متحرک هستند. بنابراین خطر جذب فلزات سنگین توسط گیاهان در خاکهایی که pH خاک کمتر است، وجود خواهد داشت. به طور معمول، جذب فلزات سنگین توسط گیاهان در نتیجه کاهش pH به خاطر محلول شدن کمپلکسهای کربنات-فلز و آزاد سازی یونهای فلزی به داخل محلول، افزایش می‌یابد (Connell and Miller., 1984).

Eh و pH - ۳-۸-۲

دو عامل pH و Eh، انحلال پذیری و تحرک عناصر را مستقیماً تحت کنترل دارند. انحلال شیمیائی یک عنصر اساساً از تغییرات حالت اکسیداسیون تأثیر می‌پذیرد، در صورتی که واکنشهای انحلالی شامل، هیدرولیز، کمپلکس‌شدگی با مواد معدنی، کمپلکس‌شدن با آنیون‌های کوچکتر آلی (نظیر اوگسالات) و جذب/واجذب تحت کنترل pH هستند (Bell, 1998).

تغییرات در شرایط احیاء، اثر عمیقی بر کمیت و ظرفیت جذب هیدروکسیدهای حاضر در خاک دارد. اندازه‌گیری Eh می‌تواند جهت تعیین شرایط اکسید یا احیاء به کار رود، اما غالباً رنگ خاک شاخص خوبی از حالت احیاء به دست می‌دهد. رنگهای قرمز و قهوه‌ای به وجود شرایط اکسیدی اشاره دارند، در حالی که رنگهای سبز-آبی و خاکستری، نشانگر شرایط احیاء و خاکها رسی چسبناک هستند (Alloway, 1995).

از آنجائیکه pH خاک رفتار فلزات و چندین پروسه دیگر را کنترل می‌کند فاکتور بسیار مهمی است. تحت شرایط pH قلیایی، اکثر فلزات رسوب می‌دهند که به طور عمومی دسترسی زیستی فلزات و متعاقباً سمیت آنها در محیط برای میکروارگانیسمها کاهش می‌یابد (Babich and Stotzky, 1983). تحت شرایط اسیدی دسترسی زیستی فلزات خاصی و در نتیجه سمیت آنها برای سلولها کاهش می‌یابد. در مقابل، در گزارش (Oliver, 1997) بیان شده است که کاتیونهای فلزات سنگین در خاکهای تحت شرایط اسیدی بسیار متحرک هستند و در پی آن به آبهای زیرزمینی مهاجرت می‌کنند. به استثناء مولیبدن، سلنیوم و آرسنیک تحرک فلزات سنگین با افزایش pH به خاطر رسوب هیدرواکسیدها، کربنات‌ها یا تشکیل کمپلکسهای نامحلول آلی کاهش می‌یابد (Smith, 1996).

مطالعات زیادی در مورد اثر ترکیب شیمیائی محلول روی جذب فلزات سنگین انجام شده است اما متأسفانه اکثر مطالعات مربوط به خاکهای نواحی گرم و در کانیه‌های خالص بوده است. این مطالعات نشان می‌دهد که pH، قدرت یونی، مقدار کاتیون و آنیون در محلول خاک، به طور مشخص

روی جذب فلزات تأثیر می‌گذارند. افزایش pH خاک منجر به افزایش سریع در بار سطحی منفی و سبب افزایش میل ترکیبی یونهای فلزی می‌شود (Naidu, 1985).

۲-۸-۴- ظرفیت نگهداری

فاکتورهایی که پویائی و تحرک فلزات کمیاب را تحت تأثیر قرار می‌دهند، خصوصیات فلز، کیفیت و نوع مکانهای جذب سطحی، غلظت یونهای عامل کمپلکس‌کننده (آلی و غیرآلی) و کاتیونها در محلول خاک می‌باشد (Alloway, 1995). غلظت کل فلز کمیاب در خاکها دسترسی آنها را برای گیاهان و پتانسیل خطر آنها در خاک و آلودگی آب مشخص نمی‌کند. غیرمتحرک شدن فلزات توسط جذب و مکانیزمهای رسوب از حرکت فلزات به آب زیرزمینی جلوگیری می‌کند. وقتی فلزات به سطح خاک وارد می‌شوند انتقال رو به پائین در وسعت بزرگ اتفاق می‌افتد مگر اینکه ظرفیت نگهداری خاک برای فلز زیاد باشد (Mclean and Bledsoe., 1992). به طور کلی ظرفیت نگهداری خاکها با دو بخش مجزا مواد آلی (بخش آلی) و میزان رس (بخش معدنی) در ارتباط است.

۲-۸-۴-۱- مواد آلی

فلزاتی که در غلظتهای پائین اضافه می‌شوند در خاک توسط کلوئیدهای آلی یا غیرآلی به شدت نگهداری می‌شود (Sauva et al., 2000). در میان اجزاء اصلی خاک، مواد آلی ظرفیت جذب بالایی برای فلزات دارد. اثر متقابل مواد آلی خاک- فلز اثرات پیچیده و مختلفی روی حلالیت، پویائی، تحرک و دسترسی زیستی فلزات در خاک دارد (Boucher et al., 2005). فلزات دارای کاتیون فعال که به طور متداول در pH بالا رسوب می‌کنند گاهی اوقات از طریق تشکیل کمپلکس با ترکیبات آلی محلول سبب آلودگی می‌شوند (Ferrand et al., 2006). بنابراین، فلزات یا رسوب می‌کنند و یا در صورت محلول بودن بر چرخه‌های شیمی زیستی خاک اثر می‌گذارند و زندگی گیاهی و جانوری را متأثر می‌کنند.

۲-۸-۴-۲- رس ها

خاکهایی با هوازدگی شدید از نقطه نظر کانی شناسی و خصوصیات شیمیائی سطحی متفاوت هستند. این خاکها شامل اکسیدهای آهن و کانیهای سیلیکاته ۱:۱ (کائولینیت) هستند که هر دو بار سطحی متغیر دارند. از این رو سرنوشت بسیاری از آلایندهها توسط خصوصیات سطحی ذرات که با آنها در ارتباط هستند مشخص می شود (Naidu et al, 1998).

رفتار فلزات سنگین در خاک توسط برخی فرایندهای فیزیکی و شیمیایی شامل جذب سطحی روی سطوح کلوئیدی، انتقال فلزات توسط جابجائی هوا، کنترل می شود. میزان جذب فلزات به طبیعت فلز و خصوصیات ثانویه کانیهای رسی حاضر در خاک وابسته است (McBride et al., 1997). بنابراین، پیشنهاد شده که خاکهایی که حاوی رس بالایی هستند، تمایل به نگهداری فلزات سنگین و غیر متحرک کردن آنها دارند. بنابراین صنایع زیادی به دفع ضایعاتشان در خاکهای رسی به عنوان گزینه بی خطر توجه می کنند (Sharma and Lewis., 1994). با این حال، این روش همواره کارساز نیست، از این رو انتقال آلایندهها حتی در خاکهای رسی می تواند قابل توجه باشد و نیاز به شناسائی و تعیین کیفیت آنها دارد.

۲-۸-۵- وضعیت اکسیداسیون

برخی از عناصر کمیاب (نظیر کاتیونهای دو ظرفیتی: Cd, Zn, Pb, Ni) دارای یک وضعیت اکسیداسیون می باشند. رفتار عناصر کمیاب دیگر (مثل: Se, Hg, Cr, Co, As) به هر حال بسیار پیچیده است چرا که آنها می توانند در چندین وضعیت اکسیداسیون وجود داشته باشند و در هر وضعیت اکسیداسیون، عناصر کمیاب در خاکها ممکن است به شکلهای مختلف از جمله محلول، قابل تبادل، جذب سطحی شده، غیر محلول، رسوب داده شده با کربنات، سولفیدها، فسفاتها و هیدرواکسیدها وجود داشته باشند (Beckett, 1989).

دسترسی زیستی این عناصر کمیاب به فاکتورهای شیمیائی که گونه بندی عناصر را در خاک کنترل می کنند و نیز به فاکتورهای گیاهی وابسته است. در اکوسیستم های خاک- گیاه، دسترسی

گیاهی و تحرک عناصر کمیاب در خاک کاملاً شبیه به هم هستند. در هر دو مورد، رسوب و انحلال کانیهای خاک، تبادل یونی، پروسه‌های جذب سطحی و واجذبی، تشکیل کمپلکس‌های فلز سنگین محلول، دینامیک مواد آلی و شرایط خاک (pH و پتانسیل رداکس) نقش مهمی را در تعیین دینامیک‌های عناصر کمیاب در خاک بازی می‌کند (Bañuelos and Ajwa, 1999).

۲-۸-۶- اثر رقابتی سایر فلزات

همچنین دسترسی بعضی فلزات سنگین می‌تواند در حضور فلزات دیگر افزایش یابد. برای مثال در مطالعات (Renella et al., 2003)، دسترسی آهن در خاک در حضور کادمیوم افزایش یافت در حالی که دسترسی مس تحت تاثیر کادمیوم قرار نگرفت. همچنین رقابت بین روی و کادمیوم توسط (Elzing et al., 1999) گزارش شده است. دسترسی زیستی یک فلز خاص همچنین تحت تاثیر تواناییهای فلز در برقراری پیوند با مواد آلی است که می‌تواند فلزات را در مقابل تغییر شکل زیستی محافظت کند (Smith, 1997).

مکانیزم‌های جذب برای یونهای فلزی مختلف می‌تواند متفاوت باشد، اما یونهایی که به داخل ریشه جذب می‌شوند توسط مکانیزم مشابه رقابت با یکدیگر جذب می‌شوند. برای مثال، H^+ و Cu مانع جذب روی می‌شود اما عناصر Mn و Fe بر جذب روی تأثیری ندارند. جذب Cu نیز توسط Zn ، NH_4^+ ، Ca ، K ، جلوگیری می‌شود (Barber, 1984).

۲-۹- زمین‌آمار^۱

GS^+ یک برنامه آنالیز زمین‌آمار است که اجازه می‌دهد ارتباط فاصله‌ای در داده‌های مربوط به جغرافی به راحتی اندازه‌گیری شود. زمین‌آمار ابتدا داده فضائی را برای خودهمبستگی^۲ آنالیز کرده و سپس از این اطلاعات برای تهیه نقشه‌های آماری و مطلوب از منطقه نمونه‌برداری شده استفاده

¹ Geostatistics(GS^+)

² Auto correlation

می‌کند. نقشه‌ها می‌توانند در برنامه زمین‌آمار یا برنامه‌های دیگر نقشه‌کشی و سیستم‌های اطلاعاتی ژئوگرافیک تهیه شوند (Robertson, 2008).

در اصل زمین‌آمار برای تخمین ذخایر سنگ‌های معدن گسترش یافته است. زمین‌آمار بر اساس تئوری تغییرات ناحیه‌ای پایه‌گذاری شده است که معمولاً برای توصیف ساختارهای فاصله‌ای، آماده‌سازی پارامترهای ورودی برای درون‌یابی فاصله‌ای و ارزیابی خطای تخمینی در مکانهای نمونه‌برداری نشده استفاده می‌شود (Liu et al., 2004a). زمانی که تهیه نقشه‌های آماری دقیق از داده‌های ناقص یا ویژگی‌هایی که نمی‌تواند به طور کامل و جامع نمونه‌برداری شود لازم باشد، زمین‌آمار بسیار مفید می‌باشد. روشهای مبتنی بر نقطه از مهمترین فنونی است که اغلب بیشتر مورد استفاده فنون درون‌یابی قرار می‌گیرد (Malczewski, 1999).

درجه تغییر پذیری فضایی برای هر متغیر با روشهای زمین‌آمار با استفاده از آنالیزهای سمی واریوگرام، کریجینگ و خودهمبستگی^۲ تعیین می‌شود (McBratney and Pringle, 1999).

۲-۹-۱- روش کریجینگ^۱

کریجینگ یک روش درون‌یابی خطی زمین‌آمار است که بهترین برآورد مستقل خطی را برای متغیرهای فضایی برآورد می‌کند. تخمینهای کریجینگ به عنوان حاصل جمع‌های وزنی غلظتهای نمونه‌برداری شده مجاور محاسبه می‌شوند. یعنی اگر داده پیوستگی زیادی را در فضا آشکار کند، مقادیر نزدیکتر به آنهایی که برآورد شده‌اند وزنهای بیشتری را نسبت به مقادیر دورتر دریافت می‌کنند (Ersoy et al., 2004). کریجینگ در مقابل روش درون‌یابی متداول (مثلاً: روش مثلث‌بندی یا عکس فاصله)، برآوردها را بهینه می‌کند به طوری که متوسط واریانس محاسبه کاهش می‌یابد (Rossi et al., 1994). در حال حاضر روش کریجینگ به طور گسترده‌ای در بسیاری از علوم به ویژه علوم خاک کاربرد دارد. کاربرد اصلی زمین‌آمار در علوم خاک تخمین و رسم نقشه ویژگیهای خاک در مناطق نمونه‌برداری نشده است (Liu et al., 2004b).

^۱ Kriging

۲-۹-۱-۱- کریجینگ معمولی^۱

در مقیاسهای مختلف کریجینگ به عنوان یک روش درون‌یابی مهم تلقی می‌شود. در بین تعدادی از روشهای کریجینگ، کریجینگ معمولی شاید یک روش درون‌یابی یک متغیره آشنا است که از قابلیت استفاده بیشتری برخوردار است. در کریجینگ معمولی حاصل جمع وزنی کریجینگ برابر یک است. این روش فرض می‌کند که داده دارای یک میانگین ثابت است ولی مقدار آن مشخص نیست. اگرچه کریجینگ معمولی قادر است تا به طور بسیار مؤثری مکانهای نمونه‌برداری نشده را درون‌یابی کند ولی نمی‌تواند به طور مستقیم از اطلاعات کمکی که از متغیرهای دیگر برای افزایش دقت درون‌یابی به دست آمده است استفاده کند (Wu et al., 2003).

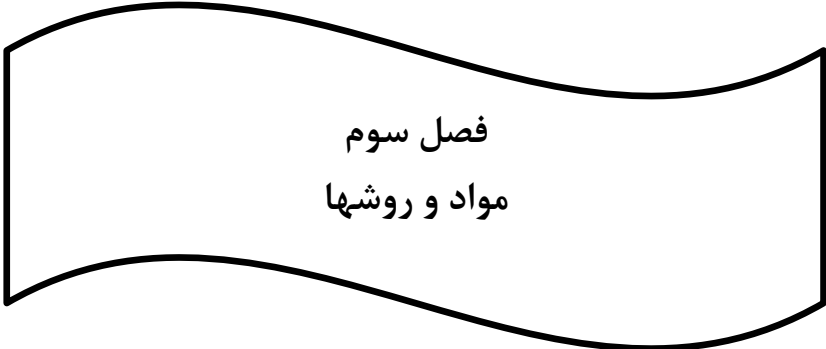
۲-۹-۱-۲- کو-کریجینگ^۲

کو-کریجینگ یک روش کریجینگ دورگه^۳ توصیف می‌شود. در حقیقت این روش یک روش بسط چند متغیره از کریجینگ است که گنجایش بیشتری از اطلاعات معقول و ساده دارد و دسترسی آسان به آنها را در طی فرایندهای محاسبه ممکن می‌کند (McBratney et al., 2000). کو-کریجینگ از متغیرهای یدکی استفاده می‌کند و اطلاعات همبسته اضافی بین متغیرها را به منظور اصلاح محاسبات فضایی به کار می‌گیرد که شرط لازم برآورد واریوگرامهای متقاطع است. روش کو-کریجینگ به منظور به حداقل رساندن غلظت فلزات سنگین تحت فرضیه حفظ دقت و صحت درون‌یابی نسبت به کریجینگ معمولی استفاده می‌شود. این روش برای کاهش کمیت نمونه‌برداری، حفظ زمان نمونه‌برداری و برای کاهش هزینه آنالیزهای شیمیایی برای نمونه‌برداری هایی که در آینده صورت خواهد گرفت، بسیار مفید است. به طوری که در نتایج مطالعه (Chen et al., 2009)، تعداد نمونه‌ها برای عناصر سنگین کادمیوم، مس، روی، منگنز، کبالت و نیکل از ۱۰۰ نمونه به ترتیب به ۹۰، ۸۰، ۷۰، ۶۰، ۶۰ و ۶۰ نمونه کاهش یافت.

¹ Ordinary kriging

² Co-Kriging

³ Hibrid



فصل سوم
مواد و روشها

۳-۱- کلیات منطقه مورد مطالعه

۳-۱-۱- موقعیت جغرافیایی اسفراین

اسفراین یکی از شهرستانهای استان خراسان شمالی است (شکل ۳-۱) که با مساحت ۵۳۴۵ کیلومتر مربع (مرکز آمار ایران، ۱۳۶۵) در جنوب شرقی واقع شده است. ارتفاع شهرستان اسفراین از سطح دریا در بلندترین نقاط قله شاه جهان ۳۰۳۲ متر و در پست ترین نقطه حدود ۱۰۰۰ متر می باشد. اسفراین در حاشیه جنوبی کوههای آلاداغ که خود در امتداد شرقی رشته کوه البرز قرار دارد و در قسمت جنوبی به ارتفاعات جغتای می پیوندد. مرکز شهرستان اسفراین شهر اسفراین و ارتفاع آن از سطح دریا ۱۲۶۰ متر است. شیب عمومی شهر از شمال به جنوب کاهش می یابد و در قسمتهای جنوبی شهر شیب ملایم می شود (جوادزاده، ۱۳۸۰).



شکل (۳-۱) نقشه استان خراسان شمالی

۳-۱-۲- هواشناسی

خراسان شمالی عمدتاً از آب و هوای معتدل کوهستانی برخوردار است و انواع آب و هوا آن

عبارتند از:

(الف) آب و هوای سرد کوهستانی (نواحی مرتفع آلاداغ و کپه داغ)

(ب) آب و هوای معتدل کوهستانی (شهرستانهای مانه و سملقان، بجنورد، شیروان، فاروج،

اسفراین و شمال شهرستان جاجرم)

(ج) آب و هوای نیمه بیابانی (کوهپایه‌ای) بخشی از شهرستان مانه و سملقان و جنوب استان

به طور کلی قسمتهای شمالی ناحیه اسفراین به دلیل وجود انشعابات بینالود، دارای آب و هوای

معتدل کوهستانی است ولی در قسمتهای جنوبی و جنوب غربی به دلیل نزدیکی به کویر تابستانهای

گرم و خشک و زمستانها سرد است.

۳-۱-۲-۱- درجه حرارت

به دلیل شرایط توپوگرافی منطقه دما در نواحی مختلف استان متفاوت است به طوری که

شهرهای جنوبی استان نسبت به شهرهای شمالی استان دمای بالاتری دارند. سردترین ماه سال بهمن

ماه با میانگین حداقل ۱/۳۶ درجه و گرمترین ماه سال تیر ماه با میانگین حداکثر ۲۴/۴ درجه است.

۳-۲-۱-۲- بارندگی

بارندگی تغییر پذیرترین عنصر اقلیمی است و میزان آن از جایی به جای دیگر برحسب شرایط

جغرافیایی تغییر می‌کند، به طوری که هر دره و یا محلی با داشتن میکروکلیمای خاص خود شرایط

بارندگی مخصوص به خود دارد. میزان بارندگی منطقه از نظر پراکندگی زمانی و مکانی یکسان نیست.

از نظر زمانی بیشترین بارندگی در فصل زمستان می‌باشد. پربارانترین ماه سال فروردین و کم

بارانترین ماه سال مرداد می‌باشد. از نظر مکانی نیز بارش در تمامی نقاط استان یکسان نیست. متوسط

بارندگی در شهرستان اسفراین ۱۹۵ میلی‌متر می‌باشد.

۳-۱-۲-۳- رطوبت نسبی

منبع اصلی رطوبت در ناحیهٔ اسفراین ابرهای باران‌زایی است که از جانب دریای مدیترانه به طرف فلات ایران می‌وزند. اسفراین به دلیل واقع شدن در جنوب رشته کوه‌های آلاداغ، کمتر تحت تأثیر جبهه‌های سیبری بوده و به همین دلیل بارندگی کمتری نسبت به شمال آلاداغ دارد.

۳-۱-۲-۴- توده‌های هوایی

آب و هوای اسفراین همچون سایر شهرهای شمال خراسان تحت تأثیر دو نوع توده هوا قرار می‌گیرد.

۱- توده‌های مدیترانه‌ای: شاخه‌ای از توده‌های هوای سرد اروپایی که از ناحیهٔ غرب دریای مازندران و پس از عبور از دشت گرگان از طریق درهٔ شیروان و معبر گیفان وارد خراسان می‌شود، ناحیهٔ اسفراین را نیز تحت تأثیر قرار می‌دهد.

۲- توده‌های رطوبتی دریای مازندران: این توده‌ها نیز از جانب شمال غرب وارد استان خراسان می‌شود. اگر این توده‌ها با توده‌های مدیترانه‌ای در هم آمیزند ریزش‌های جوی زیادی را در ناحیهٔ اسفراین به دنبال خواهند داشت.

علاوه بر توده‌های هوای فوق، کوهستان آلاداغ و شاه جهان نیز تأثیر بسزایی در آب و هوای اسفراین دارند.

۳-۱-۲-۵- وضعیت باد

با توجه به اینکه در شهرستان اسفراین ایستگاه سینوپتیک نیست، مطالعهٔ بادهای مشکل است. در ایستگاه خودش نیز فقط سرعت ماهانهٔ بادهای به کیلومتر ثبت شده است. به طور کلی در ناحیهٔ اسفراین دورهٔ تحرک بیشتر توده‌های بادی از اردیبهشت تا شهریور ماه است. در این دوره دیده می‌شود که بادهای شرقی وزش بیشتری دارند و حدود ۶۰ درصد از مشاهدات بادهای را شامل می‌شوند. مهمترین بادهای محلی اسفراین عبارتند از (فکور، ۱۳۶۸):

- ۱- کف باد: که جهت وزش آن از شرق به غرب و نوع آن باد گرم می‌باشد و چنانکه در زمان دانه‌بندی گندم بوزد موجب خسارت می‌شود.
- ۲- باد چاچ: که از شمال شرقی و از شمال به جنوب می‌وزد، نوع آن سرد و در تابستانها و اکثراً بعد از ظهرها و ابتدای شب می‌وزد و هوا را معتدل می‌کند.
- ۳- باد سیاه‌خانه: که باد گرمی است و با جهت شمال غربی، جنوب شرقی به مدت ۳۹ روز در اواخر بهار و اوایل تابستان می‌وزد. این باد بسیار مفید است و موجب پیش‌رسی میوه‌ها می‌شود.
- ۴- باد نیشابور: این باد در اواخر فصل تابستان از شهریور ماه به مدت ۱۱۰ روز با جهت شمال شرقی به غرب می‌وزد و بادی نسبتاً سرد و مفید است و سرعت آن ۸ گراد است.
- ۵- باد قبله: این جریان هوا در تابستان با جهتی جنوبی- شمالی می‌وزد و ابر به همراه می‌آورد که موجب ریزش باران می‌شود.
- ۶- کوه باد: این باد در فصل بهار و در اوایل اردیبهشت ماه از کوه شاه جهان از سمت شمال و شمال شرق می‌وزد. مدت آن بسیار کوتاه و حدود یک هفته و سرعتش بین ۱۲ تا ۱۶ گراد است.

۳-۱-۳- منابع آب

به طور کلی منابع آب تامین‌کننده آبهای ناحیه اسفراین بارندگی است و به ویژه از طریق ذوب برف دامنه‌های جنوبی ارتفاعات آلاداغ و شاه جهان ناشی می‌شود. با توجه به ویژگی بارشها، آبهای جاری غالباً به صورت سیلابهای فصلی و اتفاقی ظاهر می‌شوند. شبکه‌های دائمی به قسمت‌های شمالی دشت محدود می‌شود و فقط رودخانه‌های بیدواز و روئین دارای جریان همیشگی هستند. ذوب برف در ارتفاعات شمالی و نفوذ تدریجی آن در خلل و فرج و شکستگیهای تشکیلات زمین‌شناسی سفره آبهای زیرزمینی را تغذیه می‌کند.

۳-۱-۴- زمین شناسی اسفراین

منطقه اسفراین در حاشیه جنوبی ارتفاعات آلاداغ که امتداد شرقی رشته کوههای البرز می‌باشند قرار گرفته است. در قسمت جنوبی یک سری کوهستانهای کوچکتر شامل ارتفاعات جغتای واقع شده‌اند.

قدیمی‌ترین سازندهای شناخته شده از دولومیت و آهکهای تریلوبیت‌دار تشکیل شده که به دوران اول (کامبرین) زمین شناسی مربوط می‌شود. به علاوه شیل‌های سیاه‌رنگ (اردووسین)، ماسه سنگ و شیل سبز رنگ (سیلورین)، ماسه سنگهای قرمز رنگ، مارن گچ‌دار و آهکهای سیاه‌رنگ (دونین) نیز متعلق به دوران اول زمین شناسی است و در شمال غرب منطقه دیده می‌شوند.

سازندهای دوران دوم شامل شیل و ماسه سنگ سبز رنگ (سازند شمشک) همراه با رگه‌های زغال (ژوراسیک تحتانی)، آهک مارنی و مارنهای آمونیت‌دار (ژوراسیک میانی)، آهکهای کرم رنگ و توده‌ای ژوراسیک فوقانی (سازند لار) در شمال، شمال شرق و جنوب شرقی منطقه رخمون دارند. سازندهای آهکی این دوران، به ویژه آهکهای کرتاسه، در رابطه با منابع آب زیرزمینی حائز اهمیت است.

رسوبات دوران سوم از شیل، ماسه سنگ، مارن و سنگهای آذرین بیرونی (آندزیت، تراکی آندزیت و توفهای سبز رنگ) تشکیل شده و عمدتاً حاشیه ارتفاعات شمالی و جنوبی منطقه را اشغال می‌کنند و تأثیر نامطلوب بر منابع آبهای زیرزمینی دارند (ولایتی و توسلی، ۱۳۷۰).

رسوبات آبرفتی دوران چهارم که تشکیل دهنده تراسها، مخروط‌افکنه‌ها، واریزه‌ها، رس و ماسه بادی است، با گسترش زیادی دشت پایین دست کوهستانهای آلاداغ را فراگرفته‌اند ولی دشت اطراف اسفراین با مانعی از مارنهای نئوژن در جنوب محدود می‌گردد (گزارش شناسایی وزارت نیرو، ۱۳۵۶). رسوبات آواری دانه درشت و دانه ریز سطح دشتهای موجود و پای کوهها را به حالت مخروط افکنه می‌پوشاند که از نقطه نظر آب شناسی حائز اهمیت است (گزارش نهایی وزارت نیرو، ۱۳۵۶).

۳-۱-۵- پوشش گیاهی اسفراین

در شهرستان اسفراین دو نوع پوشش گیاهی طبیعی قابل تشخیص است.

الف- جنگلها و مراتع: براساس آمار اداره کشاورزی اسفراین سطح جنگلها و مراتع این شهرستان حدود ۴۵۰/۰۰۰ هکتار می باشد که نسبت به کل اراضی زراعی تحت آیش و کشتهای مختلف و باغات که حدود ۷۵۰۰۰ هکتار است رقم قابل ملاحظه ای را تشکیل می دهد. در این جنگلها که در ارتفاعات شمالی و شمالی شرقی قرار دارند، درختان و درختچه هایی مانند پسته، انار، سماق، زبان گنجشک، انجیر، زالزالک، ارغوان، ذغال اخته، گلابی وحشی، سنجد وحشی (در دره ها) و غیره را می توان نام برد. در ارتفاعات ساری گل، سالوک، شاه جهان جنگلهای پراکنده ای از درخت ارس نیز وجود دارد که در حقیقت نمی توان به آنها جنگل اطلاق کرد. این درختان توسط اداره محیط زیست شهرستان اسفراین حفاظت می شود.

قسمتی از مراتع شهرستان اسفراین مراتع مشجر هستند. یعنی مراتع و جنگلهای تنک در کنار هم قرار دارند. ۶۰٪ مراتع حوضه استحقاقی اداره جنگلبانی اسفراین که بیشتر در ارتفاعات مشرف به شهرستان بجنورد و شیروان هستند، مراتع ییلاقی می باشند. ۴۰٪ بقیه مراتع که در جنوب و جنوب غربی شهرستان پراکنده اند مراتع قشلاقی هستند. متأسفانه به علت چرای بی رویه دامها مراتع در حال تخریب هستند و از وسعت آنها کاسته می شود.

ب- گیاهان و بوته ها و درختچه های پراکنده: این نوع پوشش گیاهی نیز شامل دو قسمت است.

۱- منطقه شمال و شمال شرقی که کوهستانی هستند و گیاهان موجود بیشتر شامل گونه هایی از قبیل انواع گون، قیاق، پیاز کوهی، فرز، درمنه، خارشتر، بارهنگ، ورک، اسپند، پونه، قارچ، زرشک معمولی است و به آن زرک می گویند، قسنی، استاد قدوس، قریچ (قبلاً به عنوان ماده ای برای شستشو استفاده می شده است)، نخود وحشی، بومادران و... است. نوعی گون به نام *Astragalus gummifer* در شیب شمالی کوه شاه جهان از طرف روستای درپرچین در ارتفاعات ۲۵۰۰-۱۷۰۰ متر مشاهده می شود. گون از نظر اقتصادی حائز اهمیت بوده و همه ساله مقدار قابل توجهی کتیرا از آن به دست

می‌آید. قسمت‌هایی از مراتع شمالی از جمله اطراف روستای سارمران و ارتفاعات شاهجهان به دلیل وجود شکار فراوان از زمان رژیم گذشته حفاظت شده اعلام شده است.

۲- منطقه جنوب و جنوب غربی که شامل تپه ماهور و تپه‌های نسبتاً مرتفع هستند. گیاهان موجود در این منطقه شامل گونه‌هایی مثل درمنه، تلخه‌بیان، خارزرد و خاربادبر، بومادران، سالیکورنیا و سالسولا، اسپند، درمنه دشتی، بادبر و ... می‌باشد.

۳-۲- مشخصات کارخانه لوله‌گستر اسفراین

پروژه کارخانه لوله‌گستر اسفراین در قالب پروژه‌های ۱۱ گانه مصوب سازمان برنامه و بودجه جهت صنایع نفت و گاز، در سال ۱۳۷۵ توسط سازمان گسترش و نوسازی صنایع ایران و از محل منابع داخلی آن شروع گردید. ماشین‌آلات و تجهیزات این پروژه در قالب مصوبه شورای محترم اقتصاد از کشور بلژیک خریداری شده و با نظارت کامل مهندسی و کارشناسان شرکت مهندسی مشاور صنعتی ایران (از شرکتهای تابع سازمان گسترش) مونتاژ، بسته‌بندی و جمعاً به وزن ۲۸۷۰۰ تن به محل کارخانه حمل و نصب گردید.

