



مطالعه رفتار جذبی گیاهان منتخب در معدن مس دره زرشک به منظور گیاه پالایی

سارا رضایی^۱، فرهاد محمدتراب^{۲*}

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشکده معدن و متالورژی، دانشگاه یزد، یزد
۲- دانشیار، گروه اکتشاف، دانشکده معدن و متالورژی، دانشگاه یزد، یزد

(دریافت ۱۳۹۷/۱۰/۲۴، پذیرش ۱۳۹۸/۰۶/۳۰)

چکیده

به دلیل افزایش فعالیت‌های صنعتی و معدنی، خاک این مناطق به وسیله فلزات سنگین آلوده می‌شود و ساختار و تنوع زیستی آن به هم می‌خورد. برای کاهش و گاه از بین بردن کامل آلودگی از روش گیاه‌پالایی که یک روش موثر و مقرون به صرفه است، استفاده می‌شود. تحقیق انجام شده با هدف مطالعه گونه‌های مختلف گیاهی موجود در منطقه معدنی مس دره زرشک و مدلسازی رفتار جذبی این گیاهان نسبت به عناصر مختلف موجود در منطقه بوده است تا بتوان مناسب‌ترین گونه‌های بومی منطقه را برای مطالعات گیاه پالایی با هدف کاهش اثرات و آلودگی‌های زیست‌محیطی شناسایی و معرفی کرد. بدین منظور ۳۶ نمونه گیاهی (شامل ۱۷ گونه مختلف) و ۳۲ نمونه خاک با دانه‌بندی ۱۴۰- مش و ۱۴۰+ مش و ۸۰- مش برداشت و پس از آماده‌سازی با روش‌های مختلف هضم، به روش جذب اتمی برای عناصر مس، آهن و سرب تجزیه شیمیایی شده و مورد تحلیل قرار گرفتند. با استفاده از چهار روش مختلف استخراج به وسیله حلال، رفتار جذبی گیاهان مدلسازی شده و بهترین روش، استخراج به وسیله حلال آلی EDTA تشخیص داده شد. در تعیین غلظت مس با انحلال به روش سه اسید، نسبت تمرکز متوسط برابر ۲/۵۱ و در استخراج به روش DTPA برابر ۲/۷۲ و در روش EDTA این نسبت برابر ۳/۶۶ به دست آمده است. بنابراین استخراج به روش DTPA به میزان ۸/۴ درصد و به روش EDTA به میزان ۳۴/۶ درصد در تمایز مناطق آلوده از مناطق بکر و غیر آلوده نسبت به استخراج به روش سه اسید بهتر عمل کرده است. همچنین خاک با دانه‌بندی ریزتر (۱۴۰- مش)، تمرکز بیشتری از فلز داشته و مس موجود در این ابعاد ذرات به وسیله حلال در غلظت‌های بالاتری جذب شده است. با محاسبه فاکتور تجمع زیستی، رفتار جذبی گونه‌های مختلف گیاهی در مناطق آلوده و غیر آلوده مقایسه و بر این اساس گونه‌های کرقیچ، شیرین بیان و فرقیون به عنوان گونه‌های انباشتگر و گونه‌های گز، خارستر، گون و درمنه به عنوان گونه‌های ابراجتنابگر شناخته و معرفی شدند. گونه کرقیچ فراوانی نسبتاً خوبی در منطقه داشته، بنابراین می‌تواند به عنوان گونه بومی معرف به هدف گیاه پالایی در این منطقه معرفی و مورد استفاده قرار گیرد.

کلمات کلیدی

استخراج به وسیله حلال، جذب بیولوژیکی، گیاه پالایی، مس دره زرشک.

۱- مقدمه

انتخابی فلزات و تجمع در بافت خود موجب کاهش آلاینده می‌شود. نظریه کاربرد گیاهان انباشتگر در سال ۱۹۸۳ عنوان شد اما در حقیقت این مفهوم از حدود ۳۰۰ سال گذشته به طور عملی به کار گرفته شده است [۱۰].

محققان مختلفی با نقطه نظرات متفاوتی گیاه پالایی و نقش عناصر سنگین در ایجاد آلودگی‌های زیست‌محیطی را مورد بررسی قرار داده‌اند؛ محققانی از دو گونه گیاهی اسفناج و شاهی برای بررسی حذف یا کاهش غلظت دو فلز کادمیوم و کروم استفاده کرده‌اند و بر اساس نتایج، هر دو گونه اسفناج و شاهی را به عنوان گیاه‌جذبی کادمیوم و کروم در فناوری گیاه پالایی مناسب اعلام کردند و در غلظت‌های بالای کروم، استفاده از گیاه شاهی را برای گیاه پالایی توصیه نمی‌کنند [۱۱].

همچنین در مطالعه‌ای دیگر، اثر کاربرد کمپلکس‌های طبیعی و سنتزی بر کارایی استخراج سرب از خاک به وسیله گیاه هویج مورد بررسی قرار گرفته است. نتایج این پژوهش نشان می‌دهد که هویج توانایی زیادی در جذب و تجمع سرب در اندام‌های خود دارد و بنابراین می‌تواند به عنوان گیاهی سرب‌اندوز در فناوری پالایش گیاهی مورد استفاده قرار گیرد [۱۲].

محققان ایرانی طی بررسی پتانسیل برخی عوامل زیستی در گیاه پالایی سرب و جذب عناصر غذایی به وسیله اکالیپتوس در خاک آلوده به سرب نشان دادند با افزایش غلظت سرب در خاک، جذب این عنصر با گیاه افزایش می‌یابد. همچنین همیاری ریزجانداران مفید (باکتری و قارچ) خاکزی با گونه‌های درختی دارای رشد سریع و زیست توده بالا، همچون اکالیپتوس می‌تواند موجب بهبود کارایی گیاه پالایی در شرایط تنش فلزات سنگین شود [۱۳].

دیگر محققان ایرانی با هدف بررسی توان پاکسازی برخی از گیاهان بومی کشور، ۳ گیاه قدومه کوهی، تاج خروس وحشی و غلف مرغ را در منطقه ارسباران مورد تحقیق و بررسی قرار دادند که نشان داده شده جذب و تجمع فلزات سنگین در گیاهان با افزایش غلظت آن‌ها در خاک به جز کادمیوم افزایش می‌یابد [۱۴].

برخی محققان مطالعه‌ای مبنی بر بررسی وضعیت حذف فلزات سنگین موجود در خاک به وسیله گیاه آفتابگردان انجام داده‌اند که نشان داد در گیاه آفتابگردان بیشتر جذب سرب و کادمیم از طریق ریشه گیاه بوده است و این گیاه پتانسیل

در چند دهه گذشته عناصر آلوده‌کننده محیط زیست ناشی از فعالیت‌های معدنی و صنعتی افزایش یافته‌اند. آلودگی خاک به عناصر سنگین از مهمترین مشکلات زیست‌محیطی در بسیاری از نقاط جهان است [۴-۱۱]. فعالیت‌های انسانی، به ویژه فعالیت‌های صنعتی و فرآیندهای معدنی، مسبب انتشار گسترده‌تر این عناصر است. مهم‌ترین عناصر از نظر آلودگی زنجیره غذایی، As, Cd, Hg و Pb اند. به طور همزمان برخی از عناصر مغذی مانند Cu, Cr, Ni و Zn ممکن است در غلظت‌های بالا در گیاهان و حیوانات مسمومیت ایجاد کنند [۵]. گیاهان از اجزای مهم اکوسیستم به شمار می‌روند و به عنوان انتقال‌دهنده عناصر از محیط به موجودات زنده‌اند. منابع اصلی ورود عناصر از محیط به گیاهان عبارت از هوا، آب و خاک است [۶]. آلودگی این سه منبع از طریق معدنکاری می‌تواند عامل مهم آلودگی آب، خاک و گیاه باشد که ممکن است از طریق مواد غذایی زنجیره‌ای باعث بیماری در افراد شود [۷].

گیاه پالایی یکی از روش‌های زیست پالایی خاک است که در دهه‌های اخیر مورد توجه فراوان قرار گرفته است. این روش در مقایسه با دیگر روش‌های پالایش، روشی پایدار، ارزان، ساده و دوست‌دار زیست بوم است. در این روش، از گیاهان انباشتگر برای پالایش خاک‌های آلوده (بدون تخریب ساختمان خاک) استفاده می‌شود. گیاهان انباشتگر گیاهانی با سرعت رشد زیاد، زیست توده بالا و قابلیت تحمل غلظت زیاد فلزات (بیشتر از ۱۰۰۰ ppm) در بخش‌های قابل برداشت گیاهی بوده که قادر به انتقال و تجمع در بافت‌های ذخیره‌ای است [۸].

گیاه پالایی، یک تکنولوژی است که هم قادر به نگهداشت و تثبیت فلزات سنگین از خاک و هم قادر به خارج ساختن فلزات سنگین از خاک است. مزیت دیگر این روش این است که در صورت کاربرد صحیح، سازگار با محیط زیست بوده و به زیبایی محیط زیست نیز کمک می‌کند. در این روش نیاز به تجهیزات پیچیده نیست و با به کارگیری دانش تخصصی به راحتی قابل کاربرد است. این روش قادر به جذب آلاینده‌های مختلف در مناطق بسیار وسیع است. در ضمن نسبت به روش‌های موجود، بسیار کم هزینه‌تر و بی‌خطر است. محققان اظهار داشتند که هزینه تصفیه خاک‌های آلوده به فلزات سنگین با استفاده از گیاه با حد بالای تحمل، در حدود ۱۰ برابر ارزان‌تر از سایر روش‌های پالایش است [۹].

گیاه با برداشت و یا تجزیه ترکیبات آلاینده در ریشه، جذب

دره زرشک واحدهای سنگی با عنوان سازند سنگستان شامل کنگلومرا، ماسه سنگ و شیل‌های قرمز تا خاکستری تیره است [۱۹، ۱۸]. سنگ‌های رسوبی آتشفشانی ائوسن، اغلب با ترکیب توف ریولیتی در بخش شمالی و شمال شرقی نقشه دره زرشک رخنمون دارند [۲۰] و سنگ‌های گرانیتوئیدی تیره‌تر با ترکیبی از دیوریت ریزدانه و کوارتز دیوریت تا کوارتز مونوز دیوریت در مرکز این توده نفوذی برونزد دارند و به‌عنوان زون کانی‌سازی شده قلمداد می‌شوند [۲۰، ۱۸]. نفوذ توده‌های گرانیتوئیدی در سنگ‌های کربناته باعث تشکیل اسکارن و کانی‌سازی پراکنده مس و آهن شده است.

۲-۱- پوشش گیاهی

اصولا تفت و استان یزد جزو مناطق کویری محسوب می‌شوند، بنابراین به دلیل میزان کم بارندگی از نظر پوشش گیاهی فقیر است. کوه‌های مشرف به شهر تفت فاقد پوشش گیاهی است ولی در دشت‌ها می‌توان گیاهان مرتعی متنوعی را مشاهده کرد. این مراتع بیشتر دارای بوته‌های خودرو مانند درمنه، گون، کرفیج، خارشتر، گز، شیرین بیان و نظایر آن است (شکل ۱).



شکل ۱: تصویری از وضعیت پوشش گیاهی منطقه دره زرشک (دید به سمت شمال)

۳- مواد و روش‌ها

۳-۱- نمونه برداری

در این پژوهش نمونه برداری از دو محیط خاک و گیاه انجام شده است. یکی از مهم‌ترین پارامترهای موثر در نمونه برداری از گونه‌های گیاهی، انتخاب زمان و درواقع فصل مناسب است.

استخراج بالاتری نسبت به بسیاری از گیاهان دارد [۱۵]. پژوهشگرانی طی مطالعه‌ای نتیجه رشد و تغییرات بیوشیمی ۳ نوع گونه گیاهی *Eclipta prostrata* (L.) L. (مستور خوابیده)، *Scoparia dulcis* L. (بادام وحشی) و *Phyllanthus niruri* L. (فیلانتوس نیرووری) در خاک با غلظت‌های مختلف نیترات سرب را مورد بررسی قرار دادند. با توجه به ضریب انتقال (TF) گونه *E. prostrate* که نسبت به دو گونه گیاهی میزان بیشتری داشته، این گیاه به عنوان ابرناباشگر عنصر سرب در این مطالعه معرفی و برای مطالعات بیشتر برای گیاه پالایی معرفی شد [۱۶].