کارخانه لوله‌گستر اسفراین واقع در دهستان روئین با مساحتی بالغ بر ۲۱۰ هکتار تولیدکننده انواع لوله‌های فولادی بدون درز casing , tubing , coupling و انجام عملیات finishing برای استفاده در چاه‌های نفت، گاز و پتروشیمی است.

کارخانه لوله‌گستر اسفراین بعنوان تنها تولید کننده لوله‌های فولادی بدون درز در منطقه خاورمیانه می‌باشد که در استان خراسان شمالی و در شهر اسفراین واقع گردیده است؛ مجاورت این کارخانه با کارخانه ریخته‌گری اسفراین یکی از نقاط قوت محسوب می‌شود چرا که مجتمع صنعتی اسفراین بعنوان تنها تولید کننده شمشهای فولادی و سوپرآلیاژی در کشور می‌باشد (شکل ۳-۲ الف و ب).



شکل (۳-۲ الف) موقعیت کارخانه لوله گستر اسفراین



شکل (۳-۲ ب) مجاورت کارخانه لوله گستر با کارخانه ریخته‌گری اسفراین

این کارخانه شامل ۵ خط تولید می‌باشد که در کلیه این خطوط تجهیزات کنترل کیفی تک تک محصولات را کنترل و چک می‌نماید. این خطوط تولید عبارتند از:

- ۱- کارگاه نورد تولید لوله‌های بدون درز (۷ اینچ الی ۱۶ اینچ)
- ۲- کارگاه عملیات حرارتی و تست غیرمخرب (۵/۵ الی ۱۶ اینچ)
- ۳- کارگاه ماشین‌کاری لوله‌های جداری (Casing) به قطر خارجی (۵/۵ الی ۱۶ اینچ)
- ۴- کارگاه تولید اتصالات (Coupling) و محافظ‌های لوله‌های جداری و انتقال (۹/۱ الی ۱۶ اینچ)
- ۵- کارگاه ماشین‌کاری لوله‌های انتقال (Tubing) به قطر خارجی (۹/۱ تا ۷ اینچ).

مسلماً با شروع فعالیت هر مجتمع صنعتی آلودگی‌هایی در فازهای مختلف جامد، محلول و گاز به محیط زیست اطراف کارخانه ارائه می‌شود که نوع این آلاینده‌ها به کیفیت و میزان فعالیت صنایع

وابسته است. به منظور پایش خاکهای زراعی اطراف کارخانه لوله‌گستر از نقطه نظر زیست‌محیطی اقدام به بازدید صحرایی و نمونه‌برداری شد.

۳-۳- بازدید صحرایی

پس از مطالعات کتابخانه‌ای و جستجوی منابع، اقدام به بازدید صحرایی از منطقه جهت مشاهده محل فعالیت کارخانه و همچنین جمع‌آوری اطلاعات صحرایی مربوط به نوع پوشش گیاهی حاضر و نوع کاربری اراضی و نیز مخزن خاکی واقع در ضلع جنوب شرقی کارخانه جهت تخلیه روغنهای خروجی مصرفی مشاهده شد. به علاوه گفتگوی حضوری با کارشناسان اداره کل محیط زیست خراسان شمالی، ساکنین و کشاورزان اطراف کارخانه جهت پی بردن به کیفیت زیست محیطی و نوع مشکلاتی که خاک و آب منطقه از لحاظ مصارف کشاورزی و یا احیاناً سلامت زیستی با آن مواجه است انجام گرفت. طبق گفته چند تن از ساکنین روستاهای مجاور، در سالهای اخیر تعداد افرادی که بر اثر ابتلاء به سرطانهای مختلف فوت شده‌اند بیشتر شده است. به علاوه بوی نامطبوع حاصل از فعالیت کارخانه نیز برای ساکنین منطقه رنج‌آور بود.

۳-۴- نمونه برداری

نمونه برداری خاک از اراضی کشاورزی و غیر کشاورزی اطراف کارخانه لوله‌گستر به ترتیب واقع در ضلع شرق و جنوب شرقی کارخانه در تاریخ ۸۸/۷/۱۸ انجام گرفت. نمونه برداری به صورت تصادفی و از هر نقطه در دو عمق ۰-۱۵ و ۱۵-۳۰ سانتی‌متری از خاک صورت گرفت. از داخل کارخانه فقط یک نمونه از عمق ۰-۱۵ سانتی‌متری برداشت شد. هر نمونه نیز به صورت جداگانه مورد آنالیز فیزیکی و شیمیایی قرار گرفت. نمونه برداری از کل اراضی در یک روز انجام گرفت.

۳-۵- آنالیز نمونه ها

بعد از انتقال نمونه‌ها به آزمایشگاه و عبور آنها از الک ۲ میلی‌متری، به ۲ بخش تقسیم شدند. بخش اول به منظور تهیه گل اشباع و گرفتن عصاره گل اشباع و انجام آزمایشهای شیمیایی مربوط به

آن (هدایت الکتریکی و pH) و بخش دیگر برای آزمایش‌های مربوط به تعیین بافت خاک و همچنین انجام آنالیزهای مربوط به فسفر، پتاسیم، مواد آلی، فلزات سنگین و ... مورد آزمایش قرار گرفت.

۳-۵-۱- تهیه عصاره اشباع

از نسبت‌های متفاوت خاک و آب می‌توان برای به دست آوردن عصاره نمونه خاک استفاده کرد. میزان آب در خاک در حالت اشباع (درصد اشباع) تابع بافت خاک، سطح ویژه رس و ظرفیت تبادل کاتیونی خاکها می‌باشد (Merrill et al., 1987)؛ به همین دلیل از روش مکش برای به دست آوردن عصاره اشباع به طور گسترده‌ای استفاده می‌شود. از عصاره اشباع برای اندازه‌گیری pH، EC و سایر عناصر محلول استفاده می‌شود.

۳-۵-۱-۱- pH خاک

برای اندازه‌گیری pH، ابتدا تمامی نمونه‌های خاک با افزودن آب مقطر اشباع گردید و سپس pH آنها با استفاده از دستگاه pH متر اندازه‌گیری شد.

۳-۵-۱-۲- هدایت الکتریکی

برای اندازه‌گیری هدایت الکتریکی^۱ (EC)، ابتدا عصاره اشباع نمونه‌ها تهیه گردیده و بلافاصله توسط دستگاه EC متر، اندازه‌گیری شد. دمای محلول نیز یادداشت شده و تصحیحات دمایی لازم با توجه به جداول موجود اعمال شد (غازان شاهی، ۱۳۸۵).

۳-۵-۱-۳- کلسیم و منیزیم محلول

۲ میلی‌لیتر از عصاره خاک را توسط پی‌پت درون ارلن مایر ۲۵۰ میلی‌لیتر ریخته و ۲۰ میلی‌لیتر آب مقطر به آن اضافه و سپس چند قطره معرف اریوکروم بلک تی به آن اضافه شد. سپس ۳ میلی‌لیتر از بافر آمونیاکی به آن اضافه کرده و با EDTA ۰/۰۲ نرمال تیتر شد. در پایان تیتراسیون رنگ محلول

^۱Electrical Conductivity

از ارغوانی به آبی تغییر می‌یابد. در این روش مجموع کلسیم و منیزیم اندازه‌گیری می‌شود. بنابراین می‌بایست کلسیم محلول را با روشی که در ذیل آمده است اندازه‌گیری کرده و سپس با کم کردن عدد مجموع کلسیم و منیزیم از عدد کلسیم به میزان منیزیم محلول دست یافت.

۲ میلی‌لیتر از عصاره خاک را در یک ارلن مایر ۲۵۰ میلی‌لیتر پی‌پت کرده و حدود ۲۰ میلی‌لیتر آب مقطر به آن اضافه شد. ۲ میلی‌لیتر از سود ۴ نرمال و مقدار کمی هم پودر موراکسید نیز به محلول اضافه شد. سپس محلول را توسط EDTA ۰/۰۲ نرمال تیترا شد. با اولین رنگ بنفش ثابت ایجاد شده، تیتراسیون پایان خواهد یافت.

۳-۵-۱-۴- تعیین کلر

در این روش کلر در مجاورت اندیکاتور کرومات پتاسیم اندازه‌گیری می‌شود. این روش یکی از بهترین روشها برای تعیین مقدار کلر بوده و در نقطه تعادل کرومات، یک رسوب سخت حل شونده کرومات نقره با رنگ نارنجی پدیدار می‌شود. ۲ میلی‌لیتر از عصاره خاک را توسط پی‌پت درون ارلن مایر ۲۵۰ میلی‌لیتر ریخته و ۱۰ میلی‌لیتر آب مقطر به آن اضافه کرده و سپس ۱۰ قطره از کرومات پتاسیم به محلول اضافه شد. از بورت محلول نیترات نقره ۰/۰۲ نرمال را قطره قطره به آن افزوده در حالی که نمونه مرتب تکان داده می‌شد. تیتراسیون تا پیدایش رنگ ثابت کرومات نقره ادامه یافت. می‌توان یک شاهد نیز با آب مقطر تهیه و تیترا نمود و در صورتی که مصرف نیترات نقره برای آن قابل توجه باشد، مقدار مصرفی را در محاسبه منظور داشت.

۳-۵-۲- بافت خاک

۵۰ گرم خاک را توزین و در ظرف پلاستیکی یک لیتری ریخته ۵۰ میلی‌لیتر محلول کالگن و حدود ۳۰۰ میلی‌لیتر آب مقطر به آن اضافه کرده سپس آن را به مدت ۶ ساعت شیکر نموده یا به مدت ۵ دقیقه با همزن برقی هم زده شد. محتویات ظرف را به داخل سیلندر مکانیکی ۱ لیتری ریخته و بعد از شستشوی کامل مواد به داخل سیلندر، آب مقطر به حجم ۱ لیتر رسانده شد. پس از هم زدن

محتویات سیلندر با همزن دستی، همزمان با در آوردن همزن کرنومتر را بکار انداخته و بلافاصله هیدرومتر داخل سیلندر قرار گرفت. بعد از ۴۰ ثانیه عدد هیدرومتر را قرائت نموده و بعد از ۶/۵ ساعت هیدرومتر را دوباره داخل سیلندر قرار داده و عدد آن قرائت شد. بعد از تصحیح حرارتی و کم کردن عدد هیدرومتر شاهد از هر یک از قرائت‌ها، درصد هر یک از ذرات شن، سیلت و رس به دست آمد. بعد از تعیین درصد شن، سیلت و رس بافت هر یک از نمونه‌ها توسط مثلث بافت خاک (علیزاده، ۱۳۸۳) مشخص شد.

۳-۵-۳- اندازه گیری فسفر قابل جذب

۵ گرم از نمونه خاک را توزین کرده و در بطری پلی اتیلن ۲۵۰ میلی‌لیتر ریخته شد. دو نمونه بلانک نیز به عنوان شاهد به نمونه‌ها اضافه شد. سپس ۱۰۰ میلی‌لیتر از محلول عصاره‌گیر بی‌کربنات سدیم به آنها اضافه کرده بعد از نیم ساعت شیکر بلافاصله آن را با کاغذ صافی شماره ۴۲ صاف شد. اگر عصاره رنگی بود معمولا به ازاء هر نمونه ۰/۱ گرم کربن فعال به عصاره اضافه نموده و بعد از نیم ساعت شیکر سپس صاف شود. سپس ۲۵ میلی‌لیتر از عصاره و بلانک و استانداردها را در ارلن مایر ۱۲۵ میلی‌لیتر ریخته و ۲۵ میلی‌لیتر از محلول مخلوط به آن اضافه شد و به مدت ۱۵ دقیقه شیکر نموده و حداقل بعد از یک ساعت رنگ آبی کامل شده را با دستگاه اسپکتروفتومتر (مدل Uv2100) روی طول موج ۸۸۰ نانومتر یا ۷۲۰ نانومتر قرائت شد.

۳-۵-۴- پتاسیم قابل جذب

مقدار ۵ گرم از خاک رد شده از الک ۲ میلی‌متری در ارلن مایر ۲۵۰ میلی‌لیتر ریخته شد، سپس ۱۰۰ میلی‌لیتر استات آمونیوم ۱ نرمال به آن اضافه شده و در آن بسته و تکان داده شد، بعد از نگهداری یک شبانه روز، با کاغذ صافی شماره ۲ صاف شد. مقدار پتاسیم محلول را با دستگاه فلیم فتومتر (مدل 405G) بعد از قرائت استانداردها مورد سنجش قرار گرفت.

۳-۵-۵- اندازه گیری کربن آلی خاک

۱ گرم خاک را در ارلن مایر ۵۰۰ میلی لیتر ریخته و به آن ۱۰ میلی لیتر بی کرومات پتاسیم ۱ نرمال اضافه و به آرامی تکان دهید تا ذرات در محلول پراکنده شود، ۲۰ میلی لیتر اسید سولفوریک غلیظ را خیلی سریع بطور مستقیم به محلول اضافه بلافاصله به آرامی تکان داده، سپس به مدت نیم ساعت به حال خود ماند سپس ۲۵۰ میلی لیتر آب مقطر اضافه نموده و بعد از سرد شدن ۱۰ قطره معرف ارتوفنانترولین اضافه و با فرسولفات آمونیوم تیترا شد. در نزدیک به انتهای تیتراسیون رنگ نمونه سبز کدر می باشد که با چند قطره اضافی فرسولفات آمونیوم در مجاورت اندیکاتور به رنگ قرمز در می آید. می بایست با هر سری خاک یک نمونه شاهد تهیه گردد.

۳-۵-۶- اندازه گیری کربنات کلسیم (آهک)

۲ گرم خاک کوبیده و از الک ۲ میلی متری رد شده را توزین کرده و در ارلن مایر ۲۵۰ میلی لیتری ریخته شد. سپس ۲۵ میلی لیتر اسید کلریدریک ۱ نرمال با دقت به آن اضافه به آرامی تکان و تا شروع جوشش های سوزنی شکل حرارت داده شد. بعد از سرد شدن حدود ۱۰۰ میلی لیتر آب مقطر به اضافه و با افزایش ۵ قطره معرف فنل فتالین نمونه را با سود ۱ نرمال تیترا شد. در هنگام ختم عمل تیتراسیون رنگ محلول از بی رنگ به ارغوانی تغییر یافت. برای اطمینان بعد از پایان تیتراسیون مدت ۲۰ ثانیه ارلن را تکان داده اگر رنگ ارغوانی از بین رفته باشد مجدداً سود اضافه تا رنگ ارغوانی ظاهر شود.

۳-۵-۷- فلزات سنگین

میزان کل فلزات سنگین بعد از هضم به روش Aqua Regia با استفاده از دستگاه ICP اندازه گیری شد. برای اندازه گیری فلزات سنگین ابتدا ۰/۵ گرم از نمونه های الک شده در روش حرارتی Aqua regia (دمای ۹۵ درجه سانتی گراد) هضم شده و سپس آماده اندازه گیری با دستگاه ICP شدند.

Aqua Regia در واقع به عنوان یک معرف هضم کننده است. این معرف از ترکیب اسید نیتریک غلیظ و اسید هیدروکلریک غلیظ با نسبت حجمی ۱ به ۳ (HNO₃: HCl) (1:3) به دست می‌آید، به این معنی که ۱ حجم از اسید نیتریک با ۳ حجم اسید هیدروکلریک مخلوط می‌شود.

در نهایت پس از آنالیز خاک، به منظور مشاهده روند تغییرات در نتایج با استفاده از نرم افزار (Excel 2003) نتایج به روی نمودار برده شد و تفاوت‌های موجود بین آن‌ها مشخص گردید.

۳-۶- ضریب غنی شدگی (Enrichment Factor)

از این ضریب می‌توان برای ارزیابی غنی شدگی فلزی یک محیط توسط محیطی دیگر از جمله غنی شدگی خاک توسط سنگ بستر استفاده نمود، به علاوه محاسبه ضریب غنی شدگی روش مناسبی جهت تعیین منشأ طبیعی و انسان‌زاد آلودگی می‌باشد (Adamo et al., 2005). این ضریب از رابطه زیر محاسبه می‌شود (Loska et al., 1995):

$$EF = \frac{\left[\frac{C_{1Me^{+n}}}{C_{1n}} \right]}{\left[\frac{C_{2Me^{+n}}}{C_{2n}} \right]} \quad (\text{رابطه ۳-۱})$$

در این رابطه، (EF)، ضریب غنی شدگی، ($C_{1Me^{+n}}$)، غلظت فلز در محیط مورد بررسی (خاک)، (C_{1n})، غلظت فلز مبنا (Al) در محیط مورد بررسی (خاک)، ($C_{2Me^{+n}}$)، غلظت همان فلز در یک محیط مبنا (پوسته زمین)، و (C_{2n})، غلظت فلز مبنا (Al) در محیط مبنا (پوسته زمین) است. میانگین Al در پوسته زمین برابر با ۸۲۰۰۰ ppm در نظر گرفته می‌شود (Bowen, 1979).

عنصر مبنا عنصری است که تغییرات اندکی در محیط داشته و غلظت آن در محیط متأثر از فعالیت‌های انسان‌زاد نباشد (Zoller et al., 1974). آلومینیم، آهن، منگنز، لیتیم، تیتانیوم و اسکاندیوم عناصری هستند که غالباً به عنوان عنصر مبنا در نظر گرفته می‌شوند. به عنوان مثال دراگوویچ (Dragovic et al., 2008)، بر اساس فرمول پیشنهادی زولر (Zoller et al., 1974)، آهن را به عنوان عنصر مبنا در نظر گرفته است، در حالی که تیجانی (Tigani et al., 2006) و نائل (Nael et al., 2009) تیتانیوم، و شاکری و همکاران (Shakery et al., 2010)، اسکاندیوم را به عنوان عنصر مبنا در

نظر گرفته‌اند. آلومینیم، آهن، اسکاندیوم و لیتیم شاخص مناسبی برای حضور مواد زمین‌زاد می‌باشند. بنابراین، با توجه به شرایط مذکور، در این تحقیق فلز Al به عنوان فلز مبنا در نظر گرفته شد. معمولاً پوسته زمین را به عنوان محیط مبنا در نظر می‌گیرند. جدای از این مطلب، برخی برای محاسبه شاخص این ضریب از نسبت غلظت فلز مورد نظر در محیط مورد بررسی به غلظت متوسط همان فلز در یک محیط مبنا (غالباً شیل) استفاده می‌کنند (دلپجانی و همکاران، ۱۳۸۸؛ Subramanian et al., 1998).

بر اساس این فاکتور، می‌توان شدت غنی‌شدگی فلز مورد نظر را در ۶ دسته (جدول ۳-۱) جای داد (Chen et al., 2007). مقادیر $1 < EF < 10$ ، نشانگر آلودگی طبیعی و $EF > 10$ ، حاکی از تاثیر فعالیتهای انسانی در تجمع فلزات مورد نظر در خاک و رسوب می‌باشد (Rey et al., 2009).

جدول (۳-۱) بررسی شدت غنی‌شدگی

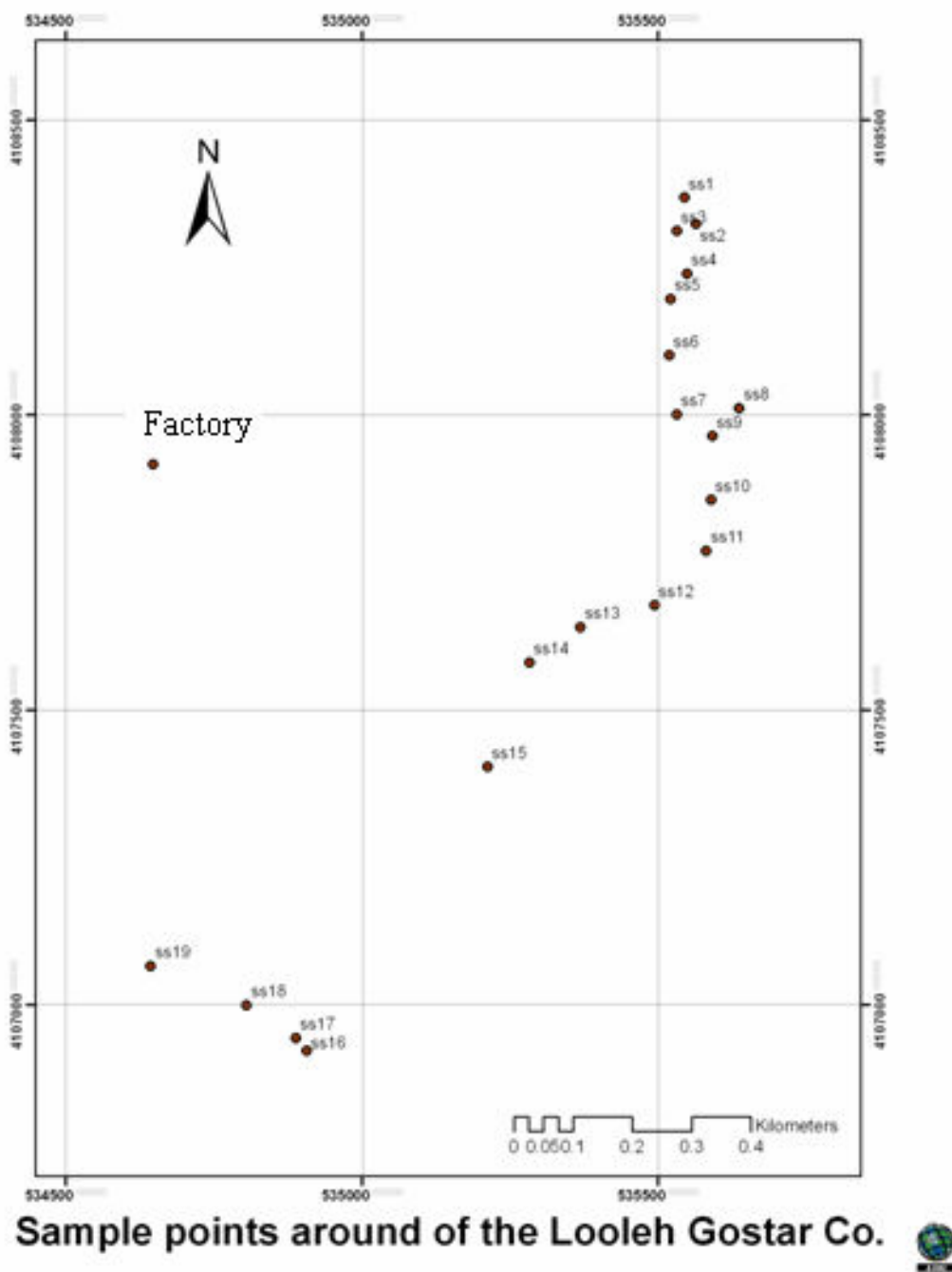
ضریب غنی‌شدگی (EF)	شدت غنی‌شدگی
$1 >$	بدون غنی‌شدگی
۱-۳	غنی‌شدگی اندک
۳-۵	غنی‌شدگی متوسط
۵-۱۰	غنی‌شدگی نسبتاً شدید
۱۰-۲۵	غنی‌شدگی شدید
۲۵-۵۰	غنی‌شدگی خیلی شدید
$50 <$	غنی‌شدگی بینهایت شدید

۳-۷- نمایش نقاط نمونه‌برداری شده

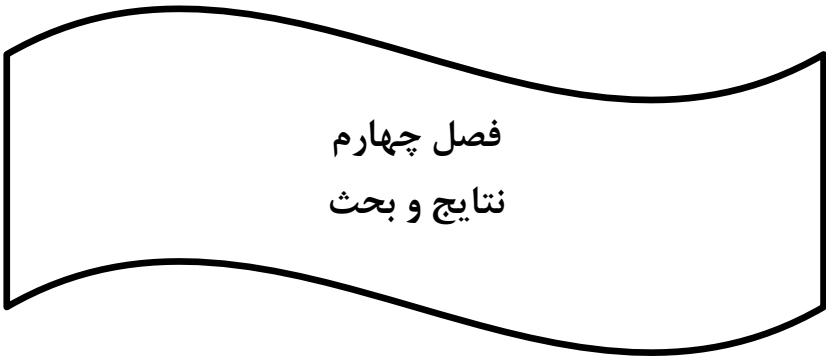
به منظور آشکار شدن نحوه توزیع عناصر و پراکنش پارامترهای تعیین شده در منطقه مورد مطالعه، با استفاده از دستگاه GPS مختصات نقاط نمونه‌برداری ثبت و ترسیم شد (شکل ۳-۱۱).

۳-۸- رسم نقشه‌های غلظت فلزات سنگین با استفاده از روشهای زمین‌آمار

نقشه توزیع فضائی فلزات سنگین توسط روش درون‌یابی کریجینگ از ۲۰ نقطه نمونه‌برداری شده با استفاده از نرم‌افزار $GS^{+5.1}$ تهیه شد.



شکل (۳-۳) مختصات نقاط نمونه برداری اطراف کارخانه لوله گستر اسفراین (علامت به کار رفته ● خاک، محور افقی طول جغرافیایی و محور عمودی عرض جغرافیایی را نشان می دهد).



فصل چهارم
نتایج و بحث

۴-۱- کلیات

در این فصل، به بررسی پارامترهای فیزیکی و شیمیایی اندازه‌گیری شده خاک، بررسی وضعیت برخی عناصر غذایی، بررسی غلظت فلزات سنگین و وضعیت آلودگی حاصل از این فلزات پرداخته می‌شود. برای روشن نمودن سطوح آلودگی از مقایسه غلظت‌های عناصر با استانداردهای مختلف و نیز از ضریب غنی‌شدگی استفاده شده است.

۴-۲- پارامترهای فیزیکی و شیمیایی نمونه‌های خاک

نتایج حاصل از برخی آنالیزهای شیمیایی و فیزیکی نمونه‌های خاک اطراف کارخانه با تفکیک عمق اول (۰-۱۵Cm) و دوم (۱۵-۳۰Cm) به ترتیب در جدول ۴-۱ و ۴-۲ آورده شده است. مطابق جداول فوق بافت اغلب نمونه‌های برداشت شده از عمق اول خاک منطقه سیلتی‌لوم و لوم می‌باشد. همچنین بافت نمونه برداشت شده از داخل کارخانه شنی‌لومی می‌باشد.

خاک منطقه مورد مطالعه از نقطه نظر میزان هدایت الکتریکی عمدتاً جزء اراضی با خاکهای غیر شور $EC < 2ds/m$ می‌باشد و مناطق اندکی نیز دارای شوری کم $EC = 2-4ds/m$ می‌باشند که در چنین مناطقی شاهد کاهش در مقدار محصول خواهیم بود. آنچه که در میان داده‌ها جالب توجه است شوری بالا در نقاط ۱ و ۱۷ و ۱۹ می‌باشد. حال با توجه به عدم تخلیه پساب یا هر گونه ضایعات توسط کارخانه در اراضی مورد مطالعه می‌توان گفت شوری در مناطق فوق (۱۷ و ۱۹) به دلیل تجمع املاح در نتیجه جریان آب ایجاد شده بعد از بارندگی و حرکت به سمت نقاط پائین دست کارخانه و سپس تبخیر آب حاصل از بارندگی می‌باشد. در مورد نقطه ۱ نیز با توجه به مجاورت این بخش با رودخانه می‌توان امکان تجمع املاح را در نتیجه فرایند موئینگی آب به همراه املاح موجود در آن در طی زمان و تبخیر آب به دلیل شدت تابش آفتاب محرز دانست. مشکل شوری به خاطر زیاد بودن تبخیر از سطح خاک، بارندگی کم، پستی و بلندی زمینها، آبیاری با آب دارای کیفیت نامناسب و سنگهای مادری است (برزگر، ۱۳۸۷).

با توجه با تقسیم بندی خاکها بر پایه اسیدیته آنها به طور کلی خاک منطقه مورد مطالعه دارای pH قلیایی ضعیف (کلاس واکنش ۷ تا ۸) و pH قلیایی (کلاس واکنش ۸ تا ۹) می باشد. با آگاهی از وضعیت بارندگی و پوشش گیاهی در اسفراین و همچنین عدم تخلیه ضایعات صنعتی در اطراف کارخانه میزان مواد آلی خاک در وضعیت قابل قبولی است. همچنین اختلاف قابل توجهی در ارتباط با درصد آهک نمونه های خاک در اعماق اول و دوم مشاهده نمی شود.