محققانی طی بررسی گیاه *L. Chrysopogon zizanioides* به این نتیجه رسیدند که این گونه گیاهی انباشتگر فلزات سنگین بوده و برای جذب و پالایش فلزات سنگین (Fe, Mn, Zn, Cu, Ni, Pb, Cr و Al) موجود در خاک باطله معادن سنگ آهن مناسب است [۱۷].

بیشتر این پژوهش‌ها بر امکان آلودگی‌زدایی خاک‌ها با استفاده از گیاهان انباشتگر تمرکز داشته‌اند.

هدف از انجام این تحقیق بررسی گونه‌های مختلف گیاهی در منطقه معدنی دره زرشک است تا با استفاده از مطالعه میزان پراکندگی عنصر مس و عناصر مرتبط با آن در خاک و با بهره‌گیری از روش‌های مختلف انحلال، رفتار جذبی این گیاهان مدلسازی شود و گونه‌های شاخص و انباشتگر شناسایی تا امکان استفاده از این گونه‌ها به عنوان گونه‌های بومی در گیاه پالایی و رفع مسایل زیست‌محیطی منطقه مورد تحلیل قرار گیرد. در این مطالعه، خاک برجا و گیاه به طور هم‌زمان آنالیز شدند و روش‌های استخراج با استفاده از برخی حلال‌های آلی و هضم اسیدی برای مدلسازی رفتار جذبی گیاهان با یکدیگر مقایسه شدند.

۲- منطقه مورد مطالعه

معدن مس دره زرشک در فاصله ۶۰ کیلومتری جنوب غربی شهرستان یزد و ۴۵ کیلومتری جنوب غربی شهرستان تفت در مسیر جاده یزد- شیراز واقع شده است. این کانسار در محدوده طول‌های جغرافیایی شرقی $53^{\circ}45'$ تا $53^{\circ}54'$ و عرض‌های شمالی $31^{\circ}31'$ تا $31^{\circ}42'$ و در ارتفاع ۲۶۰۰ تا ۳۰۰۰ متر از سطح دریا قرار دارد. کانسار دره زرشک در محل تماس مرز غربی بلوک ایران مرکزی و زون ارومیه- دختر قرار گرفته است [۱۸]. در بخش‌های غربی و شرقی کانسار

۴۷۵ درجه سانتی‌گراد خاکستر شدند و در مخلوط تیزاب سلطانی (مخلوط سه حجم اسید کلریدریک غلیظ و یک حجم اسید نیتریک غلیظ) حل شدند و در نهایت با روش دستگاهی جذب اتمی (AAS) (مدل NOVA300، ساخت شرکت AnalytikJena آلمان) برای عناصر مس و آهن و سرب آنالیز شدند (حد آشکارسازی دستگاه با سیستم شعله برای عناصر یاد شده ۰٫۰۱ ppm است).

نمونه‌های خاک از افق B خاک برداشت شدند و پس از انتقال به آزمایشگاه ژئوشیمی و تجزیه مواد معدنی دانشگاه یزد، ابتدا در دمای اتاق خشک شده سپس با الک ۸۰ و ۱۴۰ مش به دو جز ابعادی مختلف تفکیک شدند و نمونه‌های زیر سرند ۱۴۰ مش (۱۴۰- مش) و بالای سرند ۱۴۰ مش (۸۰- و ۱۴۰+ مش) به تفکیک با ۴ روش استخراج فلز و روش هضم سه اسید که در ادامه به توضیح این روش‌ها پرداخته می‌شود، آماده شدند. روش‌های مجزای استخراج فلز قابل حل از قبیل EDTA، DTPA، آمونیوم سیترات و NaNO_3 در این مطالعه مورد استفاده قرار گرفته‌اند.

الف- روش هضم ۳ اسید: میزان ۱ گرم نمونه خاک برداشته شده و در مخلوطی از ۱۰ سی‌سی اسید فلوریدریک (HF)، ۵ سی‌سی اسید نیتریک (HNO_3) و ۱۵ سی‌سی اسید کلریدریک (HCl) حل شدند، سپس نمونه‌ها بر روی هات‌پلیت تا دمای ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد حرارت داده شدند و پس از سرد شدن و عبور از کاغذ صافی در بالن ۵۰ میلی‌لیتری به حجم رسیدند [۲۲].

ب- روش استخراج با حلال DTPA: برای آماده‌سازی محلول DTPA، از دی‌اتیلن تری‌آمین پنتا استیک اسید (DTPA) ۰٫۰۰۵M، تری اتانول آمین (TEA) ۰٫۱M، ۱٫۴۷ گرم کلرور کلسیم ($\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)، در pH=۷٫۳ در بالن ۱ لیتری با آب مقطر به حجم رسانده شد [۲۴، ۲۳]. نسبت خاک به محلول آماده شده (DTPA) ۱:۵ در نظر گرفته می‌شود. بنابراین ۵ گرم نمونه خاک با ۲۵ میلی‌لیتر از محلول به مدت ۲ ساعت در دمای ۲۰ درجه سانتی‌گراد بر روی هم زن قرار داده شد تا به فرآیند انحلال فلزات قابل حل کمک کند. در نهایت محلول از کاغذ صافی عبور داده شده و به بطری‌های پلی‌اتیلن منتقل شد تا برای آنالیز آماده باشد.

پ- روش استخراج با حلال آمونیوم سیترات: برای آماده‌سازی محلول آمونیوم سیترات، ۲ گرم آمونیوم سیترات با ۱۰۰ میلی‌لیتر آب مقطر ترکیب می‌شود [۲۵]. نسبت خاک به

با توجه به اقلیم‌های متفاوت و آب و هوای گوناگون این گزینه باید مدنظر قرار گیرد. بر اساس مطالعات انجام شده بهترین زمان برای نمونه‌گیری زمانی است که متابولیسم گیاه دارای ثبات و تعادل باشد به این معنی که درگیر با فرآیندهایی مانند شکوفایی یا ریزش برگ نباشد، زیرا این مسایل در میزان جذب و دفع عناصر به وسیله گیاه تاثیر زیادی دارند، به همین منظور زمان‌هایی که بعد از یک فعالیت شدید، گیاه تا حدودی دارای ثبات در نقل و انتقال عناصر است که شامل اواخر بهار، اواخر پاییز و اواسط تابستان می‌شود [۲۱] مناسب‌ترین زمان‌ها برای نمونه‌برداری‌اند. به همین دلیل نمونه‌برداری از منطقه دره زرشک نیز در اواخر فصل بهار طراحی و اجرا شد. در این وقت از سال نوسانات متابولیسمی گیاه کمتر از اوایل بهار و تابستان است.

نمونه‌ها در یک دوره عملیات صحرایی در خرداد ماه ۱۳۹۵ از منطقه مورد مطالعه برداشت شدند. نمونه‌ها از ۱۹ ایستگاه، شامل ۳۲ نمونه خاک در دو فراکسیون ابعادی مختلف از افق B خاک و ۳۶ نمونه گیاه (۱۷ گونه مختلف) برداشت شده‌اند (شکل ۲). طراحی موقعیت نمونه‌ها به گونه‌ای بوده است که علاوه بر منطقه کانی‌سازی، وضعیت مناطق اطراف و به ویژه مناطق بکر و غیرآلوده را نیز برای محاسبه مقدار زمینه در بر گیرد.



شکل ۲: تصویر موقعیت نقاط برداشت شده در محدوده

۳-۲- آماده سازی و آنالیز نمونه‌ها

نمونه‌های گیاهی از اندام‌های هوایی شامل ساقه و برگ گونه‌ها برداشت شده‌اند و برای آماده‌سازی نمونه برای آنالیز، به منظور حذف گرد و غبار ابتدا با آب مقطر شستشو شدند و به مدت ۲۴ ساعت در خشک‌کن با دمای ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد خشک شدند و به وزن پایدار رسیدند، سپس در کوره با دمای



شکل ۳: مراحل نمونه برداری و آنالیز نمونه گیاه و خاک

۴- بحث و بررسی

۴-۱- تحلیل‌های آماری

آمار توصیفی نتایج آنالیز عناصر مس، آهن و سرب به صورت نمونه در گیاهان و خاک شامل پارامترهای آماری میانگین، میانه، انحراف استاندارد، مقدار حداقل و حداکثر به صورت جدول آماری ارائه شده است (جدول ۱). تجربه مطالعات گذشته نشان داده است که مقدار متوسط عنصر مس موجود در بسیاری از گیاهان مختلف به طور عادی و معمول در بازه ۵ تا ۸ ppm تغییر می‌کند و مقدار آن بر روی مناطق حاوی کانی‌سازی و یا مناطق آلوده به بیشتر از ۱۰ ppm مس افزایش می‌یابد [۲۱]. غلظت سرب در گیاهان منطقه پایین‌تر از حد تشخیص دستگاه تجزیه بوده است. توزیع عنصر مس در گیاه با توجه به هیستوگرام آن (شکل ۴-الف) نشان از دو جامعه‌ای بودن آن دارد؛ بنابراین گیاهان موجود در منطقه را می‌توان از جنبه میزان جذب مس به دو گروه مختلف تفکیک کرد. توزیع آهن در گیاه (شکل ۴-ب) از یک توزیع لگاریتمی تبعیت می‌کند و رفتار مشابهی با مس نشان می‌دهد. در شکل‌های ۴-پ تا ۴-ج نیز هیستوگرام غلظت مس در خاک بر اساس روش‌های استخراج با حلال‌های مختلف ارائه و با هم مقایسه شده است.

محلول آماده شده ۱:۱۰ در نظر گرفته می‌شود. بنابراین ۵ گرم نمونه خاک با ۵۰ میلی‌لیتر از محلول ترکیب شده با همزن شیشه‌ای به مدت ۵ دقیقه هم زده و در نهایت از کاغذ صافی رد شده و در بطری‌های نمونه برای آنالیز منتقل شدند.

ت- روش استخراج با حلال EDTA: برای آماده‌سازی محلول EDTA ۰.۰۵ M، ۱۸.۶ گرم نمک دی‌سدیم EDTA در بالن ۱ لیتری به حجم رسانده شد [۲۵]. نسبت خاک به محلول آماده شده ۱:۱۰ در نظر گرفته می‌شود. بنابراین ۵ گرم نمونه خاک با ۵۰ میلی‌لیتر از محلول ترکیب شده با همزن شیشه‌ای به مدت ۵ دقیقه هم زده و در نهایت از کاغذ صافی رد شده و در بطری‌های نمونه برای آنالیز منتقل شد.

ث- روش استخراج با حلال NaNO_3 : برای آماده‌سازی محلول NaNO_3 ۰.۱ M، ۸.۵ گرم NaNO_3 در بالن ۱ لیتری به حجم رسانده شد [۲۵]. نسبت خاک به محلول آماده شده ۱:۱۰ در نظر گرفته می‌شود. بنابراین ۵ گرم نمونه خاک با ۵۰ میلی‌لیتر از محلول ترکیب شده با همزن شیشه‌ای به مدت ۵ دقیقه هم زده و در نهایت از کاغذ صافی رد شده و به بطری‌های نمونه برای آنالیز منتقل شد.

محلول‌های حاصل از استخراج با ۵ روش فوق با روش دستگاهی جذب اتمی (AAS) برای عناصر مختلف آنالیز شدند، سپس غلظت فلزات استخراج شده با در نظر گرفتن نسبت‌های رقیق‌شدگی محاسبه و تحلیل شدند.

در شکل ۳ به صورت مصور و خلاصه مراحل نمونه‌برداری و آنالیز یک نمونه گیاه و چند نمونه خاک آورده شده است. برای بررسی صحت و دقت آنالیزهای انجام شده، تعدادی نمونه تکراری و استاندارد به آزمایشگاه ارسال شد که نتایج به دست آمده، نشان داد که خطای آزمایشگاه زیر ۱۰ درصد بوده و در سطح اعتماد مورد نظر قرار می‌گیرد [۲۶].