جدول (۴-۱) برخی پارامترهای فیزیکی و شیمیایی خاک اطراف کارخانه در عمق اول (۰-۱۵ Cm)

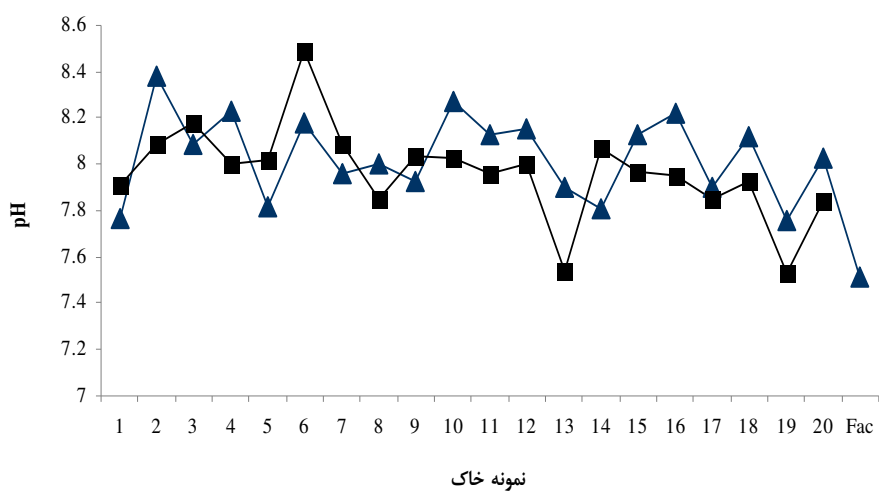
نمونه	درصد			بافت	EC (ds/m)	pH	O.M (%)	آهک (%)
	رس	سیلت	شن					
S1	۳۱	۵۵	۱۴	SiL	۲۸/۶	۷/۷۷	۰/۹۴	۴۰/۲۵
S2	۲۰	۶۹	۱۱	SiL	۲/۵	۸/۳۸	۰/۹۷	۳۴/۲۵
S3	۳۳	۵۵	۱۲	SiL	۱/۲۳	۸/۰۹	۰/۷۱	۳۵/۷۵
S4	۳۴	۵۴	۱۲	SiL	۲/۴۵	۸/۲۳	۰/۶۷	۳۶/۷۵
S5	۳۰	۵۶	۱۴	SiL	۱/۵۴	۷/۸۲	۰/۹۷	۳۵/۷۵
S6	۴۳	۴۶	۱۱	L	۱/۴۵	۸/۱۸	۰/۹۱	۳۷/۲۵
S7	۴۵	۴۳	۱۲	L	۳/۹۳	۷/۹۶	۰/۹۴	۳۶/۷۵
S8	۲۸	۶۰	۱۲	SiL	۲/۴۳	۸/۰۰	۰/۸۴	۳۵/۰۰
S9	۳۸	۴۶	۱۶	L	۱/۷۱	۷/۹۳	۰/۷۴	۳۸/۰۰
S10	۳۰	۵۶	۱۳	SiL	۱/۸۶	۸/۲۷	۰/۸۷	۳۵/۲۵
S11	۳۹	۵۰	۱۱	SiL	۲/۰۷	۸/۱۳	۰/۸۴	۳۶/۷۵
S12	۳۵	۵۴	۱۱	SiL	۱/۶۷	۸/۱۵	۰/۸۴	۳۶/۲۵
S13	۴۴	۴۵	۱۱	L	۱/۷۶	۷/۹	۰/۹۷	۳۷/۰۰
S14	۴۰	۴۸	۱۲	L	۱/۱۴	۷/۸۱	۰/۹۴	۳۱/۵
S15	۴۸	۴۰	۱۲	L	۱/۷۹	۸/۱۳	۰/۹۷	۳۱/۷۵
S16	۳۰	۵۴	۱۶	SiL	۱/۳۹	۸/۲۲	۰/۵۷	۳۶/۷۵
S17	۴۸	۳۶	۱۶	L	۱۳/۸۸	۷/۹	۰/۷۷	۳۵/۷۵
S18	۴۸	۴۱	۱۱	L	۱/۹۹	۸/۱۲	۰/۹۷	۳۰/۵
S19	۲۶	۶۴	۱۰	SiL	۸/۷۲	۷/۷۶	۰/۵۷	۳۷/۰۰
S20	۸	۴۴	۴۸	SiC	۱/۲۸	۸/۰۳	۰/۶۴	۲۶/۷۵
In-Factory	۶۶	۲۰	۱۴	SC	۰/۸۶	۷/۵۱	۰/۳۷	۴۴/۲۵

جدول (۲-۴) برخی پارامترهای فیزیکی و شیمیایی خاک اطراف کارخانه در عمق دوم (۳۰-۱۵ Cm)

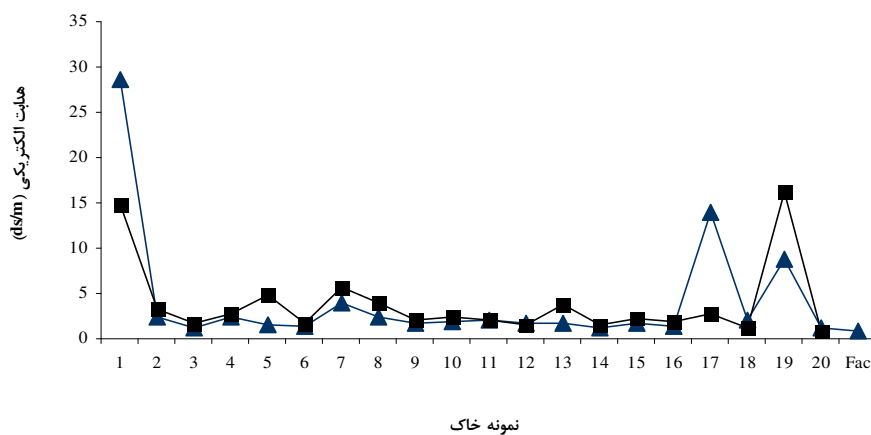
نمونه	درصد			بافت	EC (ds/m)	pH	O.M (%)	آهک (%)
	شن	سیلت	رس					
S1	۳۴	۵۱	۱۵	L	۱۴/۸۸	۷/۹۱	۰/۸۴	۳۸/۲۵
S2	۲۸	۵۹	۱۳	SiL	۳/۲۶	۸/۰۹	۰/۷۴	۳۱/۲۵
S3	۳۴	۵۱	۱۵	SiL	۱/۷۷	۸/۱۸	۰/۶۰	۳۲/۲۵
S4	۳۵	۵۲	۱۳	SiL	۲/۷۱	۸	۰/۵۰	۳۲/۵
S5	۲۸	۵۷	۱۵	SiL	۴/۹۱	۸/۰۲	۰/۶۰	۳۲/۲۵
S6	۴۴	۴۳	۱۳	L	۱/۶۵	۸/۴۹	۰/۸۴	۳۴/۲۵
S7	۴۳	۴۳	۱۴	L	۵/۶۶	۸/۰۹	۰/۸۷	۳۱/۷۵
S8	۲۶	۶۱	۱۳	SiL	۳/۸۸	۷/۸۵	۰/۸۱	۳۱/۷۵
S9	۴۰	۴۱	۱۹	L	۲/۰۵	۸/۰۴	۰/۷۰	۳۳
S10	۳۲	۵۷	۱۲	SiL	۲/۳۴	۸/۰۳	۰/۷۷	۳۱/۵
S11	۴۰	۴۶	۱۴	L	۲/۰۵	۷/۹۶	۰/۶۰	۳۲/۷۵
S12	۳۸	۴۹	۱۳	L	۱/۵	۸	۰/۶۷	۳۳
S13	۴۶	۴۲	۱۲	L	۳/۸۲	۷/۵۴	۰/۴۷	۲۶/۷۵
S14	۳۸	۴۹	۱۳	L	۱/۵۶	۸/۰۷	۰/۸۴	۳۲/۲۵
S15	۴۴	۴۵	۱۱	L	۲/۳	۷/۹۷	۰/۸۴	۳۲
S16	۴۰	۴۳	۱۷	L	۱/۸۵	۷/۹۵	۰/۴۷	۳۸/۲۵
S17	۵۶	۳۳	۱۱	SL	۲/۶۹	۷/۸۵	۰/۵۰	۳۸/۲۵
S18	۴۶	۴۴	۱۰	L	۱/۱۶	۷/۹۳	۰/۸۷	۳۳
S19	۲۲	۵۵	۲۳	SiL	۱۶/۱۶	۷/۵۳	۰/۴۰	۳۵
S20	۶۱	۲۶	۱۳	SL	۰/۹۲	۷/۸۴	۰/۴۷	۳۷/۲۵

درک نتایج فوق با ترسیم نمودارهای مربوط به هر یک از پارامترها در اعماق مختلف خاک که در

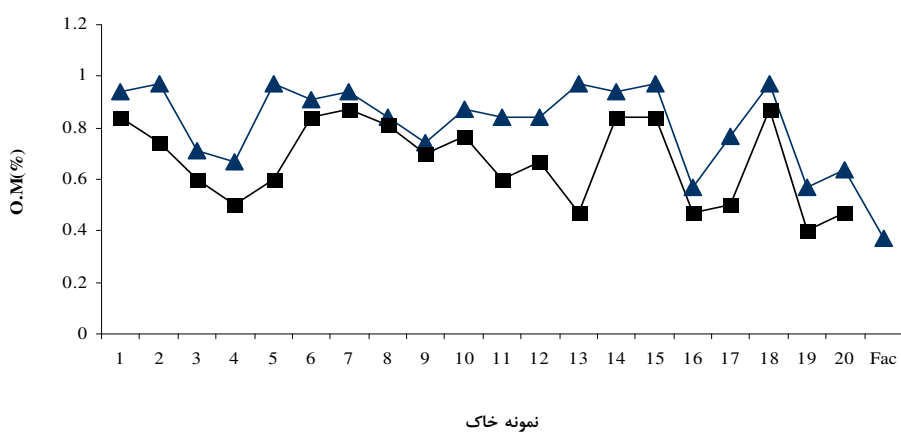
شکل ۴-۱ آورده شده است ملموس تر خواهد بود.



الف-مقدار pH در عمق اول و عمق دوم ■ نمونه‌های خاک ▲

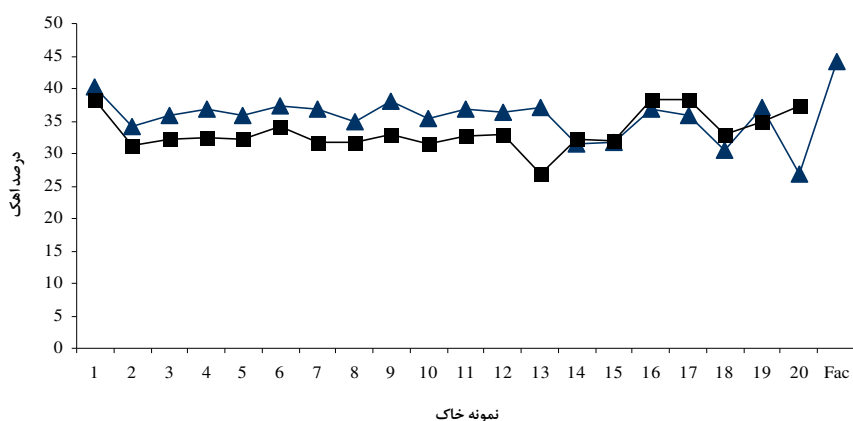


ب-مقدار هدایت الکتریکی در عمق اول و عمق دوم ■ نمونه‌های خاک ▲



ج-مقدار مواد آلی در عمق اول و عمق دوم ■ نمونه‌های خاک ▲

شکل (۱-۴) منحنی های تغییرات برخی پارامترهای نمونه های خاک اطراف کارخانه لوله گستر



د- مقدار آهک در در عمق اول ▲ و عمق دوم ■ نمونه‌های خاک

ادامه شکل (۱-۴) منحنی‌های تغییرات برخی پارامترهای نمونه‌های خاک اطراف کارخانه لوله‌گستر

۳-۴- بررسی وضعیت برخی عناصر غذایی

مطابق جداول ۳-۴ و ۴-۴، میزان پتاسیم قابل جذب در بیش از ۸۰٪ نقاط نمونه برداری شده بیش از ۲۰۰ mg/kg است. در خاکهای نواحی مرطوب مجموع پتاسیم محلول و تبادل کمیتر از ۲۰۰ mg/kg است در صورتی که در نواحی خشک این رقم ممکن است چندین برابر شود. در ایران در نواحی خشک که قسمت عمده کشور را تشکیل می‌دهد میزان پتاسیم خاک کافی یا زیاد است و بجز بعضی خاکهای شنی و یا خاکهای رسی که با کشت و کار چندین ساله پتاسیم خود را از دست داده‌اند، نیازی به مصرف کودهای پتاسی مشاهده نمی‌شود (سالاردینی، ۱۳۸۲).

محدوده فسفر (mg/kg) در دسترس در عمق اول و دوم به ترتیب ۴۷/۱۷۳-۱/۵۶۴ و ۳۵/۱۶۱-۰/۲۳۳ می‌باشد. در هر دو عمق شاهد بیشترین میزان فسفر در نقطه ۱ هستیم که این می‌تواند بیانگر این مطلب باشد که کشاورز، نقطه ۱ به عنوان نقطه انباشت کود در نظر گرفته است. همچنین مقدار فسفر در اعماق مختلف خاک نیز یکسان نمی‌باشد. در نتیجه افزایش کودهای فسفوری به خاکهای زراعی مقدار فسفر افقهای سطحی بیش از افقهای عمقی است (سالاردینی، ۱۳۸۲).

مقدار کلسیم محلول (meq/lit) در عمق اول و دوم به ترتیب معادل ۱۵۸/۴۱۵-۱/۶۱۱ و ۸۲/۱۶۱-۴/۸۳۳ می‌باشد. و مقدار منیزیم محلول (meq/lit) نیز در عمق اول و دوم به ترتیب معادل

۱۳/۰۸۰-۱/۰۷۴ و ۲۱۹/۳۰-۱/۰۷۴ می‌باشد. با توجه به داده‌ها، شاهد تغییرات زیاد در عمق اول و تغییرات کم در عمق دوم در میزان کلسیم و منیزیم هستیم. مقدار کلسیم و منیزیم در خاکها تابع اقلیم، سنگ مادر و بافت خاک است. در خاکهای نواحی خشک محلول خاک تقریباً از املاح کلسیم، بیکربنات، سولفات، کلرور و گاه نترات اشباع شده است (سالاردینی، ۱۳۸۲).

حدود کلر محلول (meq/lit) در عمق اول و دوم به ترتیب معادل ۲۷۸-۷ و ۱۴۹-۸ می‌باشد.

جدول (۳-۴) مقادیر برخی عناصر غذایی در عمق اول (۱۵-۰ Cm) خاک نمونه برداری شده

عنصر غذایی	پتاسیم (قابل دسترس) (mg/kg)	فسفر (قابل دسترس) (mg/kg)	کلسیم (محلول) (meq/lit)	منیزیم (محلول) (meq/lit)	کلر (محلول) (meq/lit)
نمونه ها					
S1	۱۵۶۲/۲۱۰	۴۷/۱۷۳	۱۵۸/۴۱۵	۳۳/۲۹۴	۲۷۸
S2	۳۰۵/۴۰۵	۹/۲۳۵	۹/۱۲۹	۶/۹۸۱	۲۲
S3	۳۱۱/۳۹۲	۴/۸۰۷	۵/۹۰۷	۲/۱۴۸	۱۲
S4	۲۴۲/۵۴۲	۴/۸۵۴	۸/۵۹۲	۹/۱۲۹	۱۸
S5	۲۴۲/۵۴۲	۸/۳۰۸	۴/۲۹۶	۶/۹۸۱	۳۰
S6	۲۷۶/۱۴۸	۲/۰۸۲	۴/۲۹۶	۴/۸۳۳	۱۵
S7	۲۸۱/۹۰۹	۴/۵۲۶	۲۶/۳۱۳	۲/۶۸۵	۳۶
S8	۴۲۶/۹۵۳	۵/۶۹۲	۵/۹۰۷	۱۲/۸۸۸	۲۶
S9	۳۲۹/۶۲۹	۴/۹۰۲	۶/۹۸۱	۵/۹۰۷	۱۵
S10	۳۰۵/۴۰۵	۵/۹۵۰	۸/۰۵۵	۹/۶۶۶	۱۸
S11	۲۲۱/۰۴۸	۳/۴۳۵	۹/۱۲۹	۶/۴۴۴	۱۶
S12	۲۲۶/۳۵۴	۵/۰۴۶	۸/۵۹۲	۳/۲۲۲	۱۷
S13	۲۳۱/۷۰۴	۵/۱۹۲	۶/۴۴۴	۶/۴۴۴	۱۴
S14	۲۸۷/۷۱۵	۱/۸۴۸	۱/۶۱۱	۵/۹۰۷	۱۹
S15	۲۷۶/۱۴۹	۴/۹۵۰	۷/۵۱۸	۴/۸۳۳	۱۹
S16	۱۷۰/۴۹۸	۱/۵۶۴	۵/۳۷۰	۳/۷۵۹	۱۲
S17	۳۲۳/۵۰۴	۱/۸۸۱	۳۲/۲۲۰	۸۰/۰۱۳	۱۰۹
S18	۴۸۳/۰۴۴	۳/۴۳۵	۸/۰۵۵	۱/۰۷۴	۲۵
S19	۱۲۸/۸۹۴	۳/۶۰۱	۳۰/۰۷۲	۹/۱۲۹	۸۶
S20	۳۵۹/۶۶۰	۴/۹۵۰	۴/۸۳۳	۲/۱۴۸	۲۰
Factory	۱۴۶/۹۳۰	۲/۱۱۵	۷/۵۱۸	۲/۶۸۵	۷

جدول (۴-۴) مقادیر برخی عناصر غذایی در عمق دوم (۱۵-۳۰ Cm) خاک نمونه برداری شده

عنصر غذایی	پتاسیم (قابل دسترس) (mg/kg)	فسفر (قابل دسترس) (mg/kg)	کلسیم (محلول) (meq/lit)	منیزیم (محلول) (meq/lit)	کلر (محلول) (meq/lit)
نمونه ها					
S1	۱۱۵۸/۴۴۷	۳۵/۱۶۱	۸۲/۱۶۱	۳۲/۲۱۹	۷۲
S2	۳۲۳/۵۰۴	۴/۱۶۳	۱۳/۴۲۵	۶/۹۸۱	۲۶
S3	۳۱۷/۴۲۶	۳/۱۹۱	۸/۰۵۵	۳/۷۵۹	۸
S4	۲۴۲/۵۴۲	۴/۰۳۰	۱۰/۷۴۰	۸/۵۹۲	۱۵
S5	۲۵۳/۵۶۳	۴/۵۲۶	۳۰/۰۷۲	۱۰/۲۰۳	۱۸
S6	۳۹۹/۹۹۸	۱/۱۵۲	۵/۹۰۷	۲۷/۳۸۷	۱۳
S7	۲۲۱/۰۴۸	۴/۰۷۵	۳۵/۹۷۹	۱۱/۲۷۷	۱۴
S8	۳۶۰/۹۳۲	۳/۲۷۲	۱۸/۲۵۸	۱۰/۷۴۰	۱۶
S9	۲۹۳/۵۶۶	۴/۱۶۳	۸/۵۹۲	۱۰/۲۰۳	۱۲
S10	۳۱۱/۳۹۲	۳/۸۵۶	۱۱/۲۷۷	۶/۴۴۴	۱۶
S11	۲۲۱/۰۴۸	۳/۳۱۲	۱۴/۴۹۹	۱/۰۷۴	۱۳
S12	۲۲۶/۳۵۴	۳/۳۴۳	۹/۱۲۹	۸/۵۹۲	۱۶
S13	۲۱۵/۷۸۹	۳/۷۲۸	۲۶/۸۵۰	۶/۹۸۱	۸
S14	۳۱۱/۳۹۳	۲/۱۸۰	۴/۸۳۳	۵/۹۰۷	۲۵
S15	۲۸۷/۷۱۵	۲/۳۹۵	۸/۰۵۵	۷/۵۱۸	۱۳
S16	۱۸۰/۲۴۵	۰/۲۳۳	۹/۶۶۶	۳/۷۵۹	۱۶
S17	۱۵۶/۲۲۱	۱/۲۳۷	۹/۱۲۹	۹/۶۶۶	۲۹
S18	۴۲۰/۱۴۶	۲/۵۴۰	۹/۶۶۶	۶/۴۴۴	۱۳
S19	۱۲۰/۱۴۹	۱/۷۵۲	۴۴/۰۳۴	۱۷/۷۲۱	۱۴۹
S20	۷۵/۳۰۵	۱/۵۰۲	۵/۹۰۷	۲/۱۴۸	۱۳

۴-۴- بررسی غلظت عناصر غذایی کم مصرف

خاک به عنوان منبع مهم از عناصر کمیاب از لحاظ ریزمغذیها و آلاینده‌ها برای گیاهان است. علی‌رغم اهمیت روز افزون عناصر کم مصرف در تولیدات کشاورزی کشورهای پیشرفته، متأسفانه در ایران به نقش این عناصر توجه کافی نشده است به طوری که مصرف کودهای حاوی این عناصر در کشور بسیار ناچیز است، این در حالی است که خاکهای آهکی، مانند اکثریت خاکهای ایران، در مقایسه با خاکهای اسیدی از کمبود این عناصر رنج می‌برد. در سالهای اخیر در ایران نیز توجه متخصصین امر کشاورزی به این امر معطوف شده است.

۴-۴-۱- مولیبدن (Mo)

مقدار مولیبدن در خاک به طور متوسط $0.2-5 \text{ mg/kg}$ است (سالاردینی، ۱۳۸۲). مطابق جدول ۴-۵ مشاهده می‌شود میزان مولیبدن (mg/kg) در عمق اول $0.3-1.1$ و در عمق دوم $0.4-1.3$ تغییر می‌کند. مولیبدن که در پوسته زمین و خاکها به مقدار بسیار اندک وجود دارد به مقدار بسیار کمی نیز مورد نیاز گیاه است. مشاهده کمبود مولیبدن نه تنها در ایران عادی نیست بلکه در کشورهای دیگر دنیا نیز بندرت مشاهده شده است (سالاردینی، ۱۳۸۲).

۴-۴-۲- مس (Cu)

نتایج حاصل از آنالیز نمونه‌ها در جدول ۴-۵ آورده شده است. مطابق این جدول محدوده غلظت مس (mg/kg) در عمق اول $17/3-31/2$ با میانگین $20/4$ و در عمق دوم $15/7-23/8$ با میانگین $20/1$ می‌باشد. مقدار مس در خاکها متغیر بوده و به طور متوسط $10-80 \text{ ppm}$ است (سالاردینی، ۱۳۸۲). در حالی که غلظت بالای $25/8 \text{ ppm}$ غیر مجاز است (Ahmad et al., 2005). در تمام نقاط نمونه‌گیری شده در عمق اول به استثناء نمونه ۲۰ پائین‌تر از حداکثر غلظت مجاز می‌باشد. از آنجائیکه نمونه ۲۰ ریزترین بافت خاک یعنی بافت رس سیلتی را دارا می‌باشد لذا انتظار می‌رود که مس کل آن بیشتر باشد. در هیچ یک از نقاط نمونه‌برداری شده از عمق دوم غلظت بالاتر از غلظت مجاز مشاهده نشد. مقادیر مس با بافت خاک ارتباط نزدیکی دارد و معمولاً در خاکهای شنی سبک کمترین و در خاکهای لومی بیشترین مقدار است. همچنین مس در سطح خاکها تجمع می‌یابد و عملیات کشاورزی نیز در تغییرات غلظت مس در خاکهای زراعی منطقه بسیار مؤثر است. منابع عمده از قبیل کودهای شیمیائی کشاورزی، لجن فاضلاب، کودهای حیوانی، مواد شیمیائی کشاورزی از قبیل آفت‌کشها، پسماندهای تولید شده توسط صنایع و کیفیت آب آبیاری در افزایش میزان مس در خاکهای کشاورزی سهمیم هستند (Kabata-Pendias and Mukherjee, 2007).

کارگاههای ریخته‌گری یکی از منابع تولیدکننده و انتشار مس در مناطق اطراف خود می‌باشند. صنعت ریخته‌گری اغلب آلاینده‌ها را در هوا متصاعد می‌کند و سپس آلاینده‌ها در نتیجه انتقال و

جابجایی در جهت باد حرکت کرده و نهایتاً طی ته‌نشست اتمسفری روی خاک قرار می‌گیرند. لذا کارخانه ریخته‌گری مجاور کارخانه لوله‌گستر ممکن است در بالا بردن میزان مس خاکهای منطقه یک عامل مؤثر باشد. همچنانکه برخی دانشمندان، ذوبکاری کانیهای آهن و غیرآهن، تولید حرارت و الکتریسیته از طریق احتراق سوخته‌های فسیلی، کارگاههای ریخته‌گری، عملیات کوره برای تولید سیمان، استفاده از کودهای شیمیائی کشاورزی و لجن فاضلاب در اراضی را موجب انتشار مس در اتمسفر اعلام داشتند (Pacyna and Pacyna, 2001).

تولید لوله‌های مغزی^۱ و جداری^۲ و همچنین اتصالات لوله‌ها^۳ را می‌توان از جمله اهداف مؤثر در زمینه ایجاد و گسترش کارخانه لوله‌گستر برشمرد. از جمله آلیاژهای به‌کار رفته در این لوله‌ها آلیاژهای مس- روی می‌باشد (فرامرزی و ولی نژاد، ۱۳۷۸). بنابراین فعالیت کارخانه لوله‌گستر و انباشت روغنهای مصرفی کارخانه در مخزن خاکی واقع در ضلع جنوبی کارخانه در افزایش میزان آلاینده‌های خاکهای مجاور مؤثر بوده است.

۴-۴-۳- روی (Zn)

میزان روی در خاکهای اراضی مجاور کارخانه لوله‌گستر در جدول ۴-۵ آورده شده است. محدوده غلظت روی (mg/kg) در عمق اول ۶۳-۱۰۷ با میانگین ۷۵/۸ و در عمق دوم ۶۱-۱۰۲ با میانگین ۷۳/۱ می‌باشد. همچنان که مشاهده می‌شود در اکثر نقاط نمونه‌برداری شده غلظت کل روی در عمق اول بیش از عمق دوم است، همچنین غلظتهای بالاتر روی در نقاط واقع در ضلع جنوبی کارخانه لوله‌گستر به دست آمده است. در خاکهای کشاورزی ژاپن مقدار ۵۹-۹۹ mg/kg روی گزارش شد (Takeda et al., 2004). میزان روی در خاکهای کشاورزی سوئد ۶-۱۵۲ mg/kg با میانگین ۶۵ mg/kg گزارش شد (Eriksson, 2001). حداکثر میزان مجاز روی در خاکهای کشاورزی ۱۳۰ mg/kg می‌باشد (Cairneq, 1987).

¹ Tubing
² Casing
³ Couple

علی رغم تحرک بسیار بالای روی در خاکها، وجود ذرات رس و مواد آلی در شرایط pH قلیایی باعث نگهداری شدید روی می‌شود (Shtangeeva et al., 2005). علاوه بر این، عدم کشت و کار در اراضی واقع در ضلع جنوبی کارخانه از جابجایی عمودی روی در طی عملیات کشاورزی جلوگیری می‌کند. بنابراین شاهد غلظت بالاتری از روی در ضلع جنوبی خواهیم بود.

میزان زمینه روی در اغلب خاکهای قلیایی از 20 mg/kg تجاوز نمی‌کند (سالاردینی، ۱۳۸۲)، این در حالی است که خاکهای آهکی و خاکهای آلی دارای بیشترین میزان زمینه روی هستند. با این حال، تأثیر عملیات کشاورزی در افزایش دادن میزان روی خاکهای سطحی شناخته شده است. بعضی کودهای شیمیایی و به ویژه کود سوپرفسفات می‌تواند به طور عمده‌ای در افزایش سطوح روی در خاکها مؤثر باشد (Kabata-Pendias and Mukherjee, 2007). لذا در خاکهای منطقه نمونه‌برداری شده با pH قلیایی و درصد آهک بالا و انجام عملیات کشاورزی انتظار غلظت زمینه بیش از 20 mg/kg وجود دارد.

از آنجائیکه در صنایع به منظور جلوگیری از زنگ‌زدگی لوله‌ها، روی برای آبکاری استفاده می‌شود (Ross, 1994) و کارخانه لوله‌گستر نیز به دلیل تولید انواع لوله‌های مورد استفاده در صنایع پتروشیمی و نفت و ... از این قاعده مستثنی نیست، لذا می‌توان پی برد که غلظت بیش از انتظار روی در خاک قلیایی اطراف کارخانه با فعالیت کارخانه بی ارتباط نیست. در سالهای اخیر غلظت روی در برخی از خاکها به طور معنی‌داری افزایش یافته است، در کشورهای صنعتی در پی فعالیتهای بشری، سطوح روی در خاکها صدها و هزاران میلی‌گرم در کیلوگرم گزارش شده است (Alloway, 1990). کارخانه ریخته‌گری در طی فعالیت عمدتاً آلاینده‌هایش را به صورت بخار از درون دودکشها متصاعد می‌کند. دمای احتراق، پارامترهای فرایند، ترکیب مواد اولیه و تکنولوژی کنترل انتشارات بر حجم روی در اتمسفر تأثیر می‌گذارند (Kabata-Pendias and Mukherjee, 2007). حرکت آلاینده در نتیجه وزش باد و در نهایت ته‌نشست آنها روی خاک در افزایش غلظت آن تأثیر بسزایی دارد. بنابراین ته‌نشست اتمسفری نیز در غلظت بیش از انتظار روی در منطقه مؤثر است.

جدول (۴-۵) غلظت برخی عناصر غذایی کم مصرف در نمونه های خاک اطراف کارخانه

عنصر	Mo		Cu		Zn	
	mg/kg		mg/kg		mg/kg	
واحد	عمق اول	عمق دوم	عمق اول	عمق دوم	عمق اول	عمق دوم
S1	۱/۱	۱/۳	۲۰/۶	۲۲/۵	۶۴	۶۱
S2	۰/۵	۰/۵	۲۰/۱	۱۹/۴	۷۰	۷۰
S3	۰/۵	۰/۴	۲۰/۵	۱۹/۷	۷۳	۷۵
S4	۰/۳	۰/۴	۱۸/۶	۱۸/۷	۷۰	۷۱
S5	۰/۴	۰/۵	۱۹/۹	۲۲/۷	۷۲	۶۹
S6	۰/۴	۰/۵	۱۹/۲	۱۹/۱	۷۴	۶۸
S7	۰/۵	۰/۸	۲۱/۱	۲۰/۹	۷۲	۶۸
S8	۰/۷	۰/۶	۲۲/۷	۲۱/۶	۷۸	۷۵
S9	۰/۴	۰/۷	۱۹/۹	۲۰/۴	۶۹	۷۲
S10	۰/۵	۰/۶	۲۱/۶	۲۱/۸	۷۱	۷۲
S11	۰/۴	۰/۵	۱۷/۳	۱۸/۰	۶۷	۶۲
S12	۰/۵	۰/۷	۱۹/۵	۲۳/۸	۷۰	۶۸
S13	۰/۵	۰/۴	۱۸/۵	۱۸/۲	۶۷	۷۰
S14	۰/۷	۰/۷	۲۰/۴	۲۱/۶	۷۲	۷۱
S15	۰/۵	۰/۷	۲۰/۹	۲۰/۸	۷۰	۷۱
S16	۰/۶	۰/۶	۱۹/۰	۱۶/۷	۱۰۳	۱۰۲
S17	۰/۶	۰/۵	۱۷/۷	۱۶/۵	۱۰۶	۱۰۱
S18	۱/۱	۰/۹	۲۲/۸	۲۳/۰	۷۶	۷۴
S19	۰/۵	۰/۷	۱۸/۶	۲۱/۰	۶۳	۷۱
S20	۰/۶	۰/۸	۳۱/۲	۱۵/۷	۱۰۷	۷۲
In- Factory	۰/۸		۱۸/۱		۷۸	

۴-۴-۴- منگنز (Mn)

میزان منگنز کل خاکها در جدول ۴-۵ آورده شده است. محدوده غلظت منگنز (mg/kg) در عمق اول ۴۶۷-۷۶۱ با میانگین ۵۷۱/۴ و در عمق دوم ۳۵۹-۶۰۹ با میانگین ۵۴۰/۵ می باشد. با توجه با اینکه حداکثر میزان منگنز مجاز در خاکها ۷۶۰ mg/kg می باشد (Ahmad et al., 2005)، مطابق جدول ۴-۵ شاهد غلظتهای پائین تر از این حد در ۹۵٪ نمونه ها بودیم و فقط نقطه ۲۰ غلظت بالاتر از حد مجاز را با اختلاف ۱ واحد نشان داد که با وجود خطای آزمایش قابل چشم پوشی است. از آنجا که یکی از فعالیتهای شرکت لوله گستر در کارگاه نورد انجام می گیرد لذا، ترکیبات مختلف منگنز وارد محلول روغنی مصرفی در این مرحله شده و با تخلیه به مخزن خاکی امکان نشت

آن به خاکهای اطراف و به ویژه خاکهای ضلع جنوبی کارخانه وجود دارد. محققان نشان داده‌اند که آلاینده‌های کمیاب از طریق کودها، آفت‌کشها، تمامی مواد مشتق شده از لجن ورودی به حوضچه‌ها انتشار می‌یابند (Kabata-Pendias and Pendias, 2001).