جدول ۱: پارامترهای آمار توصیفی عناصر مس، آهن و سرب در گیاهان و خاک منطقه مطالعاتی با روش انحلال به وسیله ۳ اسید (تمامی اعداد بر حسب ppm)

| پارامترهای آماری | مس در گیاهان | مس در خاک | آهن در گیاهان | آهن در خاک | سرب در خاک |
|------------------|--------------|-----------|---------------|------------|------------|
| میانگین | ۶/۵۶۷ | ۹۴/۶ | ۳۳۵/۸ | ۱۳۶۴۳ | ۲۱۶/۱ |
| میانه | ۶/۱۴ | ۶۴/۲ | ۲۳۷/۴ | ۱۴۰۳۸ | ۹۷/۷ |
| انحراف معیار | ۳/۵۹۳ | ۵۴/۱ | ۲۸۷/۱ | ۳۵۳۰ | ۳۹۳/۱ |
| کمینه | ۱/۵۴ | ۴۶/۶ | ۶۸/۹ | ۴۱۲۲ | ۰/۷ |
| بیشینه | ۱۵/۰۷ | ۲۲۵/۳ | ۱۱۷۶/۹ | ۱۹۶۰۸ | ۱۴۹۹/۸ |
| چارک اول | ۵/۴۳ | ۵۵/۸ | ۱۰۹/۹ | ۱۲۸۸۴ | ۵/۷ |
| چارک سوم | ۸/۴۷ | ۱۳۱/۳ | ۳۹۴/۶ | ۱۵۳۳۲ | ۲۱۲/۸ |

نمودارهای همبستگی ترسیم شده (شکل ۶)، میزان مس موجود در گیاه و مس موجود در خاک از طریق انحلال ۳ اسید با مقدار مس در خاک به روش هضم با حلال EDTA، نسبت به روش‌های دیگر، همبستگی بالاتری دارد، بنابراین برای استخراج بیولوژیکی مس از خاک، روش استخراج EDTA نسبت به سایر روش‌ها بهتر بوده و بهتر توانسته رفتار جذب بیولوژیکی مس در گیاهان را مدلسازی کند.

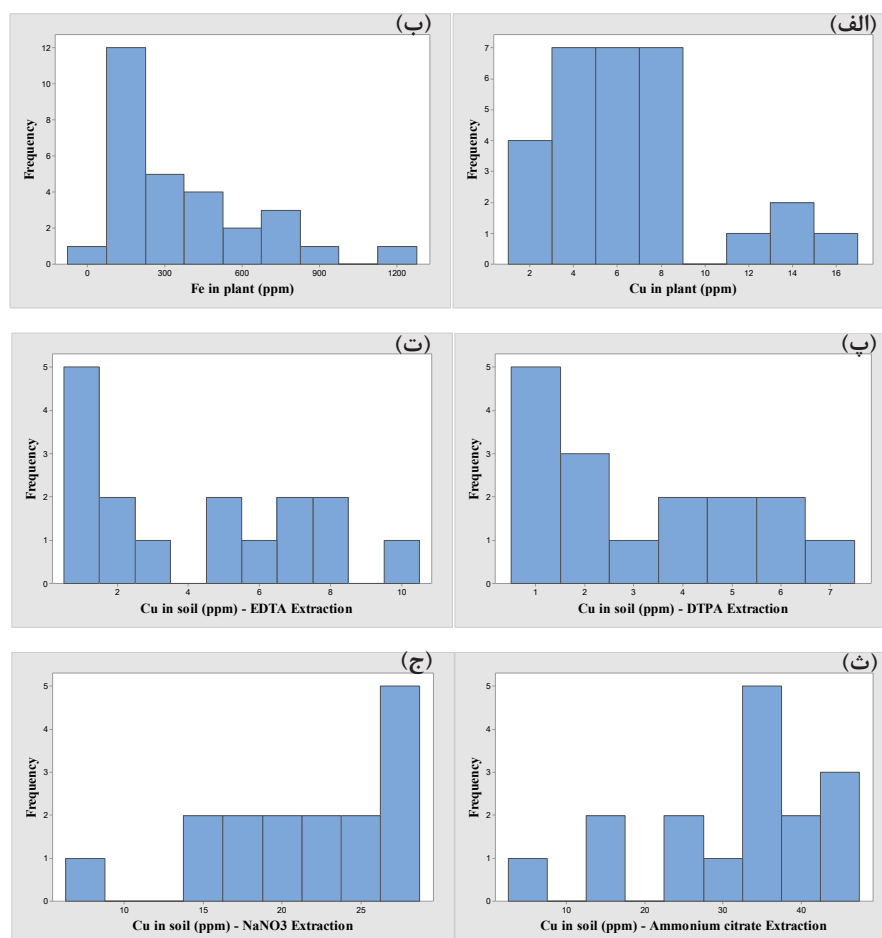
همچنین غلظت آهن موجود در گیاه بیشترین همبستگی را با میزان مس موجود در خاک به روش انحلال ۳ اسید و سپس استخراج با EDTA نسبت به دیگر روش‌های استخراج فلز از خاک نشان داده است.

در شکل ۵ نمودار عنکبوتی غلظت مس در دو ابعاد ذرات ۱۴۰+ و ۱۴۰- نمونه‌های خاک با روش‌های استخراج به وسیله حلال‌های EDTA، DTPA، و NaNO_3 و آمونیوم سیترات رسم شده است. نتایج این چهار نمودار حاکی از آن است که روش EDTA نسبت به سه روش دیگر بهتر توانسته است منطقه معدنی را از منطقه فاقد مواد معدنی تفکیک کند. همچنین این روش‌ها نشان دادند، میزان مس موجود در اندازه ذرات ریزتر (۱۴۰- مش) بیشتر از مس موجود در اندازه ذرات درشت‌تر (۱۴۰+ مش) است که نشان می‌دهد، عنصر مس به دلیل خاصیت چسبندگی بیشتر ذرات ریزتر در این قسمت از خاک بیشتر است.

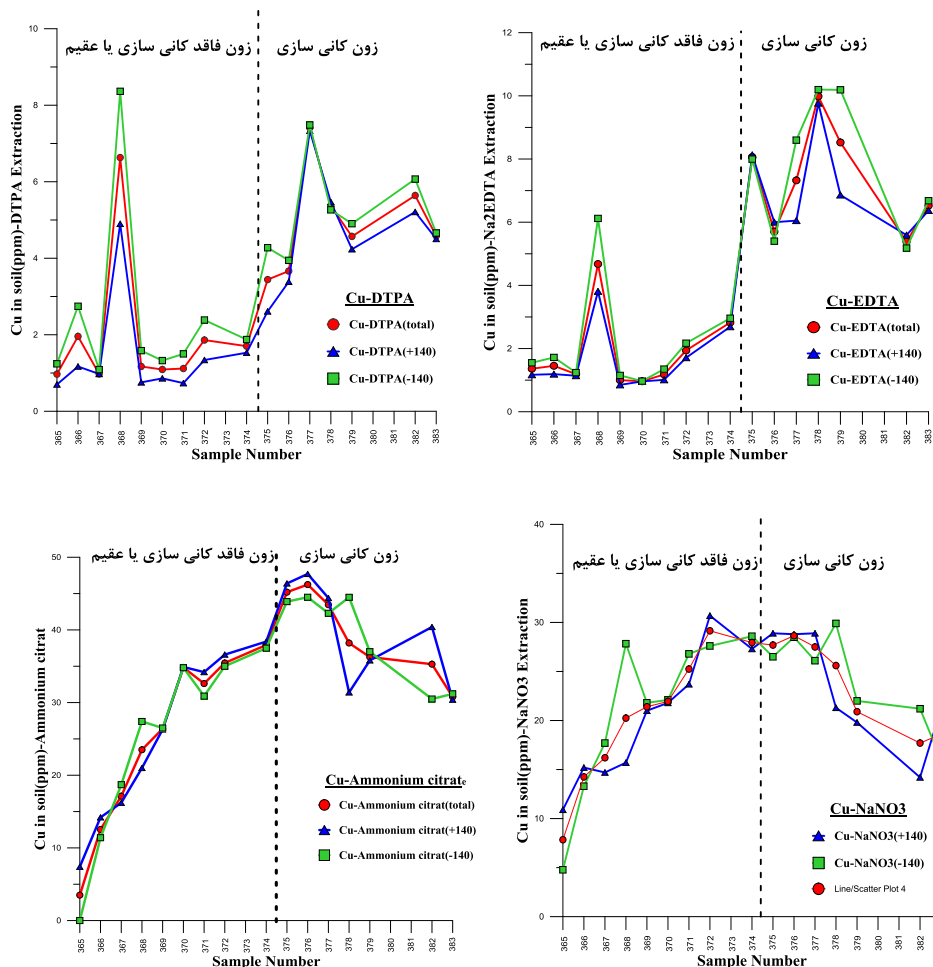
۲-۴- مقایسه روش‌ها

۱-۲-۴- بررسی ضرایب همبستگی

با توجه به ضرایب همبستگی ارایه شده در جدول ۲ و



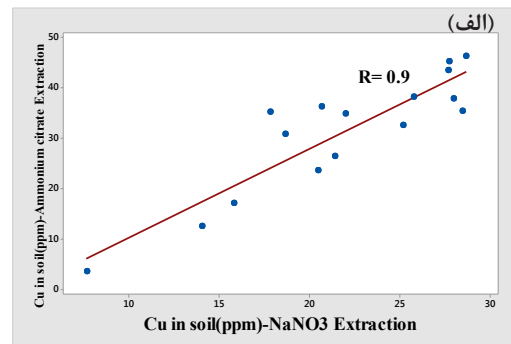
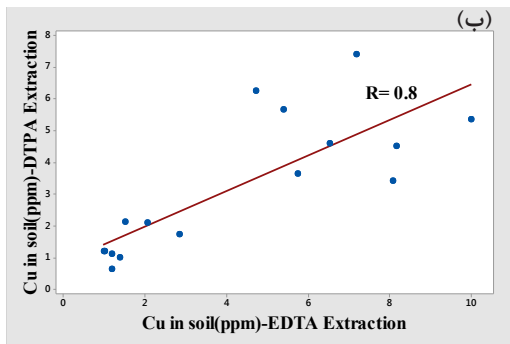
شکل ۴: هیستوگرام غلظت، الف) مس و ب) آهن در نمونه‌های گیاهان - غلظت مس در نمونه‌های خاک با روش‌های استخراج به وسیله حلال‌های پ) DTPA، ت) EDTA، ث) آمونیوم سیترات و ج) NaNO_3



شکل ۵: نمودار عنکبوتی غلظت مس در دو فراکسیون 140^+ و 140^- - نمونه‌های خاک با روش‌های استخراج به وسیله حلال‌های EDTA، DTPA، NaNO_3 و آمونیوم سیترات

جدول ۲: ضریب همبستگی عناصر در نمونه‌های خاک و گیاهان نمونه برداری شده در روش‌های مختلف استخراج

| | Cu in Plant | Fe in plant | Fe in soil | Cu in soil-3 Acid | Cu in soil-Ammonium citrate | Cu in soil-DTPA | Cu in soil-EDTA | Cu in soil- NaNO_3 | Pb in soil |
|-----------------------------|-------------|-------------|------------|-------------------|-----------------------------|-----------------|-----------------|-----------------------------|------------|
| Pb in soil | -0.07 | 0.46 | 0.28 | 0.44 | 0.54 | 0.12 | 0.36 | 0.47 | 1.00 |
| Cu in soil- NaNO_3 | 0.11 | 0.18 | -0.17 | 0.44 | 0.90 | 0.25 | 0.37 | 1.00 | |
| Cu in soil-EDTA | 0.48 | 0.69 | 0.10 | 0.87 | 0.59 | 0.80 | 1.00 | | |
| Cu in soil-DTPA | 0.29 | 0.46 | -0.11 | 0.63 | 0.44 | 1.00 | | | |
| Cu in soil-Ammonium citrate | 0.13 | 0.37 | -0.01 | 0.60 | 1.00 | | | | |
| Cu in soil-3Acid | 0.41 | 0.88 | 0.30 | 1.00 | | | | | |
| Fe in soil | -0.25 | 0.40 | 1.00 | | | | | | |
| Fe in plant | 0.33 | 1.00 | | | | | | | |
| Cu in Plant | 1.00 | | | | | | | | |



شکل ۶: نمودار همبستگی غلظت مس در نمونه‌های خاک با روش‌های استخراج: الف) روش EDTA و روش DTPA، ب) روش NaNO_3 و روش آمونیوم سیترات

جذبی گیاهان در منطقه را به خوبی مدلسازی کنند. تغییرات آهن در گیاه تا حدودی توانسته تغییرات غلظت مس در خاک را نشان دهد که این می‌تواند در نتیجه آزادسازی آهن در زون سطحی و اکسیده باشد که این رفتار در زون آلوده بیشتر نمود دارد. در مورد رفتار تغییرات سرب نیز این عنصر به خوبی منطقه آلوده را مشخص کرده است، گرچه رفتار آن با رفتار مس در خاک همپوشانی کامل ندارد.