معمولاً منگنز در طبیعت به صورت جامد، ذرات ریز و غبار وجود دارد. اساساً منگنز در ذرات هوایی به عنوان اکسیدهای مختلف با دی‌اکسیدگوگرد و دی‌اکسیدنیتروژن واکنش داده و در آب باران حل می‌شود (Kabata-Pendias and Mukherjee, 2007). فعالیت کارخانه ریخته‌گری که بر مبنای ذوبکاری است منجر می‌شود که آلاینده‌ها به صورت غبار از درون دودکشها انتشار یابد.

۴-۴-۵- آهن (Fe)

محدوده معمولی آهن در خاکها بین ۰/۱ تا ۱۰٪ است و توزیع آن در پروفیل خاک متغیر بوده و توسط چندین پارامتر خاک کنترل می‌شود. با میزان جهانی آهن خاکها در حدود ۴/۵٪، آن به عنوان فلز کمیاب در سنگها و خاکها توصیف نمی‌شود (Kabata-Pendias and Mukherjee, 2007). مطابق جدول ۴-۵ شاهد محدوده غلظت آهن (mg/kg) در نمونه‌های خاک اطراف کارخانه لوله‌گستر در عمق اول ۱۷۷۰۰-۳۲۳۰۰ با میانگین ۲۴۳۰۰ و در عمق دوم ۲۶۷۰۰-۱۸۳۰۰ با میانگین ۲۳۵۰۰ هستیم. همچنین غلظت آهن فقط در نقطه ۲۰ بالاتر از حداکثر حد مجاز (۳۲۰۰۰ mg/kg) است (Ahmad et al., 2005). وجود اجزاء رسی بیش از ۶۶٪ در عمق اول این نقطه در جذب سطحی آهن نقش بسزایی دارد. چرا که به نظر می‌رسد بافت خاک به مقدار زیادی با غلظت آهن ارتباط دارد به طوری که میزان زیاد آهن در اجزاء دانه‌بندی ریز ($< 0.2\text{mm}$) دیده می‌شود. به عنوان مثال متوسط میزان آهن در لایه سطحی خاکهای شنی لهستان ۰/۵۷٪ و در خاکهای لومی سنگین به ۱/۲٪ گزارش شده است (Kabata-Pendias and Mukherjee, 2007). همچنین فعالیت کارخانه لوله‌گستر و ریخته‌گری به عنوان صنایع عمده متالورژی، ذوبکاری و تهیه آلیاژهای مختلف در افزایش میزان آهن کل خاکها تأثیر دارد. بیش از ۹۰٪ از آهن ریخته‌گری به دست آمده از کوره ذوبکاری، در فولاد و آلیاژهای دیگر استفاده می‌شود (Kabata-Pendias and Mukherjee, 2007).

۴-۴-۶- ب (B)

مقدار متوسط بُر (ppm) در خاکها در حدود ۳۰ است ولی گاهی مقدار آن تا ۲۰۰ هم می‌رسد که ممکن است موجب سمیت در بعضی از گیاهان بشود (سالاردینی، ۱۳۸۲). مطابق جدول ۴-۵ غلظت بر در منطقه نمونه‌برداری شده کمتر از متوسط میزان آن در خاک (۳۰ ppm) است. از آنجائیکه سالاردینی در سال ۱۳۸۲ برای اعلام کمبود، تعادل یا سمیت بُر به غلظت محلول بُر در خاک توجه کرده است بنابراین با توجه به داده‌های جمع آوری شده در این پژوهش در این باره نمی‌توان اظهار نظر کرد. پراکندگی جغرافیایی کمبود بر در ایران مشخص نیست بنابراین به نظر می‌رسد که اصولاً خاکهای ایران از لحاظ عرضه بُر ضعیف باشند.

ادامه جدول (۴-۵) غلظت برخی عناصرغذایی کم مصرف در نمونه های خاک اطراف کارخانه

عنصر	Mn		Fe		B	
	mg/kg		(/.)		mg/kg	
واحد	عمق اول	عمق دوم	عمق اول	عمق دوم	عمق اول	عمق دوم
نمونه						
S1	۴۸۰	۴۸۲	۱/۷۷	۱/۸۳	<۲۰	<۲۰
S2	۵۹۳	۵۵۹	۲/۴۵	۲/۴۴	<۲۰	<۲۰
S3	۵۷۱	۵۹۲	۲/۵۶	۲/۵۱	<۲۰	<۲۰
S4	۵۳۷	۵۴۲	۲/۳۸	۲/۳۷	<۲۰	<۲۰
S5	۵۵۸	۵۸۴	۲/۴۴	۲/۴۴	<۲۰	<۲۰
S6	۵۵۸	۵۶۰	۲/۵۴	۲/۵۰	<۲۰	<۲۰
S7	۵۴۹	۵۵۹	۲/۴۹	۲/۴۴	<۲۰	<۲۰
S8	۵۶۹	۵۷۳	۲/۳۶	۲/۳۴	<۲۰	<۲۰
S9	۵۴۸	۵۵۵	۲/۴۰	۲/۴۳	<۲۰	<۲۰
S10	۵۶۸	۵۴۸	۲/۴۷	۲/۴۳	<۲۰	<۲۰
S11	۵۱۳	۵۱۰	۲/۲۸	۲/۲۴	<۲۰	<۲۰
S12	۵۴۸	۵۴۱	۲/۳۵	۲/۳۹	<۲۰	<۲۰
S13	۵۳۸	۵۳۹	۲/۳۵	۲/۳۸	<۲۰	<۲۰
S14	۵۸۵	۶۰۹	۲/۵۴	۲/۵۸	<۲۰	<۲۰
S15	۵۷۵	۵۷۱	۲/۵۶	۲/۵۵	<۲۰	<۲۰
S16	۶۷۲	۵۵۹	۲/۲۹	۲/۱۰	<۲۰	<۲۰
S17	۵۵۸	۵۳۶	۲/۰۷	۲/۰۱	<۲۰	<۲۰
S18	۶۰۱	۶۰۱	۲/۷۴	۲/۶۷	<۲۰	<۲۰
S19	۴۶۷	۴۳۲	۲/۲۶	۲/۳۵	<۲۰	<۲۰
S20	۷۶۱	۳۵۹	۳/۲۳	۲/۱۷	<۲۰	<۲۰
In- Factory	۵۶۰		۲/۵۳		<۲۰	

۴-۵- عناصر غذایی پر مصرف

۴-۵-۱- کلسیم و منیزیم (Ca, Mg)

کلسیم و منیزیم از فراوان ترین عناصر پوسته زمین هستند. مقدار کلسیم موجود در خاک بسیار متغیر است، به طوری که این مقدار از کمتر از ۰/۱٪ در خاکهای اسیدی تا حدود ۲۰٪ در خاکهای آهکی تغییر می‌کند. مقدار منیزیم در سطوح کم تقریباً به اندازه کلسیم است ولی مقدار آن بندرت از ۵٪ تجاوز می‌کند. مقدار کلسیم و منیزیم در خاکها تابع اقلیم، سنگ مادر و بافت خاک است. خاکهای نواحی خشک با سنگ مادر محتوی مقدار زیاد کلسیم و منیزیم و بافت سنگین، حداکثر مقدار این عناصر را دارا می‌باشند. خاکهای نواحی خشک با وجود آنکه ممکن است دارای بافت سبک باشد ولی مقدار زیادی کلسیم در آن تجمع حاصل می‌کند و علت آن است که آبشویی در این خاکها صورت نمی‌گیرد. در خاکهای آهکی مقدار زیادی از کربنات کلسیم (معمولاً همراه کربنات منیزیم) با تمام خاک مخلوط شده و درصد این ترکیب گاهی تا بیش از ۴۰٪ وزن خاک می‌رسد (سالاردینی، ۱۳۸۲). طبق جدول ۴-۶ محدوده کلسیم (٪) در عمق اول ۸/۵۲-۱۵/۹۰ با میانگین ۱۱/۳۵ و در عمق دوم ۷/۴۰-۱۴/۰۶ با میانگین ۱۰/۸۵ می‌باشد. همچنین مطابق این جدول محدوده منیزیم (٪) در عمق اول ۱/۰۱-۱/۲۳ با میانگین ۱/۱۴ و در عمق دوم ۰/۸۶-۱/۱۷ با میانگین ۱/۱۲ می‌باشد.

۴-۵-۲- فسفر (P)

اگر چه میزان فسفر مورد نیاز گیاه در مقایسه با مقدار سایر عناصر اصلی کم است، با این حال این عنصر جزء عناصر پرنیاز محسوب می‌شود. مقدار فسفر کل در خاک بین ۰/۳-۰/۲۲٪ تغییر می‌کند و متوسط آن در خاکهای زراعی در حدود ۰/۰۶٪ می‌باشد. طبق جدول ۴-۶ محدوده فسفر (٪) خاک منطقه نمونه برداری شده در عمق اول ۰/۱۲۲-۰/۰۴۲ با میانگین ۰/۰۷۰ و در عمق دوم ۰/۱۰۷-۰/۰۴۲ با میانگین ۰/۰۶۴ می‌باشد. میانگین فسفر در هر دو عمق نمونه برداری شده بیشتر از متوسط میزان آن در خاک است.

جدول (۴-۶) غلظت برخی عناصر غذایی پرمصرف در نمونه‌های خاک اطراف کارخانه

عنصر	Mg		Ca		P	
	واحد		واحد		واحد	
نمونه	عمق	عمق	عمق	عمق	عمق	عمق
	دوم	دوم	اول	دوم	اول	دوم
S1	۱/۱۱	۱/۱۷	۱۳/۱۶	۱۲/۶۶	۰/۱۲۲	۰/۱۰۷
S2	۱/۱۶	۱/۱۶	۱۰/۲۴	۱۰/۰۷	۰/۰۷۳	۰/۰۷۶
S3	۱/۱۹	۱/۱۷	۱۰/۷۴	۱۰/۷۸	۰/۰۶۷	۰/۰۶۳
S4	۱/۱۱	۱/۱۴	۱۱/۲۳	۱۰/۹۵	۰/۰۷۷	۰/۰۷۱
S5	۱/۱۷	۱/۱۵	۱۰/۴۶	۱۰/۵۰	۰/۰۷۰	۰/۰۷۱
S6	۱/۰۹	۱/۱۷	۱۱/۶۵	۱۱/۳۳	۰/۰۶۶	۰/۰۶۰
S7	۱/۱۲	۱/۱۱	۱۱/۲۲	۱۰/۸۶	۰/۰۸۱	۰/۰۶۹
S8	۱/۱۸	۱/۲۵	۱۰/۸۹	۱۰/۲۰	۰/۰۸۷	۰/۰۷۹
S9	۱/۱۳	۱/۱۳	۱۰/۸۷	۱۰/۹۵	۰/۰۷۳	۰/۰۷۰
S10	۱/۱۸	۱/۱۷	۱۰/۲۷	۱۰/۱۴	۰/۰۸۱	۰/۰۷۹
S11	۱/۰۱	۱/۰۵	۱۱/۳۰	۱۰/۵۵	۰/۰۷۰	۰/۰۶۴
S12	۱/۱۱	۱/۰۹	۱۰/۲۷	۱۰/۳۳	۰/۰۶۷	۰/۰۶۴
S13	۱/۰۹	۱/۱۱	۱۰/۷۴	۱۰/۸۷	۰/۰۶۶	۰/۰۶۹
S14	۱/۲۰	۱/۲۰	۱۰/۱۲	۱۰/۳۳	۰/۰۶۲	۰/۰۶۱
S15	۱/۲۵	۱/۱۹	۱۰/۲۱	۱۰/۷۶	۰/۰۶۱	۰/۰۶۲
S16	۱/۰۴	۰/۹۱	۱۳/۹۴	۱۳/۱۷	۰/۰۴۴	۰/۰۴۳
S17	۱/۰۱	۰/۸۶	۱۴/۷۵	۱۴/۰۶	۰/۰۴۲	۰/۰۴۲
S18	۱/۲۳	۱/۲۳	۱۰/۵۵	۱۰/۳۸	۰/۰۶۰	۰/۰۶۵
S19	۱/۰۷	۱/۱۲	۸/۸۴	۷/۴۰	۰/۰۵۵	۰/۰۵۱
S20	۱/۳۸	۱/۰۹	۸/۵۲	۱۳/۲۰	۰/۰۵۹	۰/۰۴۲
In- Factory	۱/۰۴		۱۵/۹۰		۰/۰۴۸	

۴-۵-۳- گوگرد (S)

غلظت کل گوگرد در نمونه‌های جمع‌آوری شده از اراضی اطراف کارخانه لوله‌گستر در جدول ۴-۶ آورده شده است. مطابق این جدول محدوده غلظت گوگرد (%) در عمق اول ۰/۲۳-۰/۰۵ < با میانگین ۰/۱۴ و در عمق دوم ۰/۲۰-۰/۰۵ < با میانگین ۰/۱۸۵ مشاهده شد. مطالعات تعداد بیشماری از دانشمندان استرالیا و نیوزلند تأیید می‌کند که مقدار گوگرد کل خاک هیچ‌گونه ارتباطی با مقدار سولفات قابل جذب ندارد. بنابراین از طریق میزان کل گوگرد نمی‌توان به میزان گوگرد قابل جذب پی برد. در ایران توجه زیادی به تغذیه گوگردی گیاهان نشده است و اطلاع زیادی از وضعیت خاک و گیاه از نظر تغییرات گوگرد و نیاز آنها به این عنصر در دست نیست. از آنجا که کودهای پتاسی

که معمولاً به صورت سولفات پتاسیم و یا مخلوط‌هایی از آن مصرف می‌شوند، در ایران خیلی کم مصرف می‌شوند، بنابراین یکی از راه‌های معمولی افزودن این عنصر به خاک نیز در ایران صورت نمی‌گیرد (سالاردینی، ۱۳۸۲).

مطابق جدول ۴-۷ مقدار گوگرد همانند برخی عناصر غذایی دیگر از جمله مولیبدن، کلسیم، فسفر، پتاسیم و سدیم در نقطه اول زیاد است. با توجه به استقرار نقطه مورد نظر در حاشیه زمین زراعی و مجاور رودخانه ممکن است فرایند موئینگی آب و املاح محلول و همچنین استفاده از این نقطه به عنوان محل قرار گرفتن کودها دلیل احتمالی غلظت بالای برخی عناصر مطرح شود. میزان گوگرد در سایر نقاط نمونه برداری شده کمتر از دقت دستگاه اندازه گیری است.

۴-۵-۴ - پتاسیم (K)

میزان متوسط پتاسیم در خاکهای مختلف حدود ۱٪ است (سالاردینی، ۱۳۸۲). طبق جدول ۴-۷ محدوده پتاسیم در عمق اول ۰/۱۸-۰/۵۱ با میانگین ۰/۳۱ و در عمق دوم ۰/۴۶-۰/۱۸ با میانگین ۰/۲۸ می‌باشد. بنابراین میزان پتاسیم کل در هر دو عمق نمونه‌های خاک کمتر از متوسط میزان آن در خاک است.

۴-۵-۵ - سدیم (Na)

غلظت کل سدیم در خاکهای نمونه برداری شده در جدول ۴-۷ آورده شده است. با مقایسه این داده با مقادیر شوری در جدول ۴-۱ می‌توان به این نکته پی برد که نقاطی که دارای هدایت الکتریکی بالایی هستند غلظت سدیم نیز در این نقاط زیاد است. از جمله این نقاط، می‌توان به نقطه ۱ و ۱۷ و ۱۹ اشاره کرد که به ترتیب دارای شوری (dS/m) ۲۸/۶ و ۱۳/۸۸ و ۸/۷۲ و میزان سدیم (٪) ۰/۱۳۸ و ۰/۱۴۵ و ۰/۰۹۹ می‌باشند.

جدول (۴-۷) غلظت برخی عناصر غذایی در نمونه های خاک اطراف کارخانه

عناصر	S		K		Na	
	(/.)		(/.)		(/.)	
واحد	عمق اول	عمق دوم	عمق اول	عمق دوم	عمق اول	عمق دوم
نمونه						
S1	۰/۲۰	۰/۲۳	۰/۴۸	۰/۴۶	۰/۱۳۸	۰/۰۹۰
S2	<۰/۰۵	<۰/۰۵	۰/۳۲	۰/۳۳	۰/۰۲۹	۰/۰۳۴
S3	<۰/۰۵	<۰/۰۵	۰/۳۲	۰/۳۳	۰/۰۲۲	۰/۰۲۱
S4	<۰/۰۵	<۰/۰۵	۰/۲۴	۰/۳۰	۰/۰۲۶	۰/۰۲۷
S5	<۰/۰۵	<۰/۰۵	۰/۲۹	۰/۳۰	۰/۰۳۱	۰/۰۲۳
S6	<۰/۰۵	<۰/۰۵	۰/۲۷	۰/۲۹	۰/۰۲۴	۰/۰۲۴
S7	<۰/۰۵	<۰/۰۵	۰/۳۲	۰/۲۹	۰/۰۳۵	۰/۰۳۰
S8	<۰/۰۵	<۰/۰۵	۰/۳۴	۰/۳۰	۰/۰۲۶	۰/۰۲۸
S9	<۰/۰۵	<۰/۰۵	۰/۳۲	۰/۳۱	۰/۰۲۲	۰/۰۲۱
S10	<۰/۰۵	<۰/۰۵	۰/۳۳	۰/۳۴	۰/۰۲۶	۰/۰۲۴
S11	<۰/۰۵	<۰/۰۵	۰/۲۳	۰/۲۳	۰/۰۱۹	۰/۰۲۲
S12	<۰/۰۵	<۰/۰۵	۰/۲۶	۰/۲۶	۰/۰۲۴	۰/۰۲۲
S13	<۰/۰۵	<۰/۰۵	۰/۲۳	۰/۲۵	۰/۰۲۰	۰/۰۱۸
S14	<۰/۰۵	<۰/۰۵	۰/۳۳	۰/۳۲	۰/۰۲۲	۰/۰۲۱
S15	<۰/۰۵	<۰/۰۵	۰/۲۹	۰/۳۱	۰/۰۲۲	۰/۰۲۱
S16	<۰/۰۵	<۰/۰۵	۰/۲۵	۰/۲۰	۰/۰۲۷	۰/۰۲۲
S17	۰/۰۸	<۰/۰۵	۰/۲۴	۰/۱۸	۰/۱۴۵	۰/۰۲۷
S18	<۰/۰۵	<۰/۰۵	۰/۳۴	۰/۳۶	۰/۰۱۸	۰/۰۱۶
S19	<۰/۰۵	۰/۱۴	۰/۲۲	۰/۲۴	۰/۰۹۹	۰/۲۰۷
S20	<۰/۰۵	<۰/۰۵	۰/۵۱	۰/۱۹	۰/۰۳۸	۰/۰۲۵
In- Factory	<۰/۰۵		۰/۱۸		۰/۰۱۴	

۴-۶- عناصر سنگین

۴-۶-۱- آرسنیک (As)

حداکثر غلظت مجاز آرسنیک در خاکهای کشاورزی معادل ۱۰ mg/kg گزارش شده است (Cairneq, 1987). با این حال طبق آنچه در جدول ۴-۸ آورده شده است، شاهد مقادیر بالاتر از این حد در برخی از نقاط نمونه برداری شده هستیم. نقطه ۲۰ حداکثر غلظت آرسنیک را در میان نمونه‌ها به همراه داشته است، اگرچه در عمق ۳۰-۱۵ سانتی متری مقدار آن فوق العاده کاهش یافته است. علاوه بر این، نقطه ۱۸ نیز دارای غلظت بیش از حد مجاز در هر دو عمق نمونه برداری شده است و نکته قابل توجه در این زمینه واقع شدن هر دو نقطه در بخش جنوبی کارخانه است.

حوضچه خاکی شرکت لوله‌گستر که در ضلع جنوبی شرکت واقع شده است حاوی محلول روغنهای صنعتی به کار برده شده در کلیه فرایندهای تهیه لوله می‌باشد که قطعاً این محلولهای روغنی طی کاربرد، با آلیاژها و عناصر مختلف مخلوط شده‌اند. لذا نشت جانبی و ستونی روغن حاوی آلاینده‌ها به آبهای زیرزمینی و سپس آبیاری اراضی کشاورزی با این آبها، در افزایش میزان As مؤثر می‌باشد. آبیاری با آبهای زیرزمینی حاوی آرسنیک، سطوحی از آرسنیک را به خاک می‌افزاید (Bhattacharya et al., 2002). طبق جدول ۴-۸، حداکثر میزان آرسنیک در عمق اول نقطه ۲۰ با حداکثر میزان رس (۰/۶۶) و $pH=۸/۰۳$ مشاهده شد. بنابراین حرکت آرسنیک در خاک تحت تأثیر برآیند عوامل مختلف و به ویژه بافت و اسیدیته خاک است (Bissen and Fimmel, 2003).

تولید قطعات اتومبیلها و خودروها، قالبهای آهنگری، ابزارهای تراشکاری، تجهیزات مورد استفاده در صنایع غذایی، تجهیزات پزشکی و آزمایشگاهی و... از جمله قطعات و تجهیزاتی که در خط تولیدی مجتمع صنعتی اسفراین قرار دارد (www.esfst.com). آلیاژهای مس-روی بیشتر برای قطعات سازه‌ها در ماشین‌سازی و در صنایع الکترونیک و به علاوه برای حفاظتهای فلزی و به مقدار زیادی برای وسایل و تجهیزات بهداشتی و قفسه‌بندی که نیابستی زیاد تحت فشار قرار گیرند، مانند تجهیزات تخلیه، لوله‌های خروجی، دستگیره‌ها، درپوشها، انشعابات و غیره به کار می‌روند (http://mechanic.persiandata.com). برای افزایش قدرت کششی آلیاژهای مس و نیز بهبود مقاومت آنها در برابر خوردگی از آرسنیک استفاده می‌شود (Zevenhoven et al., 2007). فلزاتی از قبیل آرسنیک، جیوه و ... به شکل ترکیبات بخارشدنی و فرار در فواصل طولانی جابجا می‌شوند (Ahmad et al., 2005). نهایتاً غبارهای حاوی آرسنیک طی کم شدن وزش باد یا بارندگی روی سطح زمین قرار گرفته و در نتیجه غلظت آرسنیک در خاک سطحی افزایش می‌یابد، به طوری که در سوئد ته‌نشست‌های بارانی آرسنیک در حدود $۱/۸\text{g/ha yr}$ تخمین زده شده است (Eriksson, 2001). بنابراین فعالیت کارخانه ریخته‌گری که عمدتاً باعث انتشار آلاینده‌ها در هوا است، در افزایش غلظت آرسنیک در اراضی مجاور تأثیر دارد.

میزان آرسنیک در مناطق قابل کشت نمونه برداری شده از منطقه نیز نزدیک به مرز آلودگی است. به طوری که طبق جدول ۴-۸، میانگین غلظت آرسنیک در عمق اول و دوم به ترتیب ۸/۸ppm و ۸/۲ppm می‌باشد. می‌توان علت غلظت بالای آرسنیک در مقایسه با میزان زمینه آن در خاکها (۲/۵-۰/۵ mg/kg) را در دو عمق با فعالیتهای انسانی مرتبط دانست. فعالیتهای کشاورزی اعم از استفاده از انواع آفت‌کشها، علف‌کشها و سایر نهاده‌های شیمیایی کشاورزی در این امر بسیار مؤثر می‌باشند (Kabata-Pendias and Mukherjee, 2007). تا سال ۱۹۷۰، حدود ۸۰٪ آرسنیک در صنعت آفت‌کشها استفاده می‌شد که به خاطر سمیت آن، استفاده از آرسنیک در آفت‌کشها تا حدود ۵۰٪ کاهش یافت. اما ترکیبات آرسنیک آلی هنوز در تولید آفت‌کشها به میزان ۹۰٪ غالب بوده و استفاده می‌شود (Matschullat, 2000).

استفاده از آلیاژهای فلزی مختلف به منظور تولید و ساخت انواع لوله‌های مورد استفاده در صنایع پتروشیمی، نفت و گاز و همچنین فرایند ذوبکاری در پی فعالیتهای کارخانه‌های لوله‌گستر و ریخته‌گری اسفراین باعث انتشار آرسنیک در محیط زیست می‌شود. به طوری که برخی صنایع وابسته به فلزات مانند صنعت تولید آلیاژ برنج به عنوان یک منبع عمده از غلظت بالای آرسنیک (mg/kg) در مو، ناخن دست و پا کارگران به ترتیب ۱۰/۸-۷۶/۱ و ۱۵-۱۸۸ و ۳۷/۱-۶۰/۹ گزارش شده است (Vahter, 1988).

۴-۶-۲- نیکل (Ni)

یکی از راههای انتقال نیکل از اکوسیستم به بدن جانوران، خاک می‌باشد که به منظور کنترل عوارض حاصل از آن می‌بایست حداکثر حد مجاز آن در خاک مشخص شود. این حد معادل ۳۳/۷mg/kg تعیین شده است (Ahmad et al., 2005). مطابق آنچه در جدول ۴-۸ مشاهده می‌شود، غلظت نیکل در بیش از ۹۰٪ نقاط نمونه‌برداری شده در هر دو عمق بالاتر از غلظت مجاز آن در خاک است.

نیکل، از جمله فلزات مورد استفاده در صنعت ریخته‌گری اسفراین جهت تهیه محصولات تولیدی می‌باشد (www.esfst.com). آلیاژهای نیکل در تهیه ابزارهای مختلف مورد استفاده در پزشکی (یکی از محصولات کارخانه ریخته‌گری اسفراین) کاربرد دارد. بنابراین با توجه به متصاعد کردن آلاینده‌ها توسط کارخانه ریخته‌گری، انتظار می‌رود که نیکل در شکل ذرات غبار و آئروسول از طریق دودکشهای کارخانه در هوا منتشر شده و سپس طی ته‌نشست اتمسفری و به تدریج روی اراضی مجاور تجمع یابد. میانگین ته‌نشست‌های نیکل در اروپا 10 g/ha y است و از $1/5 \text{ g/ha y}$ در کشور فنلاند تا 36 g/ha y در ایتالیا تغییر می‌کند (Nicholson et al., 2003).

نیکل به مقدار زیادی در آلیاژهای مختلف از جمله ورشو (مربک از مس، روی و نیکل) به منظور افزایش مقاومت در برابر خوردگی و اکسیداسیون استفاده می‌شود. یکی از اساسی‌ترین نیازهای لوله‌های تولیدی در کارخانه لوله‌گستر، تأمین مقاومت آنها در برابر دما و فشار زیاد است. آلیاژهای نیکل به دلیل مقاومت بالا در برابر خزش، دمای بالا و فشار، تأمین‌کننده این نیاز در صنایع محسوب می‌شوند (Kabata-Pendias and Mukherjee, 2007). علاوه بر این، تهیه فولادهای بدون درز و فولادهای ضد زنگ که حاوی 0.10% - 0.8% نیکل می‌باشد و مقدار آن تا بیش از 0.30% نیز گزارش شده است (ATSDR, 2002)، به عنوان یکی از اهداف احداث کارخانه لوله‌گستر است. بنابراین کارخانه لوله‌گستر به عنوان یک گزینه در انتشار نیکل از طریق مخزن خاکی حاوی محلولهای روغنی مصرفی نقش ایفا می‌کند. به طوری که نشت عمودی و جانبی روغن‌ها و آلاینده‌ها باعث آلودگی آبهای سطحی و زیرزمینی شده و در نهایت ممکن است در تجمع نیکل در خاکهای سطحی مؤثر باشد. با اینکه نیکل به تدریج در محیط خاکی متحرک می‌شود اما در محیط آبی به عنوان گونه محلول پایدار چندان ندارد. از این رو، آن توسط مواد معلق و هیدروکسیدهای آهن و منگنز جذب شده و در رسوبات تحتانی ته‌نشین می‌شود. این فرایندها یک اثر مهمی بر روی تجمع نیکل در سنگها و کلوخه‌های رسوبات اقیانوسی دارد، جائیکه حداکثر غلظت این فلز در نوع خاصی از کلوخه‌ها می‌تواند تا $1/35\%$ برسد (Kabata-Pendias and Mukherjee, 2007).

طبق جدول ۴-۸ حداکثر و حداقل غلظت نیکل عمق اول به ترتیب در نقطه ۲۰ با بیشترین میزان رس (۰/۶۶) و نقطه ۱ با میزان رس ۰/۱۴ مشاهده می‌شود. ارتباط نزدیکی بین نیکل در خاکهای سطحی آلباما و میزان رس و CEC وجود دارد. به طوری که کمترین و بیشترین میزان نیکل به ترتیب در خاکهایی با میزان رس ۰/۰۹ و ۰/۴۶ گزارش شد (Senwo and Tazisong, 2004). همچنین انجام عملیات کشاورزی متعدد از جمله استفاده از کودهای شیمیایی فسفاته ممکن است روی منبع نیکل در خاکهای کشاورزی مؤثر باشد. متوسط میزان نیکل در خاکهای ژاپن ۲۵-۳۱ mg/kg می‌باشد که طی یک بررسی محققان نشان دادند که میزان نیکل در اراضی کشاورزی در مقایسه با اراضی غیرکشاورزی به تدریج افزایش می‌یابد (Takeda et al., 2004).