۴-۳- فاکتور تجمع زیستی و فاکتور انتقال خاک- گیاه

فاکتور تجمع زیستی^۱ و فاکتور انتقال خاک- گیاه به ترتیب با استفاده از روابط زیر محاسبه می‌شود [۲۸،۲۷]؛
 (غلظت عنصر در خاک) / (غلظت عنصر در بخش هوایی) =
 فاکتور تجمع زیستی
 (غلظت عنصر در ریشه) / (غلظت عنصر در بخش هوایی) =
 فاکتور انتقال

فاکتور انتقال خاک- گیاه (Tf)، توانایی گیاهان در جذب عناصر کمیاب از خاک را نشان می‌دهد که بسته به شرایط موجود و نوع گونه به طور قابل توجهی تفاوت دارد. اختلاف قابل توجهی نیز بین گونه‌های گیاهی و اندام‌های یک گونه دیده می‌شود که از جمله می‌توان موارد زیر را در نظر داشت [۲۹]:

- عناصری که تمایل به انباشته شدن ندارند و دسترسی اندکی دارند (Tf کوچکتر از ۰.۰۱).

- عناصری که انباشت اندکی را نشان می‌دهند (Tf بین ۰.۰۱ تا ۰.۰۱)

- عناصر با انباشت متوسط (Tf بین ۰.۰۱ تا ۰.۱)

- عناصری که به شدت انباشته می‌شوند (Tf بین ۱- تا ۱۰)

به طور کلی عناصری با فاکتور انتقال خاک- گیاه نسبتاً

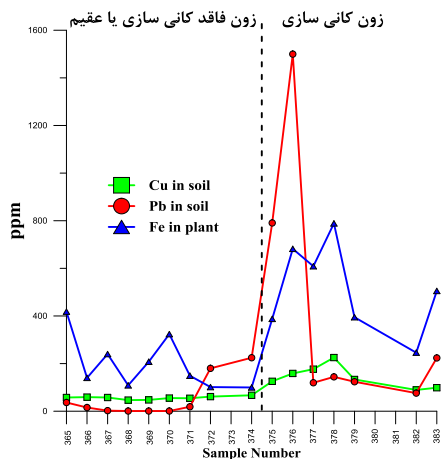
مس موجود در خاک با روش استخراج با DTPA نیز با مس موجود در خاک با روش EDTA همبستگی بالایی دارد که نشان می‌دهد دو روش هضم یاد شده رفتار استخراجی مشابهی دارند. همچنین مس موجود در خاک با روش آمونیوم سیترات با مس موجود در خاک با روش NaNO_3 نیز همبستگی بالایی دارد. بنابراین این دو روش هضم نیز رفتار استخراجی مشابهی نشان داده‌اند. گرچه به خوبی نتوانسته‌اند رفتار جذبی گیاهان موجود در منطقه را مدلسازی کنند.

۴-۲-۲- نمودارهای عنکبوتی تغییرات غلظت

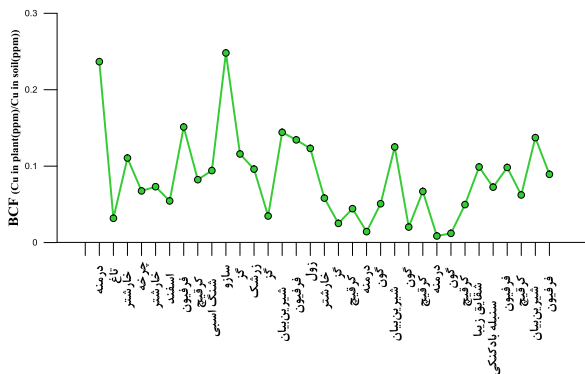
در ادامه تعدادی از نمودارهای عنکبوتی برای منعکس کردن تغییرات غلظت مس در نمونه‌های گیاه و خاک و مقایسه آن با روش‌های مختلف ارایه شده است (شکل ۷، ۸، ۹).

با توجه نمودار عنکبوتی مقایسه دو روش استخراج به وسیله حلال‌های EDTA و DTPA با غلظت مس در گیاه و همچنین ضرایب همبستگی این دو روش با مس موجود در گیاه می‌توان گفت که علاوه بر همبستگی خوب روش هضم EDTA با محتوای مس در گیاه، این روش منطقه کانی‌سازی (آلوده به مس) را نیز به وضوح تفکیک کرده است. این مورد برای روش هضم DTPA نیز صدق می‌کند. در کل می‌توان گفت حلال‌های یاد شده به ویژه حلال EDTA به خوبی توانسته است، رفتار جذب بیولوژیکی گیاهان در منطقه را مدلسازی کند.

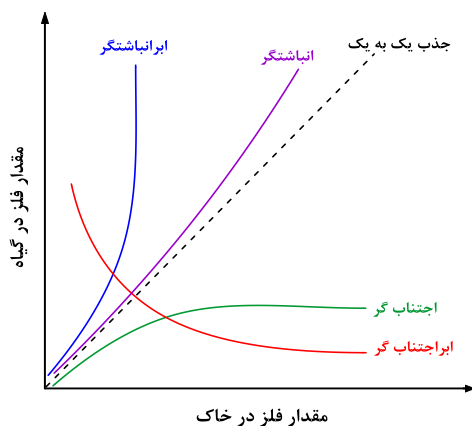
با توجه به نمودار عنکبوتی مقایسه دو روش استخراج با حلال‌های آمونیوم سیترات و NaNO_3 با غلظت مس در گیاه می‌توان پی برد که روش آمونیوم سیترات حتی بهتر از غلظت مس در گیاه می‌تواند وضعیت کانی‌سازی (زون آغشته به مس) را در منطقه تفکیک کند ولی این دو حلال نتوانسته‌اند رفتار



شکل ۹: نمودار عنکبوتی مقایسه غلظت مس و سرب در خاک با غلظت آهن در گیاه



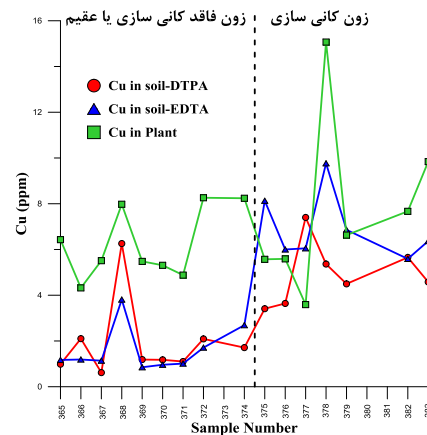
شکل ۱۰: نمودار BCF با روش هضم ۳ اسید نسبت به نوع گونه گیاهان نمونه برداری شده



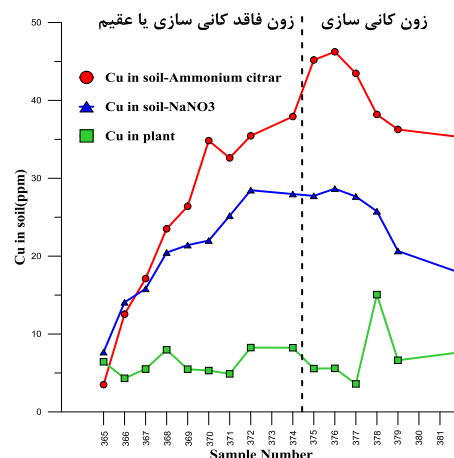
شکل ۱۱: نمودار شماتیک نشان دهنده رفتار جذبی گیاهان مختلف

پایین تمایل شدیدی به جذب سطحی شدن توسط ذرات جامد خاک (رس‌ها) را دارند.