۴-۶-۳- سرب (Pb)

میزان سرب خاکهای نمونه برداری شده در جدول ۴-۸ آورده شده است. حداکثر میزان سرب (mg/kg) در عمق اول و دوم به ترتیب در نقطه ۱۷ و ۱۸ واقع در ضلع جنوبی کارخانه قرار دارد. میانگین سرب (mg/kg) در عمق اول و دوم به ترتیب ۱۸/۱ و ۱۷/۴ می‌باشد. میانگین سرب برای خاکهای مختلف در حدود ۲۵ mg/kg محاسبه شده است (Kabata-Pendias and Pendias, 2001). مقایسه داده‌ها با حداکثر میزان سرب در خاکها ۲۹/۲ mg/kg (Ahmad et al., 2005) می‌توان دریافت که خاکهای منطقه تا مرز آلودگی با سرب فاصله چندانی ندارند. بنابراین با توجه به زراعی بودن اکثر خاکهای منطقه بایستی در حفظ سلامتی این خاکها تلاش کرد. چرا که استفاده از برخی نهادهای شیمیایی کشاورزی به ویژه آفت‌کشهایی نظیر آرسنات سرب سبب آلودگی خاکهای زراعی به سرب می‌شود (Dudka and Adriano, 1997). در تاسمانیا^۱ و جنوب استرالیا، آلودگی سرب در خاکهای سطحی باغستان در نتیجه استفاده از حشره‌کشهای آرسناتی بوده است (Merry et al., 1983). از طرفی فعالیتهای کارخانه لوله‌گستر و ریخته‌گری که مجموعه‌ای از فرایند ذوبکاری فلزات آهنی و غیر آهنی را شامل می‌شود می‌تواند از طریق تخلیه نامناسب محلولهای روغنی در حوضچه خاکی ضلع

^۱Tasmania

جنوبی کارخانه لوله‌گستر و همچنین متصاعد کردن سرب به صورت فاز گازی از دودکشهای کارخانه ریخته‌گری موجب افزایش میزان سرب در خاکهای اطراف شوند. همچنانکه نگرانیهای عمده از میزان سرب در مناطق مجاور صنایع فلزی غیرآهنی برای غرب روسیه، لبنان و پرتقال گزارش شده است (Kabata-Pendias and Mukherjee, 2007).

به طور کلی سرب نزدیک سطح خاک به خاطر جذب سطحی آن توسط مواد آلی خاک تجمع می‌کند. معمولاً متحرک شدن سرب به کندی صورت می‌گیرد، اما برخی پارامترهای خاک از قبیل اسیدیته زیاد، تشکیل کمپلکسهای سرب-مواد آلی ممکن است حلالیت آن را افزایش دهد. سرب واجذب شده به داخل محلول خاک ممکن است به آسانی از افقهای بالاتر به افقهای پائین‌تر حرکت کرده و آلودگی آب زیرزمینی را سبب شود (Alumaa et al., 2002).

۴-۶-۴ - کبالت (Co)

مطابق جدول ۴-۸، حداکثر و حداقل میزان کبالت (mg/kg) به ترتیب ۱۵/۴ و ۷/۸ (در عمق اول) و ۱۲/۳ و ۸/۱ (در عمق دوم) می‌باشد. حداکثر میزان کبالت در عمق اول در نقطه ۲۰ با حداکثر میزان رس (۶۶٪) مشاهده می‌شود. بافت خاک و مواد آلی خاک یک نقش مهم در رفتار کبالت در خاکها بازی می‌کنند. میزان کبالت در خاکهای معدنی ارتباط مثبتی با اجزاء ریز دانه‌بندی خاکها را نشان می‌دهد (Kabata-Pendias and Pendias, 2001).

حداکثر غلظت مجاز کبالت در خاکهای کشاورزی برابر ۵۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم می‌باشد (Kabata-Pendias and Pendias, 2001). با مقایسه داده‌های جدول ۴-۸ با حداکثر میزان کبالت در خاکهای کشاورزی، چنین نتیجه‌گیری می‌شود که میزان کبالت خاک مناطق اطراف کارخانه لوله‌گستر کمتر از این میزان است و به دلیل اینکه غلظت کل عناصر کمیاب اندازه‌گیری شده است و از میزان قابل جذب آنها آگاهی در دست نیست لذا درباره کفایت میزان این عنصر کمیاب برای خاک و گیاهان نمی‌توان اظهار نظر کرد.

جدول (۴-۸) غلظت برخی عناصر سمی موجود در نمونه های خاک اطراف کارخانه

عنصر	As		Pb		Ni		Co	
	mg/kg		mg/kg		mg/kg		mg/kg	
واحد	عمق اول	عمق دوم	عمق اول	عمق دوم	عمق اول	عمق دوم	عمق اول	عمق دوم
S1	۹/۳	۸/۵	۱۵/۲	۱۶/۳	۳۰/۱	۳۳/۲	۷/۸	۸/۱
S2	۸/۵	۸/۳	۱۶/۵	۱۵/۵	۴۰/۲	۳۸/۲	۱۱/۳	۱۱/۰
S3	۸/۸	۸/۴	۱۶/۶	۱۵/۷	۴۰/۲	۴۰/۱	۱۱/۸	۱۱/۵
S4	۸/۸	۸/۱	۱۵/۱	۱۵/۰	۳۷/۶	۳۷/۷	۱۰/۸	۱۰/۶
S5	۸/۷	۸/۱	۱۶/۳	۱۶/۵	۳۹/۲	۳۹/۵	۱۱/۱	۱۱/۴
S6	۹/۴	۸/۳	۱۷/۸	۱۸/۳	۳۸/۴	۳۸/۲	۱۰/۷	۱۰/۳
S7	۸/۸	۸/۳	۱۶/۴	۱۵/۴	۳۷/۶	۳۸/۷	۱۰/۸	۱۰/۷
S8	۸/۲	۷/۴	۱۵/۹	۱۷/۳	۳۸/۷	۳۸/۴	۱۰/۴	۱۰/۹
S9	۸/۴	۸/۵	۱۵/۸	۱۴/۷	۳۶/۷	۳۷/۳	۱۰/۵	۱۰/۶
S10	۷/۹	۷/۹	۱۷/۲	۱۷/۳	۴۰/۴	۴۰/۷	۱۰/۸	۱۰/۸
S11	۷/۶	۷/۶	۱۵/۵	۱۶/۵	۳۴/۱	۳۳/۷	۹/۸	۹/۶
S12	۸/۰	۸/۶	۱۸/۲	۱۷/۳	۳۷/۴	۳۷/۴	۱۰/۶	۱۰/۱
S13	۷/۸	۸/۰	۱۷/۸	۱۸/۰	۳۸/۳	۳۹/۰	۹/۸	۱۰/۱
S14	۸/۷	۹/۰	۱۷/۴	۱۶/۳	۴۴/۰	۴۳/۴	۱۱/۲	۱۲/۰
S15	۹/۲	۹/۷	۱۹/۶	۱۹/۰	۴۴/۳	۴۱/۹	۱۱/۶	۱۱/۰
S16	۹/۳	۷/۹	۲۱/۳	۱۹/۹	۳۵/۳	۳۴/۹	۱۱/۰	۹/۳
S17	۸/۰	۸/۲	۲۴/۱	۱۹/۶	۳۴/۹	۳۰/۱	۹/۵	۹/۶
S18	۱۰/۶	۱۰/۴	۲۱/۸	۲۰/۴	۴۵/۰	۴۶/۴	۱۱/۷	۱۲/۳
S19	۶/۸	۷/۰	۱۶/۶	۱۸/۱	۳۳/۴	۳۶/۹	۱۰/۰	۱۰/۴
S20	۱۲/۲	۶/۰	۲۳/۸	۲۰/۲	۶۷/۶	۳۰/۰	۱۵/۴	۸/۱
In-Factory	۹/۷		۲۲/۲		۲۷/۷		۱۰/۰	

۴-۶-۵- آنتیموان (Sb)

با توجه به جدول ۴-۸، میزان آنتیموان عمق اول و دوم نمونه های خاک اطراف کارخانه بسیار ناچیز است.

سطوح زمینه آنتیموان (mg/kg) در خاکها در محدوده ۰/۰۵ تا ۴/۰ قرار گرفته است. در سالهای اخیر، آنتیموان و ترکیبات آن منبع عمده آلودگی در آمریکا و اروپا توصیف شده است.

(Kabata-Pendias and Mukherjee, 2007).

۴-۶-۶- استرانتیوم (Sr)

میزان استرانتیوم خاکهای نمونه برداری شده در جدول ۴-۸ آورده شده است. محدوده میزان Sr در عمق اول و دوم به ترتیب $166-417$ mg/kg و $160-359$ mg/kg است. میزانی از حداکثر غلظت مجاز این عنصر در خاک در دست نیست. میانگین غلظت استرانتیوم (mg/kg) در خاکهای کشاورزی ژاپن در محدوده ۳۲ تا ۱۳۰ گزارش شده است (Takeda et al., 2004). بنابراین میانگین استرانتیوم خاکهای نمونه برداری شده از میانگین آن در خاکهای کشاورزی ژاپن بیشتر است. منبع اصلی آلودگی Sr با احتراق زغال سنگ و معادن سولفور ارتباط دارد. غلظت Sr در فسفریت ممکن است تا بیش از 2000 mg/kg باشد. بنابراین آن می تواند یک منبع موضعی از آلودگی خاک به خاطر استفاده از کودهای شیمیائی فسفاته باشد. برخی مواد اصلاح کننده خاک با سطوح بالای استرانتیوم ممکن است منبع آلودگی باشد. میانگین میزان Sr (mg/kg) در کودهای شیمیائی فسفاته: ۶۱۰، سنگ آهک: ۶۱۰، کود حیوانی: ۸۰، لجن گروهی^۱: ۷۵ و لجن صنعتی: ۲۷۰ می باشد (Kabata-Pendias and Mukherjee, 2007).

۴-۶-۷- کادمیوم (Cd)

در صورتیکه میزان کادمیوم خاک از $1/62$ ppm تجاوز کند، خاک دچار سمیت خواهد شد (Ahmad et al., 2005). با توجه به مقادیر ناچیز کادمیوم کل جدول ۴-۸، می توان نتیجه گرفت که خاکهای منطقه با داشتن حدود $0/1-0/5$ mg/kg در عمق اول و $0/1-0/3$ mg/kg در عمق دوم از نظر کادمیوم غیرآلوده هستند. در خاکهای غیرآلوده شنی سبک و لومی سنگین به ترتیب با میانگین $0/22$ تا $0/51$ میلی گرم بر کیلوگرم، میزان کادمیوم به مقدار زیادی توسط بافت خاک کنترل می شود. میانگین میزان کادمیوم در پوسته زمین حدود $0/1-0/2$ بوده و فراوانی آن در سنگهای آذرین و سنگهای رسوبی مشابه است. اگرچه کادمیوم ظرفیت یکسان و شعاع یونی مشابه به کلسیم دارد ولی در کانیهها قادر به جانشینی کلسیم نیست (Kabata-Pendias and Mukherjee, 2007).

¹ Communal sludge

۴-۶-۸- واندیوم (V)

حداکثر میزان واندیوم در خاکهای کشاورزی معادل ۱۵۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم می‌باشد (Kabata-Pendias and Pendias, 2001). میزان واندیوم خاکهای نمونه‌برداری شده در جدول ۴-۸ آمده است. طبق جدول ۴-۸، میزان واندیوم (mg/kg) در عمق اول و دوم به ترتیب ۲۸-۴۲ و ۲۸-۴۷ متغیر است. بنابراین هیچ گونه آلودگی واندیوم خاکهای منطقه را تهدید نمی‌کند. در حال حاضر سهم زیادی از واندیوم به عنوان یک عامل اصلی در صنعت فولاد برای تهیه آلیاژهایی با قدرت بسیار بالا و مقاوم در برابر حرارت، مخصوصاً برای ابزارهایی با سرعت ارتعاش بالا (موتورها، فنرها) استفاده می‌شود. واندیوم بازدارنده مهمی در برابر تجزیه و خوردگی است. آن همچنین به برخی آفت‌کشها اضافه می‌شود (Kabata-Pendias and Mukherjee, 2007).

ادامه جدول (۴-۸) غلظت برخی عناصر سمی موجود در نمونه های خاک اطراف کارخانه

عنصر	Sb		Sr		Cd		V	
	mg/kg		mg/kg		mg/kg		mg/kg	
واحد	عمق اول	عمق دوم	عمق اول	عمق دوم	عمق اول	عمق دوم	عمق اول	عمق دوم
S1	۰/۱	۰/۱	۴۱۷	۳۵۹	۰/۲	۰/۳	۲۸	۲۸
S2	۰/۱	۰/۱	۲۶۲	۲۶۴	۰/۲	۰/۲	۳۵	۳۶
S3	۰/۱	<۰/۱	۲۵۸	۲۵۵	۰/۲	۰/۲	۳۷	۳۷
S4	۰/۱	<۰/۱	۲۷۸	۲۶۳	۰/۲	۰/۲	۳۵	۳۶
S5	۰/۱	<۰/۱	۲۷۰	۲۵۵	۰/۲	۰/۲	۳۵	۳۵
S6	۰/۱	۰/۱	۲۳۲	۲۴۲	۰/۱	۰/۲	۳۷	۳۸
S7	۰/۱	<۰/۱	۲۵۴	۲۵۱	۰/۲	۰/۲	۳۶	۳۶
S8	<۰/۱	<۰/۱	۳۰۴	۳۱۱	۰/۲	۰/۲	۳۵	۳۳
S9	۰/۱	۰/۱	۲۸۴	۲۷۵	۰/۲	۰/۱	۳۶	۳۷
S10	۰/۱	۰/۱	۲۸۲	۲۷۵	۰/۲	۰/۱	۳۵	۳۵
S11	۰/۱	۰/۱	۲۷۰	۲۵۶	۰/۲	۰/۲	۳۴	۳۲
S12	۰/۱	۰/۱	۲۳۱	۲۳۹	۰/۲	۰/۲	۳۴	۳۴
S13	۰/۱	<۰/۱	۲۳۷	۲۴۱	۰/۲	۰/۳	۳۴	۳۵
S14	۰/۱	۰/۱	۲۱۸	۲۳۱	۰/۲	۰/۲	۳۹	۳۹
S15	۰/۱	۰/۱	۲۰۶	۲۰۴	۰/۲	۰/۲	۳۸	۳۹
S16	۰/۱	۰/۱	۲۶۹	۲۴۹	۰/۲	۰/۳	۳۳	۳۱
S17	۰/۱	۰/۱	۲۴۸	۲۱۸	۰/۵	۰/۲	۲۹	۲۹
S18	۰/۱	۰/۱	۱۸۸	۱۷۹	۰/۳	۰/۲	۴۱	۴۲
S19	۰/۱	۰/۱	۱۶۶	۱۶۰	۰/۲	۰/۱	۳۲	۳۲
S20	۰/۱	۰/۱	۱۹۲	۲۴۴	۰/۳	۰/۲	۴۷	۳۲
In- Factory	<۰/۱		۲۰۷		۰/۲		۳۶	

۴-۶-۹- لانتانیوم (La)

لانتانیوم جزء زیر گروه لانتانیدها می‌باشد. میزان لانتانیوم در خاکهای نمونه‌برداری شده در جدول ۴-۸ آورده شده است. محدوده لانتانیوم (mg/kg) در عمق اول و دوم به ترتیب ۷-۱۰ و ۷-۱۰ می‌باشد. محدوده مجاز از غلظت لانتانیوم در خاک در دست نیست لذا امکان مقایسه غلظت لانتانیوم با حد مجاز آن در خاک وجود ندارد.

۴-۶-۱۰- کروم (Cr)

میزان کروم خاکهای نمونه‌برداری شده از اطراف کارخانه لوله‌گستر در جدول ۶-۸ آورده شده است. طبق این جدول غلظت کروم در تمامی خاکهای نمونه‌برداری شده کمتر از حداکثر حد مجاز (۸۴ mg/kg) است (Ahmad et al., 2005). با این حال حداکثر میزان کروم (۵۰ mg/kg) در عمق اول نقطه ۲۰ با ۶۶٪ رس در بافت خاک مشاهده می‌شود. همبستگی مثبت بین کروم و اجزاء دانه‌ای ریز در خاک منجر به بیشترین میزان کروم در خاکهای سیلتی و لومی نسبت به خاکهای شنی می‌شود. به طوری که خاکهای شنی و لومی سبک دارای ۲-۳۵۰ mg/kg کروم می‌باشند در حالی که در خاکهای رسی و لومی سنگین ۳۰-۱۱۰۰ mg/kg کروم وجود دارد (Kabata-Pendias and Pendias, 2001). میزان کروم (mg/kg) خاکهای نمونه‌برداری شده از عمق اول و دوم منطقه به ترتیب معادل ۲۹-۵۰ با میانگین ۳۴/۳۸ و ۲۶-۴۲ با میانگین ۳۳/۴۷ می‌باشد.

استفاده از کودهای فسفاته در اراضی کشاورزی منطقه میزان کروم محلول در خاک را افزایش می‌دهد. در خاکهای فوق بازی که بخش اعظمی از کروم در فاز نامحلول قرار دارد، کروم موجود در محلول خاک تحت شرایط پوشش گیاهی طبیعی در محدوده ۲/۷-۱۰ μg/l بود، در حالی که در شرایط پوشش گیاهی کشت شده، به خاطر اثرات کودهای شیمیائی فسفاته، غلظت آن به بیش از ۷۰۰ μg/l افزایش یافت (Besquer et al., 2003).

کروم از جمله فلزاتی است که در تهیه ابزارها، تجهیزات و قطعات تولیدی کارخانه ریخته‌گری استفاده می‌شود (www.esfst.com). بنابراین غبارهای اتمسفریک منتشر شده توسط این کارخانه در

بالا بردن میزان کروم تجمعی در خاکهای اطراف مؤثر است. اساساً انتشارات صنایع فلزی و احتراق سوخت بیش از ۷۰٪ از کروم اتمسفر را تشکیل می‌دهند (Kabata Pendias and Mukherjee, 2007). طی تخمینی، ورودی سالانه کل کروم به اراضی کشاورزی انگلستان در سال ۲۰۰۰ معادل ۳۲۷ تن گزارش شد که ۱۲۶ تن از کودهای شیمیائی غیر آلی (به ویژه فسفات)، ۸۳ تن از ته‌نشست‌های اتمسفری و ۷۸ تن از لجن فاضلاب حاصل شد (Nicholson et al., 2003).

۴-۶-۱۱- باریم (Ba)

غلظت کل باریم در خاکهای نمونه برداری شده در جدول ۴-۸ آورده شده است. محدوده باریم در عمق اول و دوم به ترتیب $84-286$ mg/kg و $90-188$ mg/kg تغییر می‌کند. از آنجائیکه میزان متوسط باریم در پوسته زمین 425 mg/kg می‌باشد (Kabata Pendias and Mukherjee, 2007)، و محدوده متوسط باریم گزارش شده در مقیاس جهانی برای خاکهای رسی و لومی معادل 960 mg/kg است (Govindaraju, 1994)، لذا غلظت باریم در خاکهای نمونه برداری شده کمتر از متوسط آن در پوسته زمین است.

باریم هوایی و کودهای شیمیائی فسفات می‌تواند در افزایش ثابت این فلز در خاکهای روستایی برخی مناطق مؤثر باشد. همچنین، در لایه سطحی خاکهای اطراف کارخانه‌های تولیدی کودهای شیمیایی فسفات سطح باریم افزایش می‌یابد (Kabata Pendias and Mukherjee, 2007).

۴-۶-۱۲- تیتانیوم (Ti)

مطابق جدول ۴-۸، میزان تیتانیوم (٪) خاکهای نمونه‌برداری شده از اطراف کارخانه لوله‌گستر در عمق اول و دوم به ترتیب در محدوده $0.12-0.32$ و $0.13-0.29$ قرار دارد. این مقادیر در مقایسه با میزان Ti خاکهای سطحی (۰/۰۲٪ تا ۰/۲۴٪) (Kabata Pendias and Mukherjee, 2007)، گویای ناچیز بودن تیتانیوم در نمونه‌های خاک منطقه مطالعه شده است.

ادامه جدول (۴-۸) غلظت برخی عناصر موجود در عمق دوم خاک اطراف کارخانه

عنصر	La		Cr		Ba		Ti	
	mg/kg		mg/kg		mg/kg		(/.)	
واحد	عمق اول	عمق دوم	عمق اول	عمق دوم	عمق اول	عمق دوم	عمق اول	عمق دوم
S1	۷	۸	۳۴	۳۹	۱۱۵	۱۲۲	۰/۰۱۲	۰/۰۱۳
S2	۹	۹	۳۴	۳۴	۱۰۷	۱۰۸	۰/۰۲۳	۰/۰۲۳
S3	۱۰	۹	۳۴	۳۵	۱۰۱	۹۶	۰/۰۲۵	۰/۰۲۴
S4	۹	۹	۳۱	۳۰	۸۷	۹۰	۰/۰۱۹	۰/۰۲۱
S5	۹	۹	۳۱	۳۳	۹۵	۹۹	۰/۰۲۱	۰/۰۲۰
S6	۹	۱۰	۳۲	۲۶	۹۴	۱۰۳	۰/۰۲۸	۰/۰۲۸
S7	۹	۹	۳۵	۳۸	۱۰۰	۹۷	۰/۰۲۵	۰/۰۲۶
S8	۹	۱۰	۳۶	۳۴	۱۰۰	۱۰۳	۰/۰۲۱	۰/۰۲۰
S9	۹	۹	۳۳	۳۴	۹۳	۹۱	۰/۰۲۱	۰/۰۲۱
S10	۱۰	۱۰	۳۶	۳۶	۱۰۶	۱۰۲	۰/۰۲۱	۰/۰۲۲
S11	۹	۹	۲۹	۳۱	۹۲	۹۹	۰/۰۲۶	۰/۰۲۵
S12	۹	۹	۳۳	۳۵	۱۰۶	۱۱۲	۰/۰۲۵	۰/۰۲۳
S13	۹	۱۰	۳۳	۳۱	۱۰۵	۱۰۰	۰/۰۲۷	۰/۰۲۹
S14	۱۰	۱۰	۳۹	۳۵	۱۰۹	۱۱۹	۰/۰۲۷	۰/۰۲۵
S15	۱۰	۱۰	۳۵	۴۰	۱۱۸	۱۱۸	۰/۰۲۷	۰/۰۲۹
S16	۸	۷	۲۹	۲۸	۲۸۶	۱۸۸	۰/۰۱۵	۰/۰۲۲
S17	۷	۷	۲۹	۲۸	۱۶۳	۱۳۸	۰/۰۱۸	۰/۰۲۰
S18	۱۰	۱۰	۴۵	۴۲	۱۲۱	۱۲۱	۰/۰۳۲	۰/۰۲۸
S19	۱۰	۹	۳۳	۳۱	۸۴	۹۱	۰/۰۲۰	۰/۰۱۴
S20	۱۳	۹	۵۰	۳۵	۱۵۲	۱۲۲	۰/۰۱۶	۰/۰۲۹
In- Factory	۸		۳۱		۱۱۶		۰/۰۲۹	

۴-۶-۱۳- توریوم و اورانیوم (Th, U)

مطابق جدول ۴-۸ محدوده غلظت توریوم (mg/kg) در عمق اول و دوم به ترتیب ۳/۴-۱/۷ و ۳/۸-۱/۷، و محدوده غلظت اورانیوم (mg/kg) در هر دو عمق یکسان و معادل ۰/۷-۰/۴ می باشد که نسبت به متوسط خاکهای جوان ناچیز است. تحرک Th و U در طی فرایندهای هوازدگی به مقدار زیادی به گروه میزبانی کانیها وابسته است. وقتی این عناصر متحرک می شوند، احتمالاً به طور کامل به عنوان هیدروکسیدها رسوب داده و یا جذب سطحی می شوند و کمپلکسهایی از قبیل کربناتها، فسفاتها و آرسناتها تشکیل می دهند. غلظت Th و U (mg/kg) خاکهای مختلف جهان به ترتیب در محدوده ۱۰/۵-۳/۴ و ۱۱-۱/۲ تغییر می کند (Kabata-Pendias and Mukherjee, 2007).

۴-۶-۱۴- طلا (Au)

میزان طلا در نمونه‌های خاک در جدول ۴-۸ آمده است. این جدول در برخی نقاط ($<0/5$) میزان این فلز را کمتر از دقت دستگاه اندازه‌گیری (ICP) نشان می‌دهد. در سایر نقاط مقدار طلا ($\mu\text{g}/\text{kg}$) در عمق اول و دوم به ترتیب در محدوده $0/6-9/8$ و $0/6-3/6$ می‌باشد. متوسط میزان معمول طلا در خاکها بین $1 \mu\text{g}/\text{kg}$ تا $3 \mu\text{g}/\text{kg}$ است (Kabata-Pendias and Mukherjee, 2007).

۴-۶-۱۵- بیسموت (Bi)

میزان بیسموت نمونه‌های خاک در جدول ۴-۸ آورده شده است. محدوده بیسموت (mg/kg) در عمق اول و دوم به ترتیب $0/1-0/3$ و $0/1-0/2$ می‌باشد. برای مقایسه داده‌های فوق با میزان مرجع بیسموت، هیچ داده‌ای از میزان بیسموت در خاکها وجود ندارد.

ادامه جدول (۴-۸) غلظت برخی عناصر سمی موجود در نمونه های خاک اطراف کارخانه

عناصر	U		Th		Au		Bi	
	mg/kg		mg/kg		$\mu\text{g}/\text{kg}$		mg/kg	
واحد	عمق اول	عمق دوم	عمق اول	عمق دوم	عمق اول	عمق دوم	عمق اول	عمق دوم
نمونه S1	0/5	0/6	1/7	1/9	9/8	3/6	0/2	0/2
S2	0/5	0/5	2/3	2/4	5/0	0/6	0/2	0/2
S3	0/4	0/4	2/1	1/9	<0/5	5/6	0/2	0/2
S4	0/4	0/5	1/7	2/0	1/7	<0/5	0/2	0/2
S5	0/5	0/5	2/0	2/3	<0/5	<0/5	0/2	0/2
S6	0/5	0/5	2/0	2/0	<0/5	<0/5	0/2	0/2
S7	0/5	0/4	2/1	2/1	2/7	<0/5	0/2	0/2
S8	0/4	0/4	1/8	1/8	1/0	0/8	0/2	0/2
S9	0/4	0/4	1/8	1/7	<0/5	1/1	0/2	0/2
S10	0/5	0/5	1/9	1/8	1/4	1/1	0/2	0/2
S11	0/4	0/4	2/0	1/9	<0/5	0/9	0/1	0/2
S12	0/5	0/5	2/3	2/1	1/2	1/9	0/2	0/2
S13	0/5	0/5	2/3	2/5	1/2	0/6	0/2	0/2
S14	0/4	0/5	2/5	2/4	<0/5	<0/5	0/2	0/2
S15	0/5	0/5	2/5	2/5	0/6	<0/5	0/2	0/2
S16	0/7	0/7	2/8	2/6	<0/5	9/8	0/2	0/1
S17	0/7	0/6	2/5	2/1	<0/5	1/3	0/1	0/1
S18	0/5	0/5	2/7	2/7	<0/5	1/4	0/2	0/2
S19	0/6	0/7	3/4	3/8	<0/5	<0/5	0/2	0/2
S20	0/6	0/5	3/3	2/4	1/5	1/1	0/3	0/2
In- Factory	0/6		2/2		<0/5		0/1	

۴-۶-۱۶- اسکاندیم (Sc)

در جدول ۴-۸، محدوده اسکاندیم (mg/kg) در خاکهای مطالعه شده در عمق اول و دوم به ترتیب ۲/۲-۴/۹ و ۲/۴-۳/۹ نشان داده شده است که در محدوده متوسط اسکاندیم خاکهای جهانی می‌باشد. بیشترین میزان اسکاندیم در عمق اول در نقطه ۲۰ مشاهده می‌شود که قطعاً به لحاظ بافت ریز خاک و همچنین اختلاف شیب با سایر نقاط ضلع جنوبی و در نتیجه تجمع رواناب مورد انتظار است. میانگین Sc در خاکهای جهان بین ۱/۵-۱۶/۶ mg/kg است که کمترین در خاکهای شنی و بیشترین در خاکهای لومی وجود دارد (Kabata-Pendias and Mukherjee, 2007).

۴-۶-۱۷- آلومینیوم (Al)

با توجه به جدول ۴-۸، غلظت آلومینیوم (%) در عمق اول و دوم نمونه‌های خاک به ترتیب ۲/۵۹-۱/۱۹ و ۱/۰۵-۱/۶۳ می‌باشد. در عمق اول کمترین و بیشترین میزان Al به ترتیب در نمونه کارخانه (حاوی بیشترین میزان شن) و نمونه ۲۰ (حاوی بیشترین میزان رس) مشاهده شد. Al دارای فراوانی ۰.۸٪ در پوسته زمین و ۰.۴٪-۱٪ در خاک می‌باشد (Kabata Pendias and Mukherjee, 2007) که با مقایسه داده‌های مربوط به آلومینیوم حاصل از تحقیق با مقدار کلی آن، می‌توان به این نتیجه رسید که میزان آلومینیوم در خاکهای اطراف کارخانه لوله‌گستر کمتر از میزان کلی آن در پوسته زمین و خاک می‌باشد.

۴-۶-۱۸- گالیم (Ga)

محدوده گالیم (mg/kg) در خاکهای نمونه برداری شده از منطقه در عمق اول و دوم به ترتیب ۳-۷ و ۳-۵ می‌باشد (جدول ۴-۸). از طرفی میزان گالیم (mg/kg) در پوسته زمین و خاکها به ترتیب در محدوده ۱۵-۱۹ و ۳-۷۰ است که میزان گالیم در خاکهای مورد مطالعه نسبت به محدوده آن در خاکهای جوان کم می‌باشد. همچنانکه در نمونه‌های مطالعه شده طی تحقیق حاضر، حداکثر میزان گالیم در نقطه ۲۰ با ۰.۶۶٪ رس دیده می‌شود که بیانگر رابطه مثبت توزیع گالیم در خاکها با اجزاء رس است (Kabata-Pendias and Mukherjee, 2007)

ادامه جدول (۸-۴) غلظت برخی عناصر سمی موجود در نمونه های خاک اطراف کارخانه

عنصر	Se		Sc		Al		Ga	
	واحد	mg/kg	mg/kg	mg/kg	(%)	mg/kg	mg/kg	
نمونه	عمق اول	عمق دوم	عمق اول	عمق دوم	عمق اول	عمق دوم	عمق اول	عمق دوم
	S1	<۰/۵	۰/۵	۲/۲	۲/۴	۱/۲۴	۱/۲۹	۳
S2	<۰/۵	۰/۵	۳/۰	۳/۳	۱/۵۰	۱/۵۵	۵	۵
S3	<۰/۵	۰/۵	۳/۲	۳/۲	۱/۶۱	۱/۵۹	۵	۴
S4	۰/۶	۰/۵	۲/۹	۳/۰	۱/۴۱	۱/۵۳	۴	۴
S5	<۰/۵	۰/۵	۲/۹	۳/۲	۱/۵۲	۱/۵۵	۴	۴
S6	<۰/۵	۰/۵	۳/۲	۳/۱	۱/۴۷	۱/۵۳	۴	۴
S7	<۰/۵	۰/۵	۳/۱	۳/۰	۱/۴۶	۱/۴۶	۴	۴
S8	<۰/۵	۰/۵	۳/۰	۲/۹	۱/۵۳	۱/۵۴	۴	۴
S9	<۰/۵	۰/۵	۳/۰	۳/۰	۱/۴۹	۱/۵۶	۴	۴
S10	<۰/۵	۰/۵	۳/۱	۳/۰	۱/۶۲	۱/۶۳	۴	۴
S11	<۰/۵	۰/۵	۲/۸	۲/۶	۱/۳۰	۱/۳۳	۴	۳
S12	<۰/۵	۰/۵	۳/۰	۲/۹	۱/۴۴	۱/۴۵	۴	۴
S13	<۰/۵	۰/۵	۳/۰	۳/۱	۱/۳۷	۱/۴۶	۴	۴
S14	<۰/۵	۰/۵	۳/۳	۳/۵	۱/۵۹	۱/۶۳	۴	۴
S15	<۰/۵	۰/۵	۳/۳	۳/۶	۱/۶۴	۱/۵۸	۴	۴
S16	<۰/۵	۰/۵	۳/۱	۲/۷	۱/۳۸	۱/۱۴	۴	۳
S17	<۰/۵	۰/۵	۲/۷	۲/۷	۱/۲۴	۱/۰۵	۳	۳
S18	<۰/۵	۰/۵	۳/۷	۳/۹	۱/۶۷	۱/۶۳	۴	۵
S19	<۰/۵	۰/۶	۳/۰	۳/۱	۱/۳۶	۱/۵۶	۴	۴
S20	<۰/۵	۰/۵	۴/۹	۲/۸	۲/۵۹	۱/۲۹	۷	۴
In- Factory	<۰/۵		۲/۹		۱/۱۹		۴	

در جدول ۸-۴، میزان برخی از عناصر از قبیل W, Hg, Tl, Te, Se کمتر از دقت دستگاه اندازه گیری

(ICP) می باشد. این بدان معنی است که غلظت این عناصر در خاک منطقه بسیار اندک است.

ادامه جدول (۴-۸) غلظت برخی عناصر سمی موجود در نمونه های خاک اطراف کارخانه

عناصر	W		Hg		Tl		Te	
واحد	mg/kg		mg/kg		mg/kg		mg/kg	
نمونه	عمق اول	عمق دوم	عمق اول	عمق دوم	عمق اول	عمق دوم	عمق اول	عمق دوم
S1	<۰/۱	<۰/۱	۰/۰۲	۰/۰۲	۰/۱	۰/۱	<۰/۲	<۰/۲
S2	<۰/۱	<۰/۱	۰/۰۱	<۰/۰۱	۰/۱	۰/۱	<۰/۲	<۰/۲
S3	<۰/۱	<۰/۱	<۰/۰۱	<۰/۰۱	۰/۱	۰/۱	<۰/۲	<۰/۲
S4	<۰/۱	<۰/۱	<۰/۰۱	<۰/۰۱	<۰/۱	۰/۱	<۰/۲	<۰/۲
S5	<۰/۱	<۰/۱	۰/۰۱	<۰/۰۱	۰/۱	۰/۱	<۰/۲	<۰/۲
S6	<۰/۱	<۰/۱	<۰/۰۱	<۰/۰۱	<۰/۱	۰/۱	<۰/۲	<۰/۲
S7	<۰/۱	<۰/۱	<۰/۰۱	<۰/۰۱	۰/۱	<۰/۱	<۰/۲	<۰/۲
S8	<۰/۱	<۰/۱	<۰/۰۱	۰/۰۱	۰/۱	۰/۱	<۰/۲	<۰/۲
S9	<۰/۱	<۰/۱	<۰/۰۱	<۰/۰۱	۰/۱	۰/۱	<۰/۲	<۰/۲
S10	<۰/۱	<۰/۱	<۰/۰۱	<۰/۰۱	۰/۱	۰/۱	<۰/۲	<۰/۲
S11	<۰/۱	<۰/۱	<۰/۰۱	<۰/۰۱	۰/۱	۰/۱	<۰/۲	<۰/۲
S12	<۰/۱	<۰/۱	<۰/۰۱	۰/۰۱	۰/۱	۰/۱	<۰/۲	<۰/۲
S13	<۰/۱	<۰/۱	<۰/۰۱	۰/۰۱	۰/۱	۰/۱	<۰/۲	<۰/۲
S14	<۰/۱	<۰/۱	<۰/۰۱	<۰/۰۱	۰/۱	۰/۱	<۰/۲	<۰/۲
S15	<۰/۱	<۰/۱	<۰/۰۱	<۰/۰۱	۰/۱	۰/۱	<۰/۲	<۰/۲
S16	<۰/۱	<۰/۱	<۰/۰۱	<۰/۰۱	۰/۳	۰/۲	<۰/۲	۰/۳
S17	<۰/۱	<۰/۱	<۰/۰۱	<۰/۰۱	۰/۲	۰/۲	<۰/۲	<۰/۲
S18	<۰/۱	<۰/۱	<۰/۰۱	<۰/۰۱	۰/۱	۰/۱	<۰/۲	<۰/۲
S19	<۰/۱	<۰/۱	<۰/۰۱	<۰/۰۱	<۰/۱	۰/۱	<۰/۲	<۰/۲
S20	<۰/۱	<۰/۱	<۰/۰۱	۰/۰۱	۰/۲	۰/۱	<۰/۲	<۰/۲
In-Factory	<۰/۱		<۰/۰۱		<۰/۱		<۰/۲	

در جدول (۴-۹) نیز اسامی عناصر بررسی شده با حداکثر غلظت استاندارد آنها در خاک آورده

شده است.

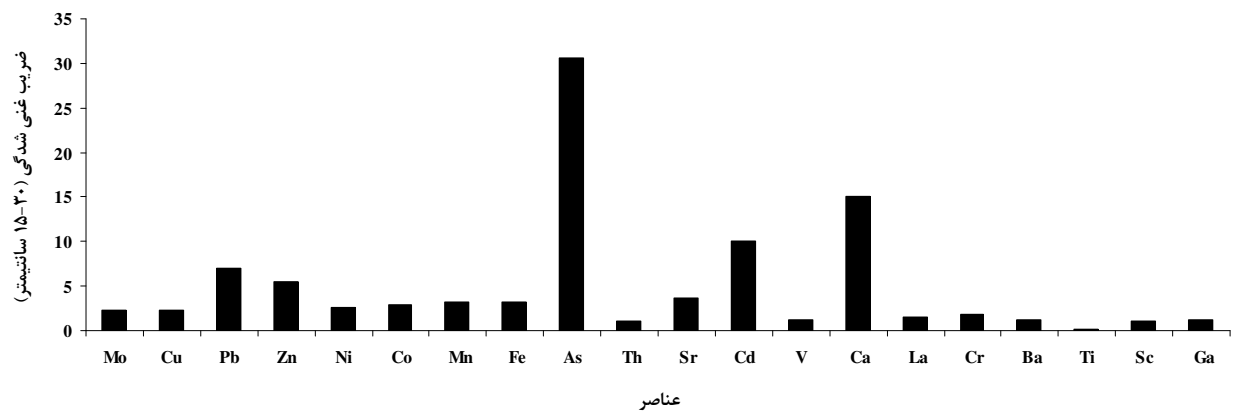
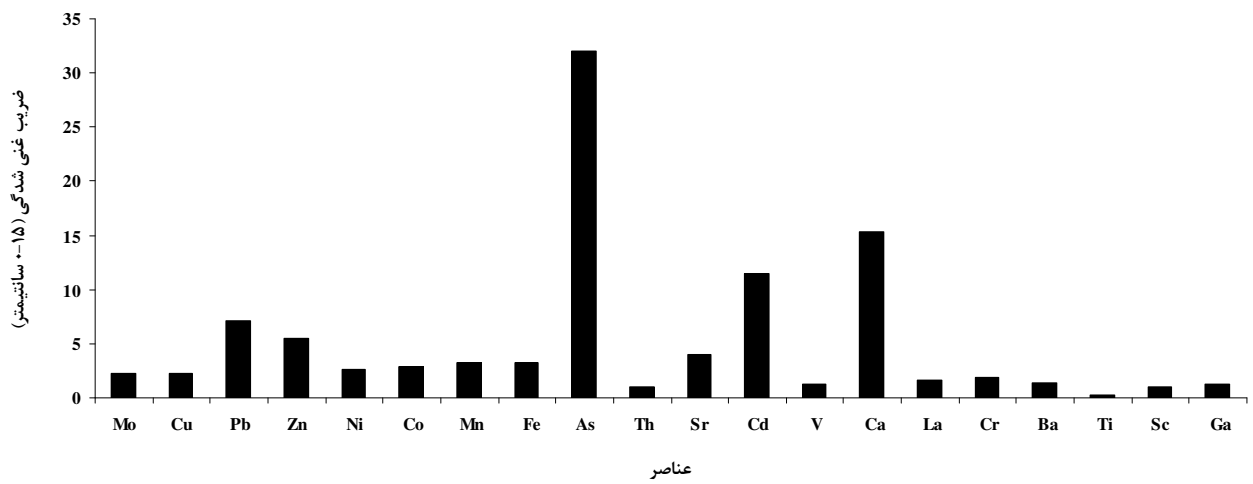
جدول (۴-۹) اسامی عناصر بررسی شده با حداکثر غلظت استاندارد آنها در خاک

عناصر	محدوده عمق اول (min-max)	محدوده عمق دوم (min-max)	حداکثر غلظت استاندارد (ppm)
آرسنیک (As)	۶/۷-۱۲/۲	۶/۰-۱۰/۴	۱۰ (Cairneq, 1987)
نیکل (Ni)	۲۷/۷-۶۷/۶	۳۰/۰-۴۶/۴	۳۳/۷ (Ahmad et al., 2005)
مس (Cu)	۱۷/۳-۳۱/۲	۱۵/۷-۲۳/۸	۲۵/۸ (Ahmad et al., 2005)
روی (Zn)	۶۳-۱۰۷	۶۱-۱۰۲	۱۳۰ (Cairneq, 1987)
کروم (Cr)	۲۹-۵۰	۲۶-۴۲	۸۴ (Ahmad et al., 2005)
منگنز (Mn)	۴۶۷-۷۶۱	۳۵۹-۶۰۹	۷۶۰ (Ahmad et al., 2005)
سرب (Pb)	۱۵/۲-۲۴/۱	۱۴/۷-۲۰/۴	۲۹/۲ (Ahmad et al., 2005)
آهن (Fe)	۱۷۷۰۰-۳۳۳۰۰	۱۸۳۰۰-۲۶۷۰۰	۳۲۰۰۰ (Ahmad et al., 2005)

۴-۷- ضریب غنی‌شدگی (EF)

بر اساس این ضریب می‌توان مقدار یک عنصر را نسبت به مقدار طبیعی خود سنجید و همان‌طور که در بخش‌های قبلی ذکر گردید، جهت ارزیابی غنی‌شدگی یک محیط توسط محیطی دیگر مورد استفاده قرار می‌گیرد (Loska et al., 1995، دلیجانی و همکاران، ۱۳۸۸). محاسبه این ضریب روش مناسبی جهت تعیین منشأ طبیعی و انسان‌زاد آلودگی می‌باشد (Adamo et al., 2005). مقادیر غنی‌شدگی میانگین غلظت عناصر مورد بررسی عمق اول و عمق دوم، به صورت نمودار نشان داده شده‌اند (شکل ۴-۲).

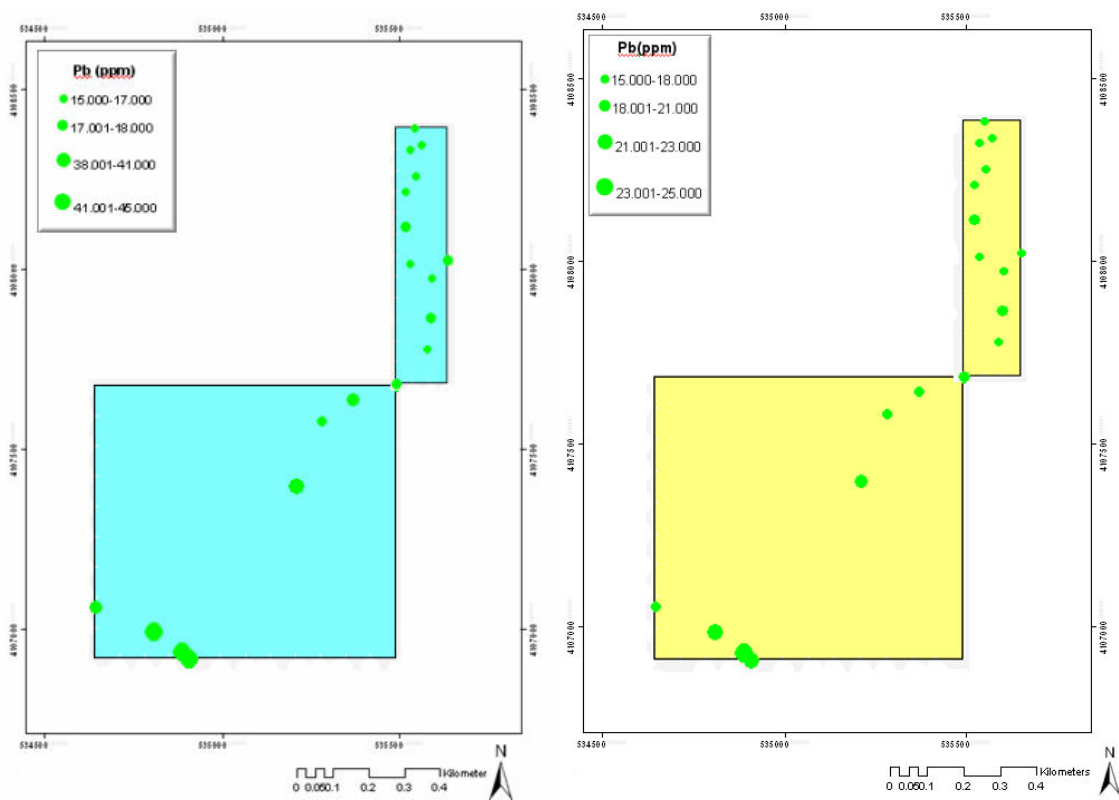
مقادیر میانگین ضریب غنی‌شدگی در عمق اول و دوم به ترتیب برای مولیبدن ۲/۲۶ و ۲/۲۵، مس ۲/۲۶ و ۲/۲۳، سرب ۷/۰۷ و ۷/۰۳، روی ۵/۴۴ و ۵/۴۵، نیکل ۲/۶۶ و ۲/۶۶، کبالت ۲/۹۱ و ۲/۹۵، منگنز ۳/۲۵ و ۳/۲۲، آهن ۳/۲ و ۳/۲۶، آرسنیک ۳۲/۰۵ و ۳۰/۶۶، توریوم ۱/۰۴ و ۱/۰۶، استرونتیوم ۳/۹۴ و ۳/۷۱، کادمیوم ۱۱/۴۱ و ۱۰/۱۱، وانادیوم ۱/۲ و ۱/۲۳، کلسیم ۱۵/۲۷ و ۱۵/۰۸، لانتانیوم ۱/۵۷ و ۱/۵۹، کروم ۱/۹۱ و ۱/۸۷، باریم ۱/۳۱ و ۱/۲۶، تیتانیوم ۰/۲۱ و ۰/۲۱، اسکاندیوم ۱/۰۵ و ۱/۰۷ و گالیم ۱/۲۲ و ۱/۲۴ است. بر اساس طبقه‌بندی چن و همکاران (Chen et al., 2007) در خاک‌های منطقه، تیتانیوم بدون غنی‌شدگی ($EF < 1$)؛ مولیبدن، مس، نیکل، کبالت، توریوم، وانادیوم، لانتانیوم، کروم، باریم، اسکاندیوم و گالیم غنی‌شدگی اندک ($EF = 1-3$)؛ منگنز، آهن و استرونتیوم غنی‌شدگی متوسط ($EF = 3-5$)؛ سرب و روی غنی‌شدگی نسبتاً شدید ($EF = 5-10$)؛ کادمیوم و کلسیم غنی‌شدگی شدید ($EF = 10-25$) و آرسنیک غنی‌شدگی بسیار شدید ($EF = 25-50$) را نشان می‌دهند. طبیعی بودن منشأ عناصری با مقادیر $EF < 10$ و تأثیر فعالیتهای انسانی در تجمع عناصری با $EF > 10$ ، مورد تأیید قرار می‌گیرد (Rey et al., 2009).



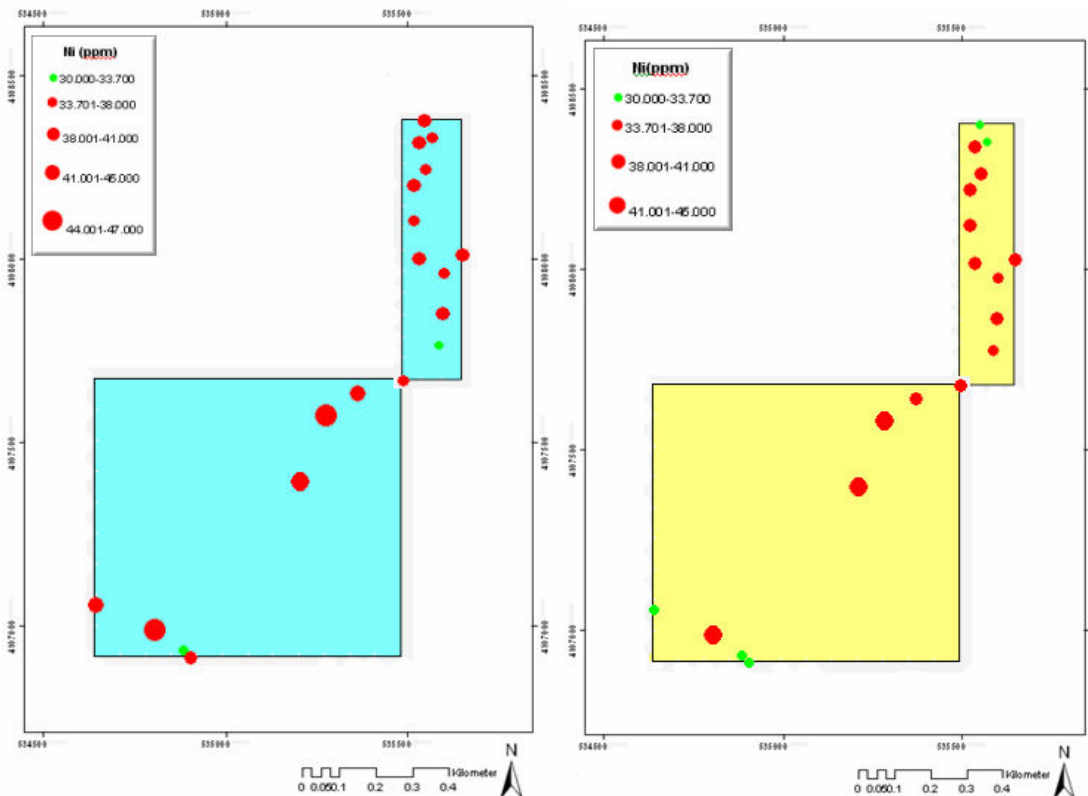
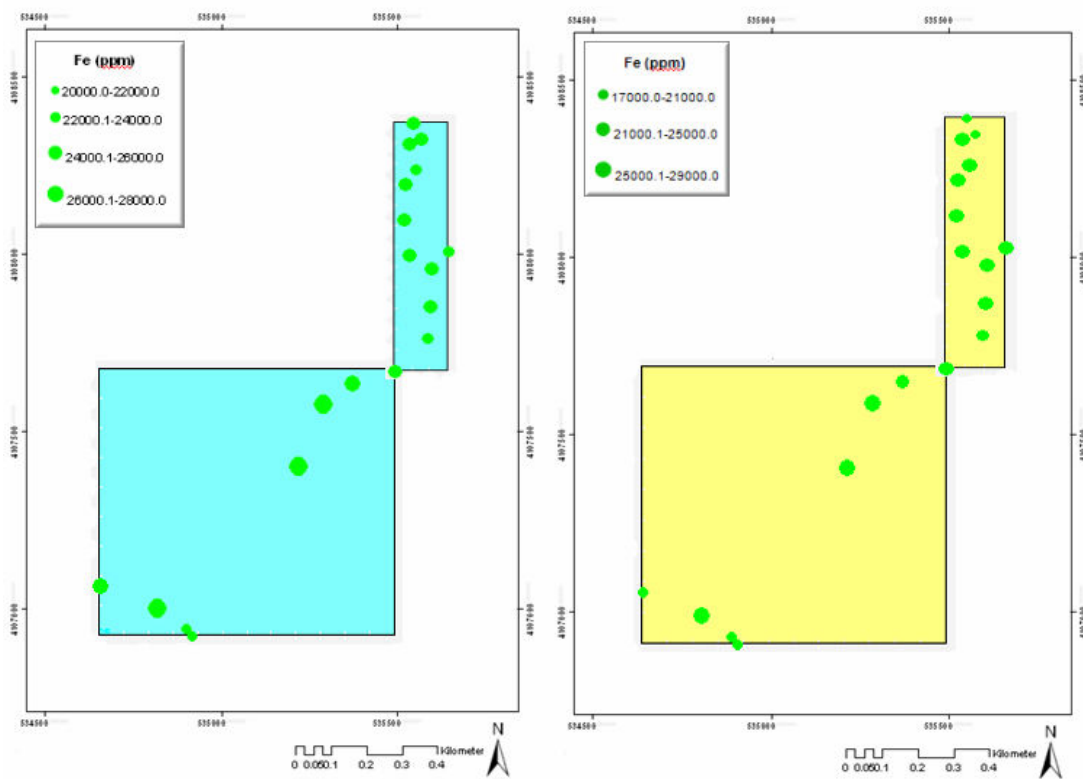
شکل (۲-۴) ضرب غنی شدگی به ترتیب عمق اول و دوم

۴-۸- توزیع فضایی فلزات

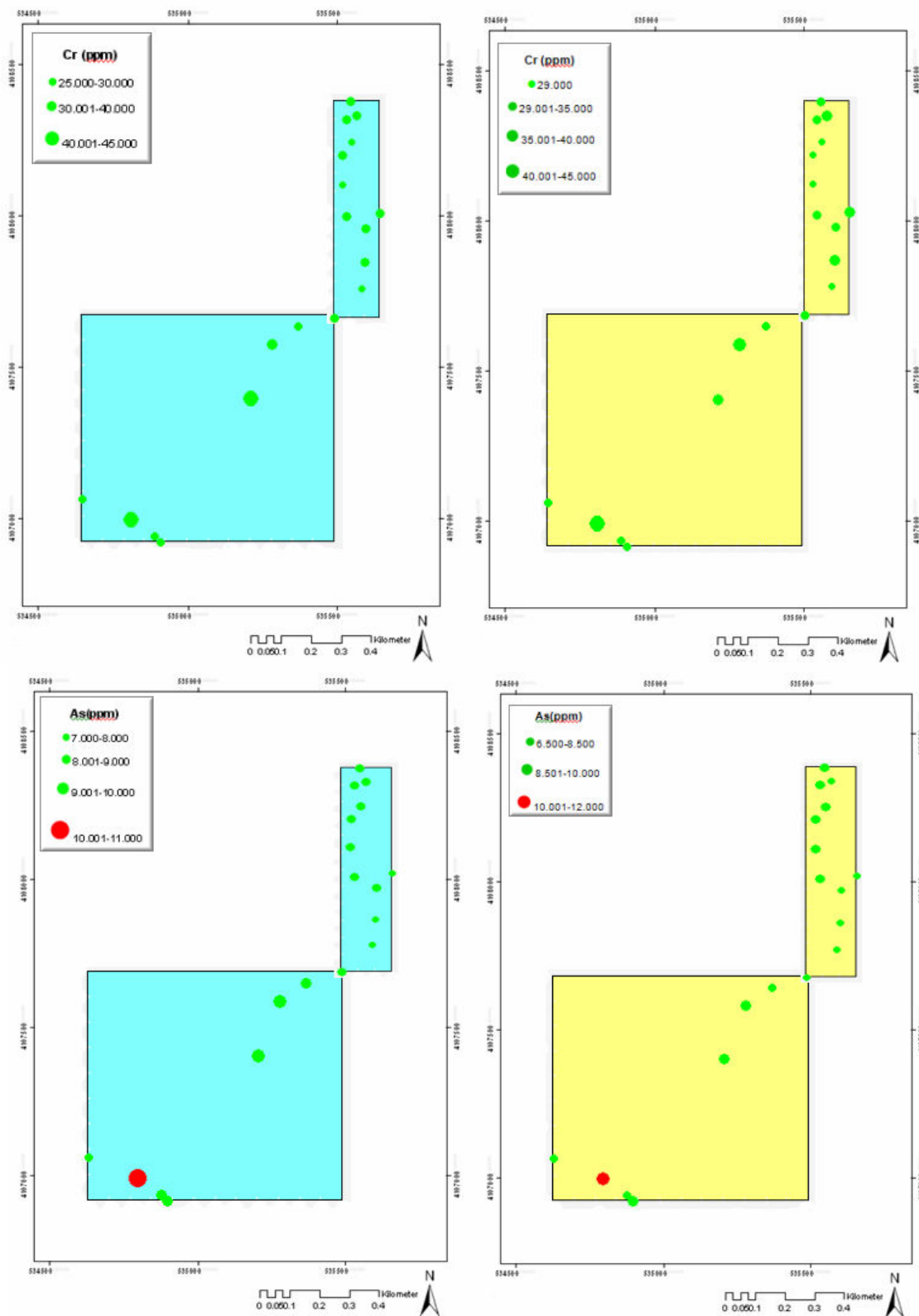
توزیع فضایی غلظت فلزات سنگین با هدف تعیین منابع ممکن غنی سازی و شناسایی منطقه داغ به همراه غلظت بالای فلزات مفید است (Burgos et al., 2008). نقشه‌های که در ادامه آمده است توزیع برخی از عناصر سنگین مورد بررسی در خاکهای سطحی منطقه در نقاط نمونه‌برداری شده توسط نرم افزار $GS^{+5.1}$ تهیه شد.



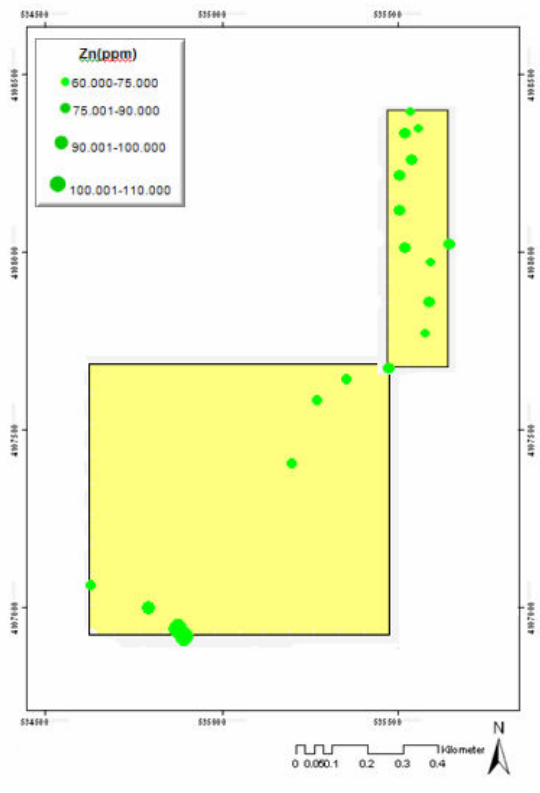
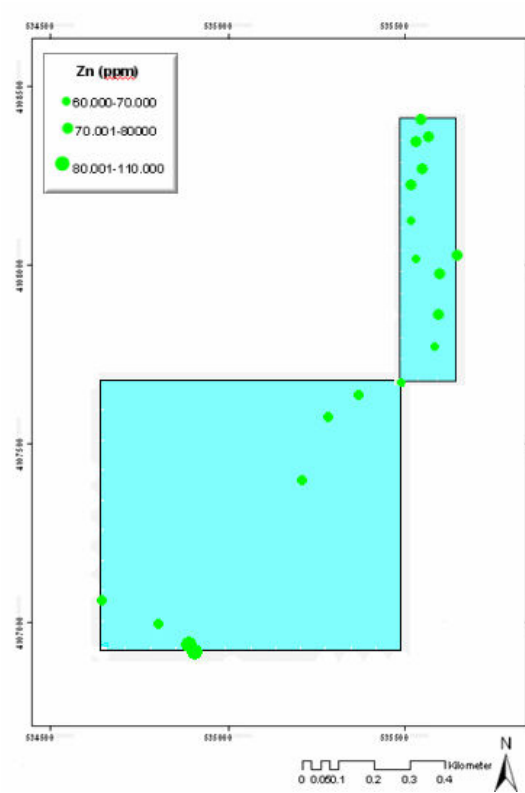
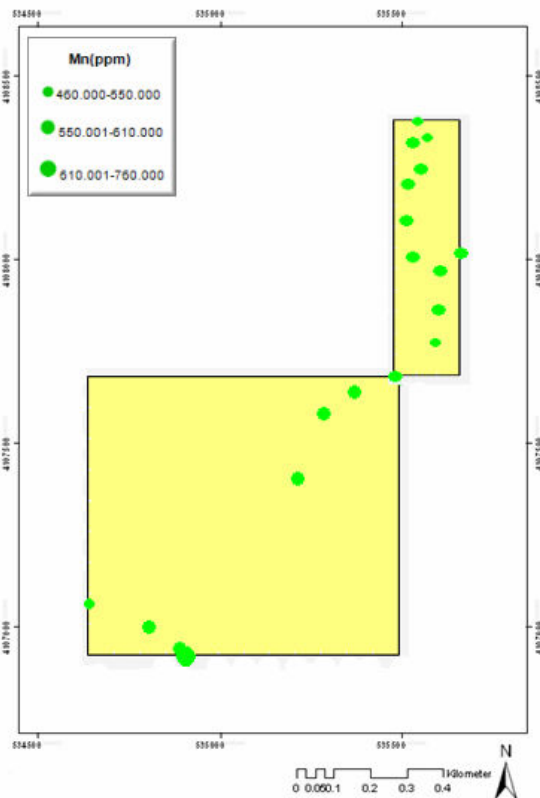
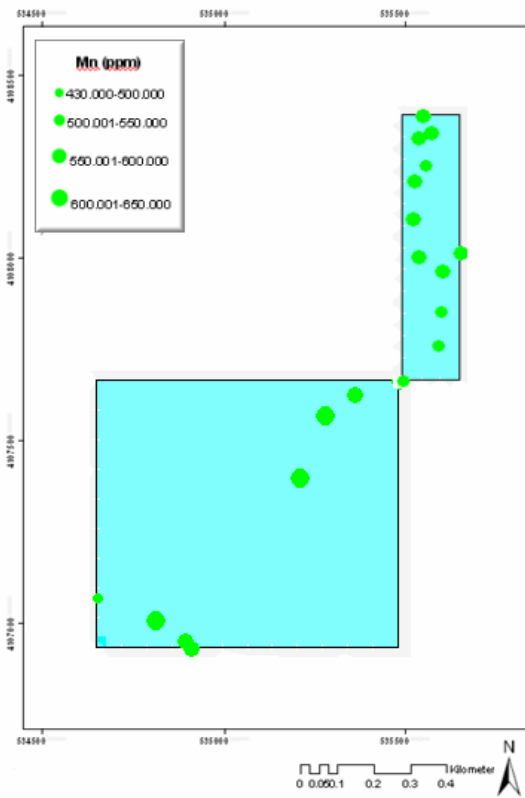
شکل (۳-۴) نقشه‌های توزیع غلظت سرب در ناحیه. مقادیر غلظت سرب با حداکثر غلظت مجاز (جدول ۴-۹) مقایسه شده‌اند. (عکس زمینه زرد و آبی به ترتیب مربوط به عمق اول و دوم)



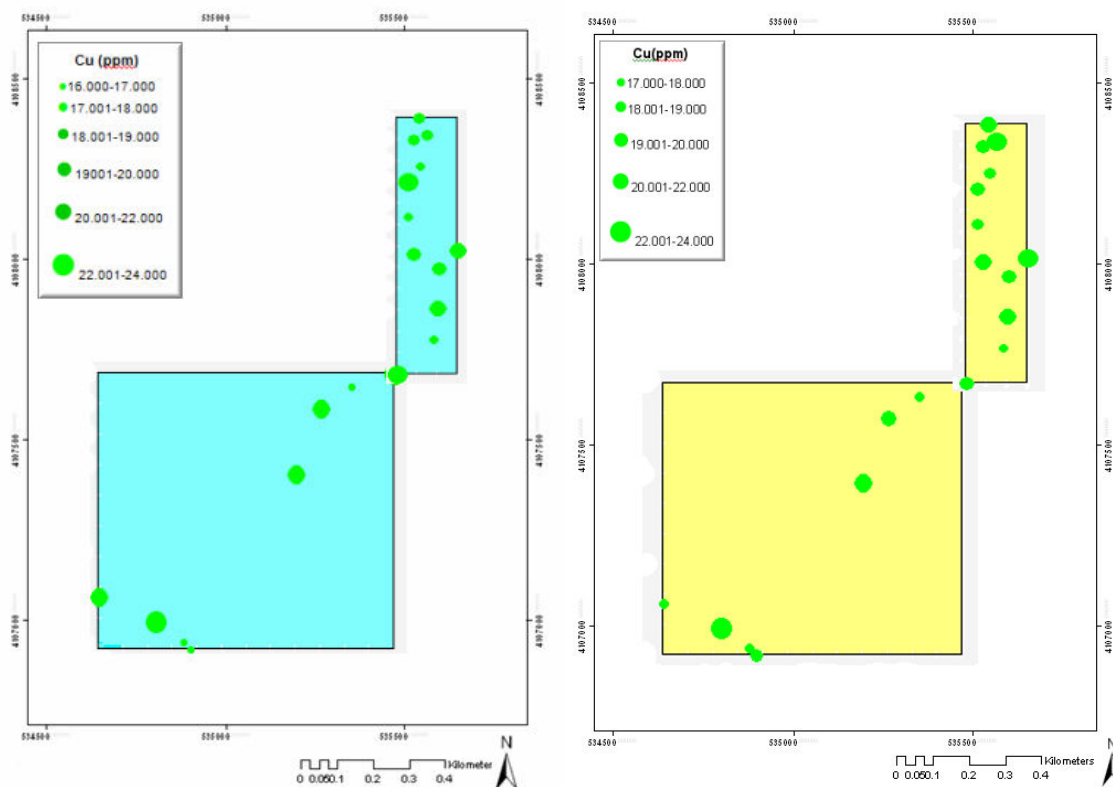
شکل (۴-۴) نقشه‌های توزیع غلظت آهن و نیکل در ناحیه. مقادیر غلظت با حداکثر غلظت مجاز (جدول ۴-۹) مقایسه شده‌اند. (عکس زمینه زرد و آبی به ترتیب مربوط به عمق اول و دوم)



شکل (۴-۵) نقشه‌های توزیع غلظت کروم و آرسنیک در ناحیه. مقادیر بالاتر از حداکثر غلظت مجاز (جدول ۴-۹) به صورت قرمز رنگ مشخص شده‌اند. (عکس زمینه زرد و آبی به ترتیب مربوط به عمق اول و دوم)



شکل (۴-۶) نقشه‌های توزیع غلظت منگنز و روی در ناحیه. مقادیر غلظت با حداکثر غلظت مجاز (جدول ۴-۹) مقایسه شده‌اند. (عکس زمینه زرد و آبی به ترتیب مربوط به عمق اول و دوم)

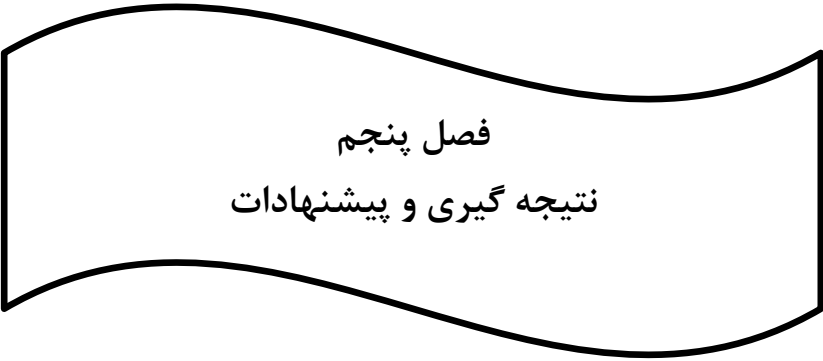


شکل (۴-۷) نقشه‌های توزیع غلظت مس در ناحیه. مقادیر غلظت با حداکثر غلظت مجاز (جدول ۴-۹) مقایسه شده‌اند. (عکس زمینه زرد و آبی به ترتیب مربوط به عمق اول و دوم)

مطابق شکل‌های فوق غلظت سرب، مس، آهن، کروم، منگنز و روی از حداکثر حد مجاز خود در خاک تجاوز نکرده است. غلظت آرسنیک در هر دو عمق در نقطه ۱۸ بالاتر از حداکثر غلظت مجاز آن در خاک است (Cairneq, 1987). غلظت نیکل، در عمق اول در اکثر نقاط بالاتر از حداکثر غلظت مجاز آن (Ahmad et al., 2005) است. در حالی که در عمق دوم در مقایسه با عمق اول، در تعداد نقاط بیشتری از حداکثر غلظت مجاز خود (Ahmad et al., 2005) تجاوز کرده است. بنابراین در منطقه شاهد آلودگی اندک آرسنیک و همچنین آلودگی وسیع نیکل هستیم.

ضمناً نقاط ۲۰ و داخل کارخانه به دلیل دور بودن از سایر نقاط و عدم قرارگیری آنها در نقشه

در شکل‌های (۴-۳) تا (۴-۷) مشخص نمی‌باشد.



فصل پنجم
نتیجه گیری و پیشنهادات

۵-۱- نتیجه گیری

به طور کلی نتایج حاصل از این تحقیق نشان می‌دهد که فرایند مصرف آب در کارخانه لوله‌گستر اسفراین از سیستم برگشت‌پذیر^۱ تبعیت می‌کند. به این معنی که آب مصرفی در فرایندهای مختلف کارخانه بعد از تصفیه فیزیکی، مجدداً در چرخه تولید قرار می‌گیرد. لذا شرکت لوله‌گستر از نقطه نظر پساب هیچ گونه تهدیدی برای اراضی کشاورزی اطراف محسوب نمی‌شود.

آلودگی ناشی از فلزات سنگین در خاکهای ضلع جنوبی و جنوب‌شرقی کارخانه لوله‌گستر قابل مشاهده است. این آلودگی عمدتاً در مورد عناصر آرسنیک و نیکل مشاهده شد که با توجه به شاخص غنی‌شدگی، آرسنیک غنی‌شدگی بسیار شدید و نیکل نیز غنی‌شدگی اندک را نشان می‌دهد. از عوامل مؤثر در ایجاد این آلودگیها می‌توان وجود حوضچه خاکی کارخانه لوله‌گستر و فعالیت کارخانه ریخته‌گری برشمرد.

با افزایش میزان رس در بافت خاک، غلظت فلزات سنگین نیز افزایش داشت به طوری که در نقطه ۲۰ با بافت رسی سیلتی، غلظت عناصری همچون آرسنیک، سرب، نیکل، کبالت، وانادیوم، کروم، گالیم بیشتر از سایر نقاط بود.

کارخانه ریخته‌گری واقع در مجاورت کارخانه لوله‌گستر تقریباً در تمام طول سال مشغول به فعالیت است. این کارخانه عمده آلودگی خود را به شکل گاز و از طریق دودکشها به هوا متصاعد می‌کند. این گازها و غبارها در نتیجه وزش باد مسافتی را طی کرده و در نتیجه ریزش‌های جوی و یا عدم وزش باد از طریق ته‌نشست بر روی گیاهان و خاک منطقه قرار می‌گیرند. از آنجائیکه باد غالب منطقه عمدتاً در جهت شمال غربی به سمت جنوب شرقی است لذا این آلودگیهای گازی نیز در جهت جنوب شرقی حرکت کرده و نهایتاً روی سطوح مختلف قرار می‌گیرند. با توجه به اینکه آلودگی به شکل گاز و غبار منتشر شده به هوا در فعالیتهای کارخانه لوله‌گستر به چشم نمی‌خورد. لذا عمده آلودگیهای فلزی در شکل گازی از طریق مجتمع ریخته‌گری است.

¹ Reverse system

۵-۲- پیشنهادها

با توجه به نتایج حاصل از این تحقیق موارد ذیل پیشنهاد می گردد:

- ☑ پایش بافت خاک زیرین داخل کارخانه لوله گستر و پایش ویژه بافت بخشی از کارخانه که برای تخلیه روغنهای مصرفی کارخانه منظور گردیده، ضروری است تا با توجه به بافت خاک و نوع افقهای زیرین خاک سطحی از تأثیر این بخش در آلودگی فلزات سنگین در اراضی کشاورزی اطراف کارخانه اطمینان حاصل کرد.
- ☑ نمونه برداری از خاک و گیاهان منطقه از فواصل دورتر از محل فعالیت مجتمع صنعتی اسفراین ضرورت دارد. زیرا بدین وسیله از تأثیر آلایندههای گازی تولیدی توسط کارخانه ریخته گری روی خاک و گیاهان منطقه و همچنین شعاع تأثیر این ذرات گازی می توان اطلاعات کسب کرد چراکه فرایند ته نشست اتمسفری عمدتاً تا مسافت های طولانی تأثیرگذار است.
- ☑ بایستی مخزن مناسبی برای تخلیه روغنهای مصرفی کارخانه منظور گردد تا امکان ایجاد آلودگی از این طریق کاهش یابد.
- ☑ از آنجا که غلظت برخی از فلزات سنگین و شبه فلزات در اراضی اطراف کارخانه بالاتر از حداکثر مقدار مجاز آن است لذا بایستی اقدامات اصلاحی برای کاهش این آلایندهها صورت گیرد. از جمله این اقدامات استفاده از روشهای زیست پالایی^۱ و گیاه پالایی^۲ پیشنهاد می شود که با توجه به شرایط اقلیمی و آب و هوایی منطقه بایستی گزینه مناسب انتخاب و مورد استفاده قرار گیرد. لازم است در راستای تحقق این امر مدیریت مجتمع صنعتی اسفراین با سازمان حفاظت از محیط زیست همراه شده و از چنین طرحهای اصلاحی حمایت کرده و در کاهش آلودگی محیط زیست گام مهمی بردارد.

^۱ Bioremediation

^۲ Phytoremediation

منابع

منابع فارسی

- اوستان، ش.، (۱۳۸۳)، ترجمه، "شیمی خاک (با نگرش زیست محیطی)"، دانشگاه تبریز.
- برزگر، ع.، (۱۳۸۷)، "خاکهای شور و سدیمی: شناخت و بهره وری"، دانشگاه شهید چمران
- بینا ب، ابطحی محصل م، وحید دستجردی م.، (۱۳۸۲) "استفاده از خاک اره در حذف فلزات سنگین از فاضلاب- های صنعتی"، پژوهش در علوم پزشکی، سال هشتم، دوماهنامه مرداد و شهریور ۱۳۸۲، صفحه ۱۹.
- جوادزاده ه.، (۱۳۸۰) "کتاب خراسان"، کانون آگهی ایران نوین، ص ۱۴۷-۱۴۴.
- دلیجانی، ف.، کاظمی، غ.، پروین نیا، م.، خاکشور، م.، (۱۳۸۸)، "غنی شدگی و توزیع فلزات سنگین در خاکهای منطقه ویژه اقتصادی پارس جنوبی (عسلویه)"، هشتمین کنگره بین المللی مهندسی عمران، دانشگاه شیراز.
- روانبخش م ح.، (۱۳۸۵)، پایاننامه کارشناسی ارشد: "تاثیر لجن فاضلاب و زمان بر انحلال پذیری و توزیع گونه های نیکل و کادمیوم در خاکهای آهکی"، دانشکده کشاورزی، دانشگاه فردوسی مشهد.
- سالاردینی، ع. ۱۳۸۲. "حاصلخیزی خاک". انتشارات دانشگاه تهران
- صادقی، ع.، (۱۳۸۰)، "جغرافیای خاکها" دانشگاه پیام نور.
- علیزاده، ا. (۱۳۸۳)، "فیزیک خاک"، انتشارات دانشگاه فردوسی مشهد.
- غازان شاهی، ج.، (۱۳۸۵)، ترجمه، "آنالیز خاک و گیاه"، انتشارات آبیژ، تهران.
- فرامرزی، م.ر و ولی نژاد، ع.، (۱۳۷۸) ترجمه "طراحی و ساخت قالب های دایکاست"، نشر طراح، تهران.
- فکور، ج.، (۱۳۶۸)، "گزارش شهرستان اسفراین از دیدگاه محیط زیست"، اداره کل حفاظت محیط زیست خراسان، مرداد، ص ۳۵ - ۳۴.
- گلچین ا. و شفیع س.، (۱۳۸۵) "بررسی کارخانه سرب و روی زنجان بر آلودگی خاک تا شعاع ۱۰ کیلومتری کارخانه" همایش خاک، محیط زیست و توسعه پایدار، کرج.
- مرکز آمار ایران، (۱۳۶۵) "نتایج تفصیلی شهرستان اسفراین"، سرشماری عمومی نفوس و مسکن، مهرماه، ص ۱.
- محمدی، م.، شیروانی ماهانی، س.، حق نیا، غ.، (۱۳۸۵)، "مقایر جذب روی و کادمیم در تربچه و شاهی و بررسی اثرات متقابل آنها"، همایش خاک محیط زیست و توسعه.
- وزارت نیرو، مهندسین مشاور مهتاب، (۱۳۵۶)، "طرح آب رسانی شهرهای استان خراسان و سمنان"، گزارش شناسایی، اسفراین، ص ۳۲.
- وزارت نیرو، مهندسین مشاور پاملو، (۱۳۵۶)، "مطالعات توسعه بهره برداری از منابع آب منطقه جوبین - اسفراین"، گزارش نهایی، جلد اول، مهر، ص ۲۵.
- ولایتی، س.، توسلی، س.، (۱۳۷۰)، "منابع و مسائل آب استان خراسان"، مؤسسه چاپ و انتشارات آستان قدس رضوی، چاپ اول، ص ۱۳۰-۱۲۹.

- Abedin M. J. Feldmann J. and Meharg A. A. (2002) "**Uptake kinetics of arsenic species in rice plant**" *Plant Physiol.* 128, pp 1120-1128.
- Adamo, P., Arenzo, M., Imperato, M., Naimo, D., Nardi, G., Stanzione, D., (2005), "**Distribution and partition of heavy metal in surface and sub-surface sediments of Naplescity Por**", *Chemosphere*, v. 61, p. 800-809.
- Adriano D. C. (1986) "**Trace Elements in the Terrestrial Environment**", New York: Springer-Verlag.
- Adriano D. C. (2001) "**Trace elements in Terrestrial environment**", 2nd ed. Springer, New York.
- Ahmad I. Hayat S. and Pichtel J. (2005), "**Heavy Metal Contamination of Soil: Problems and Remedies**", Science Publishers, Inc, United States of A merica.
- Akhtar N. Iqbal J. and Iqbal M. (2004), "**Removal and recovery of nickel (II) from aqueous solution by loofa sponge-immobilized biomass of Chlorella sorokiniana: characterization studies**", *J. Hazard. Mater.* B108, pp 85–94.
- Allen HE (1993) "**The significance of trace metal speciation for water, sediment and soil quality criteria and standards**". In: Sloof W, de Kruijf H (eds) *Proc 2nd Intern European Conference on Ecotoxicology, Sci Total Environ, Suppl 1*, pp 23–45
- Alloway B. J. (1990), "**Heavy metals in Soils**", Halsted Press, USA and Canada.
- Alloway B. J. (1995), "**Heavy metals in Soils**", Blacikie Academic and Professional, Glasgow, Scotland.
- Alloway B. J. and Ayres D. C. (1993) "**Chemical Principles of Environmental Pollution**", Blackie Academic and Professional, An imprint of Chapman and Hall, Oxford, UK, pp 291.
- Almas A, Singh BR, Sveittrup TE (1995) "**The impact of the nickel industry in Russia on concentrations of heavy metals in agricultural soils and grass in Sor-Varanger, Norway**". *Norwegian J Agric Sci* 9:61–74
- Alumaa P, Kirso U, Petersell V, Steinnes E (2002) "**Sorption of toxic heavy metals to soil: short communication**". *Int J Hyg Environ Health* 204:375–376
- Angelone M, Bini C (1992) "**Trace elements concentration in soils and plants of Western Europe**". In: Adriano DC (ed) *Biogeochemistry of trace metals*. Lewis Publ, Boca Raton, pp 19–60
- ATSDR (Agency for Toxic Substances and Disease Registry) (1994) "**Toxicological profile for zinc**". U.S. Dept of Health and Human Services. Agency for Toxic Substances and Disease Registry, Atlanta, GA
- ATSDR (Agency for Toxic Substances and Disease Registry) (1999) "**Toxicological profile for lead**". U.S. Department of Health and Human Services, Agency for Toxic Substances and Disease Registry, Atlanta, GA
- ATSDR (Agency for Toxic Substances and Disease Registry) (2002) "**Draft toxicological profile for several trace elements**". U.S. Dept Health Human Services, Agency for Toxic Substances and Disease Registry, Atlanta, GA
- Babich H. and Stotzky G. (1983), "**Synergism between nickel and copper in their toxicity to microbes: mediation by pH**", *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 6, pp 577-589.
- Bairds C. (1995), "**Environmental Chemistry**", Printed in USA pp. 384-387.

- Bañuelos G. S. and Ajwa H. A. (1999), “**TRACE ELEMENTS IN SOILS AND PLANTS: AN OVERVIEW**”. J. ENVIRON. SCI. HEALTH, A34, 4, pp 951-974.
- Barber S. (1984), “**Soil Nutrient Bioavailability**”, A Mechanistic Approach, John Wiley, New York.
- Beckett P. H. T. (1989), “**Advances in Soil Science**” Springer-Verlag, New York ,pp 143-176.
- Becquer T, Quantin C, Sicot M, Boudot J-P (2003) “**Chromium availability in ultramafic soils from New Caledonia**”. Sci Total Environ 3001:367–373
- Bejarano-Sifuentes G, Nordberg E (2003) “**Mobilisation of arsenic in the Rio Dulce Alluvial Cone, Santiago del Estero Province, Argentina**”. M.Sc. Thesis. Kungl Tekniska Hgskolan, Stockholm
- Bell, F. G.,(1998), “**Environmental Geology, Principles and Practice**”, Blackwell Science Ltd, chapter, 15.
- Bissen M, Frimmel FH (2003) “**Arsenic – A review: Part I. Occurrences, toxicity, speciation, and mobility**”. Acta Hydrochim Hydrobiol 31:9–18
- Bohn H. L. McNeal B. L. and O’Connor A. G. (1985), “**Soil Chemistry**”, second ed. Wiley-InterScience Publications, NY, USA, pp 341.
- Bolan N. S. and Duraisamy V. P. (2003), “**Roll of inorganic and organic soil amendment an ammobilisation and phytoavailability of heavy metals: a review involving specific case studies**”, Australian Journal of Soil Research, 41, pp 533-555.
- Bolan N. S. Adriano D.C and curtin D. (2003), “**Soil acidification and liming interaction with nutrient and heavy metal transformation and bioavailability**”, Advanced in Agronomy, pp 216-272.
- Bowen H. J. M. (1979), “**Environmental Chemistry of the Elements**”, Academic Press, London.
- Boucher U. Lamy I. Cambier P. and Balabane M. (2005), “**Decomposition of leaves of metallophyte Arabidopsis halleri in soil microcosms: fate of Zn and Cd from plant residues**”, Environ. Pollut. 135, pp 323–332.
- Bhattacharya P, Frisbie SH, Smith E, Naidu R, Jacks G, Sarkar B (2002) “**Arsenic in the environment: A global perspective**”. In: Sarkar B (ed) Handbook of heavy metals in the environment. Marcel Dekker, New York, pp 147–215
- Brown P.H. Welch R. M. and Cary E. E. (1987), “ **Nickel: a micronutrient essential for higher plants**”, Plant Physiology 85, pp 801-803.
- Brookes P.C. (1995), “**The use of microbial parameters in monitoring soil pollution by heavy metals**”, Biol. Fertil. Soils 19, pp 269–279.
- Brund, A., (2002), “**Concentration and mobility of lithogenic trace metals in soils: significance of anthropogenic lateral redistribution**”, Geoscience, v. 334, pp.581-582.
- Bunce N.J. (1990), “**Environmental Chemistry**”, Winers Publishing Ltd. Winnipeg Canada. pp 206-247.
- Burgos P. Madejón M. Pérez-de-Mora A. and Cabrera F. (2008), “**Horizontal and vertical variability of soil properties in a trace element contaminated area**”, International Journal of Applied Earth Observation & Geoinformation, 10, pp 11–25.
- Cairneq, T., (1987), “**Reclaiming Cantaminated Land**”. Blackie, Glasgow, London, 260.
- Cannon H. L. (1978), “**Geochem Environ.**”, 3, pp 17-31.

- Carolin J.Langdona, Trevor G. Pearceb, Andrew A. Mehargd, KirkT. Semplec, (2003) **“Interaction between earthworms and arsenic in the soil environment: a review”**, 124: 361-373.
- Chatterjee J, Chatterjee C (2000) **“Phytotoxicity of cobalt, chromium and copper in cauliflower”**. Environ Pollut 109:69–74
- Chen, C, W., Kao, C, M., Chen, C, F., Dong, C, D., (2007) **“Distribution and accumulation of heavy metals in the sediments of Kaohsinung Harbor, Taiwan”** Chemosphere, 66, p. 1431-1440.
- Chen T. Liu X. Li X. Zhao K. Zhang J. Xu J. Shi J. and Dahlgren R. A. (2009), **“Heavy metal sources identification and sampling uncertainty analysis in a field-scale vegetable soil of Hangzhou, China”**, Environmental Pollution, 157, pp 1003–1010.
- Chillers D. C. And Peterson P. J. (1987), **“In Lead, Mercury, Cadmium and Arsenic in the Environment”**, eds. Hutchinson T. S and Meema K. M. John Wiley, New York. Chapter 17.
- Chung J-B, Sa T-M (2001) **“Chromium oxidation potential and related soil characteristics in arable upland soils”**. Comm Soil Sci Plant Anal 32:1719–1733
- Connell D.W. and Miller G.J. (1984), **“Chemistry and Ecotoxicology of Pollution”**, John Wiley and Sons, NY, USA, pp 444.
- Cornu S. et al., (2001), **“The environmental impact of heavy metals from sewage sludge in ferrasols (Sao Paulo, Brazil)”**, The Science of The Total Environment 271, pp 27–48.
- Cunningham SD, Berti WR (2000) **“Phytoextraction and phytoremediation: technical, economic, and regulatory consideration of the soil-lead issue. In Terry N, Banuelos G (eds) Phytoremediation of conminated soils and water”**. CRC Press, Boca Raton, FL, pp 359–376
- Darling CTR, Thomas VG (2003) **“The distribution of outdoor shooting ranges in Ontario and the potential for lead pollution of soil water”**. Sci Total Environ 313:235–243
- Dhillon K. S. and Dhillon S. K. (1990), **“Selenium toxicity in soil- plant- animal system- A case study”**. In “Transation of 14th International Congress of Soil Science, Commission IV. 6, pp 300-305.
- Dixon N. E. Gazzola C. B lakely R. L. and Zerner B. (1975), J. Am. Chem. Soc. 97, pp 4131-4133.
- Dixon M. and Webb E. C. (1958), **“Enzymes”**. Academic Press, New York.
- Dragovic, S., Mihailovic, N., Gajic, B., (2008), **“Heavy metals in soils: distribution relationship with soil characteristics and radionuclides and multivariate assessment of contamination sources”**, Chemosphere, v. 72, p. 491-495.
- Dudas MJ (1987) **“Accumulation of native arsenic in acid sulphate soils in Alberta”**. Can J Soil Sci 67:317–331
- Dudka S (1992) **“The concentrations of some scandium subgroup trace metals in soils of Poland”** Geoderma 52:279–289
- Dudka S. and Adriano D.C. (1997), J. Environ. Qual., 26, pp 590-602
- Eisler R (1994) **“A review of arsenic hazards to plants and animals with emphasis on fishery and wildlife resources. In: Nriagu JO (ed) Arsenic in the Environment”**. Part II. Wiley, New York,
- Elzinga E. J. van Grinsven J. J. M. and Swartjes F. A. (1999), **“ General purpose Freundlich isotherms for cadmium, copper and zinc in soils”**, European Journal of Soil Science, 50, pp 139-149.
- Eriksson JE (2001) **“Concentrations of 61 trace elements in sewage sludge, farmyard manure, mineral fertilizers, precipitation and in oil and crops”**. Swedish EPA Rep 5159, Stockholm

- Ersoy A. Yunsel T. Y. and Cetin M. (2004), “**Characterization of land contaminated by heavy metal mining using geostatistical methods**”, Archives of Environmental Contamination and Toxicology 46, 162e175.
- Facchinelli A. Sacchi E. and Mallen L. (2001), “**Multivariate statistical and GIS-based approach to identify heavy metal sources in soils**”, Environmental Pollution, 114, pp 313–324.
- Farmer JG, Graham MC, Thomas RP, Licona-Manzur C, Paterson E, Campbell CD, Geelhoed JS, Lumsssdon DG, Meeussen JCL, Roe MJ, Conner A, Fallick AE, Bewley RJF (1999) “**Assessment and modeling of the environmental chemistry and potential for remediation treatment of chromium-contaminated land**”. Environ Geochem Health 21:331–337
- Ferrand E. Dumat C. Leclerc-Cessac E. and Benedetti M. (2006), “**Phytoavailability of zirconium in relation with its initial speciation and soil characteristics**”, Plant Soil, 287, pp 313–325.
- Fleming GA (1980) “**Essential micronutrients. Boron and molybdenum. In: Davies BE (ed) Applied soil trace elements**”. Wiley, New York, pp 155–197
- Folinsbee L. J. (1993), “**Human health effects of air pollution**”, Environ Health Perspect, 100, pp 45 – 46.
- Frank R, Stonefield KI, Suda P (1982) Impact of nickel contamination on the production of vegetables on an organic soil, Ontario, Canada. 1980–1981. Sci Total Environ 26:41–65
- Freedman B, Hutchinson TC (1980) “**Pollutant inputs from the atmosphere and accumulations in soils and vegetation near a nickel-copper smelter at Sudbury, Ontario, Canada**”. Can J Soil Bot 58:108–132
- Friberg L. and Elinder C. G. (1985) “**Encyclopedia of Occupational Health**”, third ed. International Labor Organization, Geneva.
- Friedel J.K. Langer T. Siebe C. and Stahr K. (2000), “**Effects of long-term waste water irrigation on soil organic matter, soil microbial biomass and its activities in central Mexico**”, Springer-Verlag, Biol Fertil Soils,31, pp 414–421.
- Fuga R. Weieh R. M. and Carry E. E. (1983), “**Nickel: An essential micronuntriient for legumea and possibly for all higher plants**”, Sciencece. 222, pp 621-623.
- Giller K.E. Witter E. and McGrath S.P. (1998), “**Toxicity of heavy metals to microorganisms and microbial processes in agricultural soils: a review**”, Soil Biol. Biochem. 30, pp 1389–1414.
- Goldberg S, Forster HS, Lesch SM, Heick EL (1993) “**Boron adsorption mechanisms on oxides, clay minerals, and soils inferred from ionic strength rffects**”. Soil Sci Soc Am J 57:704–708
- Goldberg S, Glaubig RA (1986) “**Boron absorption on California soils**”. Soil Sci Soc Am J 50:1173–1176
- Govindaraju K (1994) “**Compilation of working values and sample description for 383 geostandards**”. Geostand Newsletters, Special Issue 18:1–158
- Grafe M. Eick M. J. and Grossl P. R. (2001). “**Adsorption of Arsenate (V) and Arsenite (III) on Goethite in the Presenceand Absence of Dissolved Organic Carbon**”. Published in Soil Sci. Soc. Am. J. 65, pp 1680–1687.
- Gray C.W. McLaren R.G. Roberts A.H.C. and Condron L.M. (1999), “**The effect of long-term phosphatic fertiliser applications on the amounts and forms of cadmium in soils under pasture in New Zealand**”, Nutrient Cycling in Agroecosystems, 54, 3, pp 267–277.

Gray CW, McLaren RG, Roberts HC (2003) “**Atmospheric accession of heavy metals to some New Zealand pastoral soils**”. *Sci Total Environ* 305:105–115

Haiyan W and Wang J. (2003), “**Effect of Cd, Zn and Pb Copound Pollution on Cellery in a Ferric Acrisol**”, *Soil and Sediment Contamination*, 12, 3, pp 357-370.

Hernandez L. Probst A. Probst J.L. and Ulrich E. (2003), “**Heavy metal distribution in some French forest soils: evidence for atmospheric contamination**”, *The Science of The Total Environment*, 312, (1–3), pp 195–219.

Holdgate M. W. (1979), “**A Perspective of Environmental Pollution**” Cambridge University Press, Cambridge.

Horckmans L. Swennen R. Deckers J. and Maquil R. (2005), “**Local background concentrations of trace elements in soils: a case study in the Grand Duchy of Luxembourg**”, *Catena* 59, 3, pp 279–304.

Howe PD, Malcolm HM, Dobson S (2004) “**Manganese and its compounds: environmental aspects**”. WHO, Geneva, CICAD No 63

<http://mechanic.persiandata.com>

Hutton M. and Symon C. (1987) *Sci. Total Environ.* 57, pp 129.

Hutchinson T. C. and Whitby L. M. (1974), *Environ, Coserv.* 1, pp 123-132.

Islam, M. R., Peuraniemib, V., Aariob, R., Rojstaczera, S., (2002), “**Geochemistry and mineralogy of sapolite in Finnish Lapland**”, *Applied Geochemistry*, v. 17, pp.885–902.

Jedrzejczak R, Reczajska W (1996) “**Coper and molybdenum in food. In: Kabata-Pendias A, Szteke B (eds) Coper and molybdenum in the environment. Ecological and analytical problems**”. *Polish Ac Sci*, pp 174–180 (in Polish)

James BR, Peture JC, Vitale RJ, Mussoline GR (1997) “**Oxidation-reduction chemistry of chromium: relevance to the regulation and remediation of chromate-contaminated soils**”. *J Soil Contam, Spec Issue* 6:569–580

Kabata-Pendias A., Mukherjee, A. B., (2007), “**Trace Elements from Soil to Human**” Springer Berlin Heidelberg New York.

Kabata-Pendias A. and Pendias H. (1984). “**Trace metals. In soils and plants**”. CRC Press Inc., Boca Roton, Florida, USA.

Kabata-Pendias A, Pendias H (1999) “**Biogeochemistry of trace elements**”, 2nd ed., Wyd Nauk PWN, Warszawa (in Polish)

Kabata-Pendias A. and Pendias H. (2001), “**Trace metals in soils and plants**”, 3rd Edition, CRC Press Inc., Boca Roton, Florida, USA.

Kabata-Pendias. A., Sadurski. W., (2004), “**Trace elements and compounds in soil**”, In: Merian E, Anke M, Ihnat M, Stoepppler M (eds) *Elements and their compounds in the environment*, Wiley-VCH, Weinheim, 2nd ed., pp 79–99. (In: Kabata-Pendias A., Mukherjee, A. B., (2007), “**Trace Elements from Soil to Human**” Springer Berlin Heidelberg New York).

Kapaj S. Peterson H. Liber K. and Bhattacharya P. (2006), “**Human health effects from chronic arsenic poisoning – A review**”, *Journal of Environmental Science and Health PartA – Toxic/Hazardous Substances & Environmental Engineering* 41, pp 2399–2428.

Karczewska A (2002) **“Heavy metals in soils polluted by emissions from copper smelters – forms and solubility”**. Z Nauk AR Wroclaw 432:1–159 (in Polish)

Karczewska A (2004) **“Function of iron and manganese oxides in the sorption of heavy metals in polluted soils as related to the sequential extraction”**. Ann Nat Inst Hygiene, Suppl 55:133–141 (in Polish)

Khan M. and Scullion J. (2002), **“Effects of metal (Cd, Cu, Ni, Pb or Zn) enrichment of sewage-sludge on soil micro-organisms and their activities”**, Applied Soil Ecology, 20, pp 421–430.

Kimberly M.F.H. and William H. (1999), **“Trace metals in Montreal urban soils and the leaves of *Teraxacum officinale*”**, Can. J. Soil Sci. pp 385–387.

Kjellstrom T. Shiroishi K. and Erwin P. E. (1977), **“Urinary beta./sub 2/- microglobulin excretion among people exposed to cadmium in the general environment”**, Environ. Res. 13, pp 318–344.

Kornecki T.D. Brown G.O. Allred B. and Basta N. (1998), **“Cationic surfactant feasibility for use in removal of lead from soil”**, Environ. Geosci. 5 _1, pp 29–38.

Lai H-Y. and Chen Z-S.(2004), **“Effect of EDTA on solubility of cadmium, zinc, and lead and their uptake by rainbow pink and vetiver grass”**, Chemosphere, 55, pp 421–430.

Letunova SV, Kovalskiy VV (1978) **“Geochemical ecology of microorganisms”**. Izdat Nauka, Moscow (in Russian)

Li Z, Shuman LM (1996) **“Heavy metal movement in metal contaminated soil profiles”**. Soil Sci 161:656–666

Lim J-M, Salido AL, Butcher DJ (2004) **“Phytoremediation of lead using Indian mustard (*Brassica juncea*) with EDTA and electrodes”**. Microchem J 76:3–9

Liu X. M. Xu J. M. Zhang M. K. Juang J. H. Shi J. C. and Yu X. F. (2004a), **“Application of geostatistics and GIS technique to characterize spatial variabilities of bioavailable micronutrients in paddy soils”**, Environmental Geology 46, pp 189–194.

Liu X. Xu J. Zhang M. and Zhou B. (2004b), **“Effects of land management change on spatial variability of organic matter and nutrients in paddy field: a case study of Pinghu, China”**, Environmental Management 34, pp 691–700.

Livett EA (1992) **“Heavy metal pollution of the atmosphere. In: Nierenberg WA (ed) Encyclopedia of Earth system science”**. Acad Press, San Diego, 2, pp 507–518

Loebenstein JR (1994) **“The materials flow of arsenic in the United States”**. U.S. Bureau of Mines Information

Loomis WD, Durst RW (1992) **“Chemistry and biology of boron”**. Bio Factors 4:229–239

Loska, K., Chebual, J., Pleczar, J., Wiechla, D., and Kwapulinski, J., (1995) **“Use of environment and contamination factors together with geoaccumulation indexes to evaluate the content of Cd, Cu and Ni in the Rybink water reservoir in Poland”** Water, Air and Soil pollution, 93, pp. 347–365.

Lund U, Fobian A (1991) **“Pollution of two soils by arsenic, chromium and copper, Denmark”**. Geoderma 49:83–103

Ma YB, Lombi E, Nolan AL, McLaughlin M (2006) **“Short-term natural attenuation of copper in soils: effect of time, temperature, and soil characteristics”**. Environ Toxic Chem 25:652–658

Malczewski, J. (1999) **“Gis and multi criteria analysis”**, John Wiley & Sons Inc, New York, P54.

- Mantaa D. S. Angeloneb M. Bellancaa A. Neria R. and Sprovieria M. (2002), "**Heavy metals in urban soils: a case study from the city of Palermo (Sicily), Italy**", *The Science of the Total Environment*, 300, pp 229–243.
- Mason B. and Moore C.B. (1979), "**Principles of Geochemistry**", John Wiley and Sons, Inc. New York, USA.
- Massoura ST, Echevarria G, Becquer T, Ghanbaja J, Leclerc-Cessac E, Morel L (2005) "**Nickel bearing phases and availability in natural and anthropogenic soils**". ICOBTE, 8th Intern Conf, Adelaide, pp 180–811
- Matsi T, Keramidias VZ (2001) "**Alkaline fly ash effects on boron sorption and desorption in soils**". *Soil Sci Soc Am J* 65:1101–1108
- Matschullat J (2000) "**Arsenic in the geosphere – a review**". *Sci Total Environ* 249:297–312
- Matschullat J (1997) "**Trace elements fluxes to the Baltic Sea: problems of input budgets**". *Ambio* 26: 363–368
- Mattigod, S. V., Sposito, G.K. and Page, A.L., (1985) "**Chemistry in the Soil Environment**". Soil Science Society of America (ASA Special Publication No. 40) pp. 203-221.
- McBratney A. B. Odeh I. O. A. Bishop T. F. A. Dunbar M. S. and Shatar T. M. (2000), "**An overview of pedometric techniques for use in soil survey**", *Geoderma*, 97, pp 293–327.
- McBratney A. B. and Pringle M. J. (1999), "**Estimating average and proportional variograms of soil properties and their potential use in precision agriculture**", *Precision Agriculture* 1, pp 219–236.
- McBride M.B. S. Sauve and Hendershot W. (1997), "**Solubility control of Cu, Zn, Cd, and Pb in contaminated soils**", *Eur. J. Soil Sci.* 48, pp 337–346.
- Mclean J. E. and Bledsoe B. E. (1992), "**Behavior of metals in soils**", EPA/540/S-92/018, pp 15.
- MCLAughlin M. J. Palmer L. T. Tiller K.G. Breech T. A. and Smart M. K. (1994), "**Increased soil salinity causes elevated cadmium concentration in field-grown potato tubers**", *Journal of Environmental Quality*, pp 1013-1018.
- Meada, S., 1994. "**Biotransformation of arsenic in the freshwater environment**". In: Nriagu, J. O.(Ed), "**Arsenic in the Environment**". Part1: Cycling and Characterisation. Jhon Wiley and Sons,Inc, New York, USA, pp 155-187.
- Merry RH, Tiller KG, Alston AM (1983) "**Accumulation of copper, lead and arsenic in some Australian orchard soils**". *Austr J Soil Res* 21:549–561
- Mertz W. (1981). *Science*. 213, pp 1332.
- Mico C. Recatala L. Peris M. and Sanchez J. (2006), "**Assessing heavy metal sources in agricultural soils of an European Mediterranean area by multivariate analysis**", *Chemosphere*, 65, pp 863–872.
- Mielke HW, Gonzales CR, Powell E, Shah A, Mielke PW (2002) "**Natural and anthropogenic processes that concentrate Mn in rural and urban environments of the Lowe Mississippi River Delta**". *Environ Res Sec A* 90:157–168
- Mills, C. F., (1996), "**Geochemistry and trace element related diseases**". (In: "Bell, F. G., (1998), "**Environmental Geology, Principles and Practice**", Blackwell Science Ltd, chapter, 15).
- Milhaud GE, Mehannaoui S (1998) "**Indicators of lead, zinc and cadmium exposure in cattle**". I. Results in pollution area. *Vet Human Toxicol* 30:513–517

Mirsal, I. A. (2008), **“Soil Pollution: Origin, Monitoring & Remediation”** Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2nd Edition.

Misra, S. G., Dinesh Mani, (2009), **“Soil Pollution”**, Published by S.B. Nangia, New Delhi

Molas A (1997a) **“Range of tolerance, limits and toxicity symptoms of ionic and chelatic nickel forms in cabbage plants.** Z Probl Post Nauk Roln 448b:203–209 (in Polish)

Molas A (1997b) **“Changes in morphological and anatomical structure of cabbage (*Brassica oleracea* L.) outer leaves and in ultrastructure of their chloroplasts caused by an *in vitro* excess of nickel”.** Phytosyntheticca 34:513–522

Montgomery JM (1985) **“Water treatment principles and design”**. Wiley, New York

Morgado P, Pereira V, Pinto MS (2001) **“Chromium in Portuguese soils surrounding electroplating facilities”**. Environ Geochem Health 23:225–228

Mukherjee AB, Bhattacharya P, Jacks G, Banerji DM, Ramanathan AL, Mahanta C, Chandrashekharam D, Chatterjee D, Naidu R (2006) **“Groundwater arsenic contamination in India: Extent and severity”**. In: Naidu R, Smith E, Owens G, Bhattacharya P, Nadebaum P (eds) Managing arsenic in the environment: From soil to human health. CSIRO Publ, Collingwood VIC, pp 553–593

Mukherjee AB, Hartikainen H (2002) **“Emissions and occurrence of zinc in Europe with special reference to its behavior in soil, water and plants”**. In: Kabata-Pendias A, Szteke B (eds) Zinc in the environment. Ecological and analytical problems, Polish Acad Sci, Warszawa, pp 19–28

Nael, M., Khademi, h., Jalalian, A, Schulin, R., Kalbasi, M., Sotohian, F., (2009), **“Effect of geo-pedological conditions on the distribution and chemical speciation of selected trace elements in forest soils of western Alborz, Iran”**, Geoderma, V. 152, pp. 157-170.

Naidu R and Skinner H.C.W. (1999), **“Arsenic contamination of rural ground-water supplies in Bangladesh and India: Implication for soil quality, animal and human health”**, In “Proceedings of the International Conference On Diffuse Pollution”, Ed Barber C. Humphries B. and Dixon J., pp 407-417.

Naidu R. Malcolm E. Sumner and Harter R. D. (1998), **“ Sorption of heavy metals in strongly weathered soils: an overview”**, Environmental Geochemistry and Health , 20, pp 5-9.

Naidu R. (1985), PhD Thesis, **“Lime-aluminium-phosphate interactions in selected acid soils from Fiji”**, Massey University, Palmerston North, New Zealand.

Neilsen T (1982) **“Atmospheric occurrence of organolead compounds”**. CRC, Atlanta, GA

Newman DR, Dolhopf DJ (1993) **“Lead levels in blood from cattle residing near a lead smelter”**. J Environ Qual 21:181–184

Nicholson FA, Smith SR, Alloway BJ, Carlton-Smith C, Chambers BJ (2003) **“An inventory of heavy metals inputs to agricultural soils in England and Wales”**. Sci Total Environ 311:205–219

NRC (1999) **“Arsenic in drinking water”**. National Research Council, Natl Acad Press, Washington, DC

Nriagu J. O. (1988), Environ. Pollut. 50, pp 139-161.

Nriagu JO, Pacyna JM (1988) **“Quantitative assessment of worldwide contamination of air, water and soils by trace metals”**. Nature 1669:14–139

Okoronkwo N. E. Odemelam S. A. and Ano O. A. (2006), **“ Levels of toxic elements in soils of abandoned waste dump site”**, African Journal of Biotechnology, 5, 13, pp 1241-1244.

- Oliver M. A. (1997), "**Soil and human health: a review**", European Journal of Soil Science, 48, pp 573-592.
- Otte M. L. and Ernst W. H. O. (1994), "**Arsenic in vegetation of wetlands**". In: Nriagu, J. O.(Ed), "Arsenic in the Environment". Part I: Cycling and Characterisation. John Wiley, New York, pp 365-379.
- Pacyna JM, Pacyna EG (2001) "**An assessment of global and regional emissions of trace metals to the atmosphere from anthropogenic sources**". Environ Rev 9:269–298
- Pais I. J. and Benton Jones Jr. (1997), "**The handbook of trace elements**", St. Lucie Press Boca Raton pub, Florida.
- Pinamonti F. Stringari G. Gasperi F. and Zorzi G. (1997), "**The use of compost: its effects on heavy metal levels in soil and plants**", Resources, Conservation and Recycling 21 (2), pp 129–143.
- Prasad S.C. and Dubay R.B. (1995), "**Arsenic (III) removal by sorption on coconut shell**", Ind. J. Environ. 75, pp 36–47.
- Reimann C, de Caritat P (1998) "**Chemical elements in the environment**". Springer-Verlag, Berlin Heidelberg
- Rey, R. D., Fierros, F. D., Barral, M. T., (2009), "**Normalization strategies for river bed sediments: A graphical approach**", Micro chemical journal, v. 91, p. 253-263.
- Renella G. Ortigaza A. L. R. Landi L. and Nannipieri P. (2003), "**Additive effects of copper and zinc on a cadmium toxicity on phosphatase activities at ATP content of soil as estimated by the ecological dose (ED₅₀)**", Soil Biology and Biochemistry, 35, pp 1203-1210.
- RIZA (1989) "**Opportunities for water organisms: ecological support for quality goals for water and water-soil**" DBW/RITZ-note 89.016, Lelystad (in Dutch)
- Robert Y. Ning (2002), "**Arsenic removal by reverse osmosis**", 143, pp 237-241.
- Roberts A. H. C. Longhurst R.D. and Brown M. W. (1994), "**Cadmium Status of Soils, Plant and grazing animals in New Zealand**" New Zealand Research Center Juelich, Germany.
- Robertson G. P. (2008), "**GS+: Geostatistics for the Environmental Sciences**", Gamma Design Software, Plainwell, Michigan USA.
- Ronrn, E., (2007), "**MICRO-ELEMENTS in Agriculture, Practical Hydroponics & Greenhouses**", July/August 2007. PP 39-48.
- Ross S. M. (1994), "**Sources and forms of potentially toxic metals in soil-plant systems**" In: Ross, S.M. (Ed.), "Toxic Metals in Soil- Plant Systems" John Wiley and Sons, England, UK, pp 3–26.
- Rossi R. E. Dungan J. L. and Beck L. R. (1994), "**Kriging in the shadows: geostatistical interpolation for remote sensing**", Remote Sensing Environment 49, pp 32–40.
- Sauve S. Henderson W. and Allen H.E. (2000), "**Solid-solution partitioning of metals in contaminated soils: dependence on pH, total metal burden, and organic matter**", Environ. Sci. Technol. 34, pp 1125–1131.
- Schelle E. Rawlins B.G. Lark R.M. Webster R. Staton I. and McLeod C.W. (2008), "**Mapping aerial metal deposition in metropolitan areas from tree bark: a case study in Sheffield, England**", Environmental Pollution 155, pp 164–173.
- Selim H. M. and Sparks D. L. (2001), "**Heavy metals Release in Soils**", Lewis Publishers, Boca Raton.

Senwo ZN, Tazisong IA (2004) "**Metal contents in soils of Alabama**". *Commun Soil Sci Plant Anal* 35: 2837–2848

Sezgin N, Ozcan H.K, Demir G, Nemlioglu S. and Bayat C. (2003), "**Determination of heavy metal concentrations in street dusts in Istanbul E-5 highway**", *Environment International*, 29, pp 979–985.

Shakery, A., Moor, F., Razikordmahalleh, L., (2010), "**Distribution of soil heavy metal contamination around industrial complex zone, Shiraz, Iran**" 2010 19th World Congress of Soil Science, Soil Solutions for a Changing World, 1 – 6 August 2010, Brisbane, Australia. Published on DVD.

Sharma H. D. and Lewis S. P. (1994), "**Waste containment systems, waste stabilization, and landfills**", John Wiley & Sons, New York.

Shtangeeva I, Kehelin H, Laiho H (2005) "**Effects of soil fertilization on uptake of macro- and trace elements**". Intern Workshop Fate and Impact of Persistent Pollutants in Agroecosystems. IUNG, Pulawy, pp 154–155

Shuman L. M. (1991), "**Chemical forms of micronutrients in soils. Micronutrients in agriculture**", Soil Sci. Soc. Amer. SSS Amer., Inc., Madison, WI, USA, Books Series No.4 Chapter 5. pp 113–144.

Sillanpaa M, Jansson H (1992) "**Status of cadmium, lead, cobalt and selenium in soils and plants of thirty countries**". FAO Soils Bull 65, Rome

Singh B. R. Narwal R. P. Jeng A. S. and Almas A. (1995), "**Crop uptake and extractability of cadmium in soils naturally high in metals at different pH levels**", *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 26, pp 2123-2142.

Smith S. R. (1997), "**Rhizobium in soils contaminated with copper and zinc following the long-term application of sewage sludge and other organic wastes**", *Soil Biology and Biochemistry*, 29, pp 1475-1489.

Smith S. R. (1996), "**Agricultural Recycling of sewage sludge and the environment**", ISBN- 085198 9802, CAB International, Wallingford.

Spacek A, Bhattacharya P, Jacks G, Gustafsson JP (2001) "**Mobility of arsenic and geochemical modeling in groundwater environment**". In: Jacks G, Bhattacharya P, Khan AA (eds) *Groundwater arsenic contamination in the Bengal Delta Plain of Bangladesh*. KTH-Dhaka Seminar, University of Dhaka, Bangladesh, KTH Special Publ, TRITA-AMI Report 3084, pp 9–20

Stigliani W. M. (1993), "**Overview of the Chemical Time Bomb problem in Europe**" In: Meulen, G.R.B., Stigliani, W.M., Salomons, W., Bridges, E. M., Imeson, A.C., (Eds.) *Chemical time bombs. Proceedings of the European State-of-the-art Conference on Delayed Effects of Chemicals in Soils and Sediments*. Veldhoven, the Netherlands, Hoofddorp, the Netherlands, pp 13–29.

Strzele A. and Koths J. S. (1980), "**Effects of Mn, Zn, and Cd on processes of ammonification and nitrification in soil**", in Proc. Conf. No.2. *Effects of Trace Element Pollution and Sulfur on Agric Environ. Quality*, Kabata- Pendias A.Ed. IUNG, Pulawy, Poland, 9.

Stumm W. and Morgan J. J. (1981), "**Aquatic Chemistry**", 2nd ed. John Wiley and Sons.

Subramanian V., Datta Dilip K., (1998), "**Distribution and fractionation of heavy metals in the surface sediment of the Gangae–Brahmaputra–Meghna river system in the Bengal basin**", *Environ Geol*, v. 36(1–2), p. 93–101.

Takeda A, Kimura K, Yamasaki S-I (2004) "**Analysis of 57 elements in Japanese soils, with special reference to soil group and agricultural use**". *Geoderma* 119:291–307

Tamaki S. and Frankenberg Jr. W. T. (1992), "**Environmental chemistry of arsenic**", In *Reviews of environmental contamination and toxicology*, Springer-Verlag, New York, 124, pp 79–110.

- Tan K. H. (1995), "**Environmental Soil Science**", Marcel Dekker, Inc. New York, United States.
- Tani Y, Miyata N, Ohashi M, Iwahori K, Soma M, Seyma H (2003) "**Interaction of Co(II), Zn(II) and As(III/V) with manganese oxides formed by Mn-oxidizing fungus**". 16th Intern Symp Environ Biogeochem, Oirase, 113 p
- Tang T. and Miller D. M. (1991), "**Growth and tissue composition of rice grown in soil treated with inorganic copper, nickel and arsenic**". Commun. Soil Sci. Plant Anal. 22, pp 19-20.
- Terelak H, Motowicka-Terelak T, Stuczyński T, Pietruch Cz (2000) "**Trace elements (Cd, Cu, Ni, Pb, Zn) in agricultural soils of Poland**". IO, Warszawa (in Polish)
- Tessier A, Cambell PGC, Bisson M (1979) "**Sequential extraction procedure for the speciation of particulate metals**". Anal Chem 51:844–851
- Thornton I (1990) "**A survey of lead in the British urban environment: an example of research in urban geochemistry**". In: Lieth H, Markert B (eds) Element concentration cadaster in ecosystems. Wiley- VCH, Weinheim, pp 221–240
- Thornton and Plant, J. A., (1980), "**Regional geochemical health and mapping in the United Kingdom**", Journal of the Geological Society 137, 527-586. (In: "Bell, F. G., (1998), "Environmental Geology, Principles and Practice", Blackwell Science Ltd, chapter, 15).
- Thorvaldsson G. and Jónsdóttir R. S. (2005), "**Essential trace elements for plants, animals and humans**", Agricultural University of Iceland, Reykjavík, Iceland, NJF Seminar, no. 370.
- Tijani, M. N., Okunlola, O. A., Abimbola, A. F., (2006), "**Lithogenic concentrations of trace metals in soils and saprolites over crystalline basement rocks: A case study from SW Nigeria**", Journal of African Earth Sciences, v. 46, pp. 427–438.
- Tiller K. G. (1989), "**Advances in Soil Science**", Springer-Verlag, New York, 9, pp 113-142.
- Tonkin JW, Balistrieri LS, Murray JW (2004) "**Modeling sorption of divalent cations on hydrous manganese oxide**". Appl Geochem 19:29–53
- Ure A.M. and Berrow, M.L. (1982), "**Environmental Chemistry**", Royal Chemical Society, London, pp 127-224.
- U.S. Environmental Protection Agency. (1993), "**Selecting remediation techniques for contaminated sediment**", EPA-823-B93-001, U.S. Environmental Protection Agency, Washington, DC, June.
- U.S. Environmental Protection Agency. (1993), "**Superfund Innovative Technology Evaluation Program: Technology Profiles**", 6th edn., EPAR540rR-93r526, U.S. Environmental Protection Agency, Washington, DC, November.
- U.S. Environmental Protection Agency. (1993), "**Remediation Technologies Screening Matrix and Reference Guide**", EPAR542rB-P3r005, U.S. Environmental Protection Agency, Washington, DC, July.
- U.S. Environmental Protection Agency. (1993), "**Cleaning Up the Nation's Waste Sites: Markets and Technology Trends**", EPAR542rR-92r012, U.S. Environmental Protection Agency, Office of Solid Waste and Emergency Response, Washington, DC, April.
- Vahter ME (1988) "**Arsenic. In: Clarkson TW, Friberg L, Nordberg Gf, Sager PR (eds) Biological monitoring of toxic metals**", Plenum Press, New York, pp 303–321
- Wang XC, Yan WD, An Z, Lu Q, Shi WM, Cao ZH, Wong MH (2003) "**Status of trace elements in paddy soil and sediment in Taihu Lake region**". Chemosphere 50:707–710

Welch AH, Lico MS (1998) “**Factors controlling As and U in shallow groundwater, southern Carson Desert, Nevada**”. *Appl Geochem* 13:521–539

WHO (1998) “**Boron Environmental Health Criteria**” 204. Geneva

WMSY (2004) *World Metal Statistics Yearbook*, World Bureau of Metal Statistics

Wu J, Norvell W. A. Hopkins D. G. Smith D. B. Ulmer M. G. and Welch R. M. (2003), “**Improved prediction and mapping of soil copper by kriging with auxiliary data for cation-exchange capacity**”, *Soil Science Society of America Journal* 67, pp 919–927.

www.esfst.com

Xue H, Nhat P.H. Gachter R. and Hooda P. S. (2003), “**The transport of Cu and Zn from agricultural soils to surface water in a small catchment**”, *Advances in Environmental Research*, 8, 1, pp 69– 76.

Yan R, Gauthier D, Flamant G (2001) “**Partitioning of trace elements in the flue gas from coal combustion**”. *Combust Flame* 125:1660–1661

Yin Y, Impellitteri C. A. You S. J. and Allen H. E. (2002), “**The importance of organic matter distribution and exact soil: solution ratio on the desorption of heavy metals from soils**”, *Sci. Total Environ.* 287, pp 107–119.

Zayed AM, Lytle CM, Qian J-H, Terry N (1998) “**Chromium accumulation, translocation and chemical speciation in vegetable crops**”. *Planta* 206:239–299

Zevenhoven R, Mukherjee AB, Bhattacharya P (2007) “**Arsenic flows in the environment of the European Union: A synoptic review**”. In: Bhattacharya P, Mukherjee AB., Zevenhoven R, Loepper RH (eds) *Arsenic in soil and groundwater: biogeochemical interactions*. Elsevier Book Series (in press)

Zhang GY, Dou Z, Toth JD, Ferguson J (2004) “**Use of fly ash as environmental and agronomic amendments**”. *Environ Geochem Health* 26:129–134

Zoller, W.H., Gladney, E.S., Duce, R.A., (1974), “**Atmosphere concentrations and sources of trace metals at the South Pole**”, *Science*, v. 183, p. 199–201.

Abstract

Esfarain city is located at Northern Khorasan province, north east of Iran. Esfarain area is 5345 km². It has a mountainous temperate climate with annual temperature and average rainfall 14.5 degree of centigrade and 190 mm, respectively. Esfarain piping factory located in Ruien village that its area is 210 ha. This company provides casing , tubing, coupling steel pipes and operation finishing for use in oil and gas wells and petrochemistry. In fact, with the beginning of industrial practice in a complex, pollutants are released in solid, solution and gas forms to environment that pollutant type depend highly on quality and action quantity of the factory activities. In this research, the concentration of heavy metals in soil was examined to evaluate the role of piping factory as an pollutants source in the environment. To catch this goal, 40 soil samples were accidentally collected from topsoil surrounding of the factory in the depths of 0-15Cm and 15-30Cm. After analyzing some soil physical and chemical properties, the concentration of some chemical elements were measured by ICP spectroscopy. For interpretation of the changes in metals amounts, different standards and geochemical factors such as enriched factor were also used. The GS+5.1 were used to show the pollution of each element and to compared with other areas. The results of soil analysis showed that concentrations of arsenic and nickel around of piping factory are more than the allowable limitation. In point 20, the concentration of Cu, Mn and Fe was more than the allowable limitation that it was because of lower situation of point 20 whit as compared to the other points and therefore runoff collected after raining. Based on calculated Enrichment factor, Ti hasn't Enrichment, Mo, Cu, Ni, Co, Th, V, La, Cr, Ba, Sc and Ga have little Enrichment, Mn, Sr and Fe have a medium, Pb and Zn have slightly high Enrichment, Cd and Ca have high Enrichment and As shows severely high Enrichment. In brief, the results of this study showed the pollution origin is as a result of anthropogenic effects of the heavy metals in the soils around the factory.

Keywords: Esfarain piping factory, anthropogenic pollution, heavy metals, soil



Shahrood University of Technology

**Faculty of Agriculture
Department of Water and Soil**

**Investigation on the Amount of Pollution of Heavy
Elements in Around Soils of Esfarayen Piping
Company**

Zahra Mohammadi Dogai

Supervisors:

**Dr. Ali Abaspour
Dr. Shahin Shahsavani**

Advisor:

Dr. Khalil Ajdari

July 2011