فاکتور تجمع زیستی، شاخصی برای توانایی گیاه در تجمع یک فلز خاص نسبت به غلظت آن فلز در بستر خاک است. تغییر در میزان فاکتور تجمع زیستی به زیست توده هر گیاه و غلظت عنصر بستگی دارد. بر اساس فاکتور غلظت زیستی پتانسیل گونه گیاهی برای تثبیت و استخراج گیاهی مشخص می‌شود و از $BCF > 1$ برای همین منظور استفاده می‌شود [۱۲]. این ضریب برای گیاهان موجود در منطقه نسبت به محیط خاک موجود محاسبه شده و به صورت شکل ۱۰ ارایه شده است. در شکل ۱۱ نیز رفتار جذبی گیاهان به طور شماتیک نشان داده شده است.

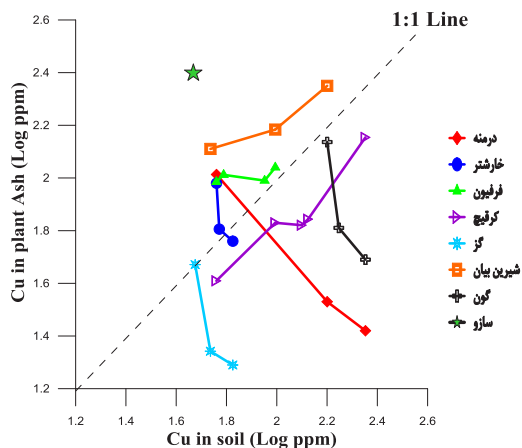


شکل ۷: نمودار عنکبوتی مقایسه دو روش استخراج با حلال‌های EDTA و DTPA با غلظت مس در گیاه



شکل ۸: نمودار عنکبوتی مقایسه دو روش استخراج با حلال‌های آمونیوم سیترات و $NaNO_3$ با غلظت مس در گیاه

درمنه برعکس عمل می‌کنند یعنی جذب محدودی دارند و در غلظت‌های بالای مس در خاک، جذبشان به شدت کم می‌شود،



شکل ۱۲: رفتار جذبی گیاهان از طریق اندازه‌گیری مقدار عنصر مس در خاکستر گیاه و خاکی که گیاه روی آن رشد کرده (بر حسب لگاریتم غلظت)

در جدول ۳ نام علمی ۱۷ گونه گیاهی نمونه‌برداری شده و میانگین غلظت مس در آن‌ها آورده شده است در جدول ۴ همچنین میانگین غلظت عنصر مس در خاک منطقه بکر و حاوی کانی‌سازی و نسبت تمرکز (نسبت این دو میانگین) برای روش‌های مختلف هضم محاسبه و با یکدیگر مقایسه شده است. همانطور که ملاحظه می‌شود، بیشترین نسبت تمرکز مربوط به روش استخراج EDTA است.

۴-۴- جذب فلزات به وسیله گیاهان

انواع مختلف رفتار جذبی گیاهان از طریق اندازه‌گیری مقدار عناصر معینی در خاکستر گیاه و خاکی که گیاه روی آن رشد می‌کند، تعیین می‌شود برای نمونه‌های گیاهی برداشته شده این نمودار ترسیم شده است (شکل ۱۲).

با توجه به این نمودار سه گونه گیاهی کرقیچ، شیرین بیان و فرقیون روند صعودی داشته و بر روی محدوده آلوده میزان مس بیشتری را جذب کرده‌اند و به عنوان گیاهان انباشتگر معرفی می‌شوند اما گونه‌های گیاهی گز، خارشتر، گون و

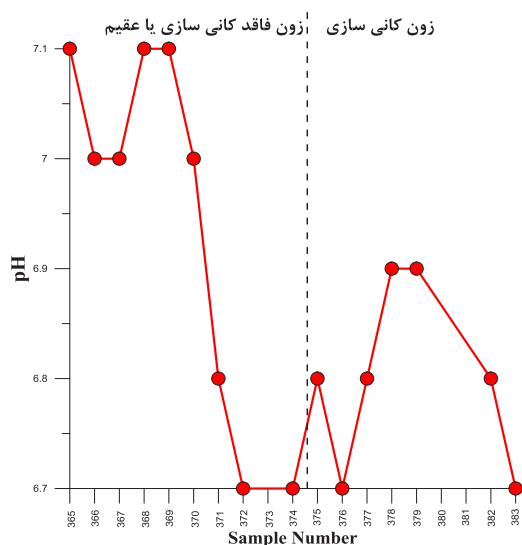
جدول ۳: نام علمی گیاهان نمونه‌برداری شده و میزان میانگین غلظت مس در آن‌ها

| نام فارسی گیاه | نام علمی گیاه | تعداد نمونه | غلظت مس در خاکستر گیاه (ppm) $\pm 2\delta$ | غلظت مس در گیاه (ppm) $\pm 2\delta$ |
|----------------|--------------------------|-------------|--|-------------------------------------|
| درمنه | Artemisia sieberi Besser | 3 | 54.43 \pm 69.10 | 5.95 \pm 10.87 |
| خارشتر | Alhagi | 3 | 72.31 \pm 33.18 | 4.86 \pm 2.16 |
| فرقیون | Euphorbia L. | 4 | 101.69 \pm 10.28 | 8.64 \pm 0.45 |
| کرقیچ | Hertia angustifolia DC. | 5 | 77.36 \pm 68.56 | 7.63 \pm 7.56 |
| گز | Tamarix aphylla | 3 | 29.45 \pm 24.73 | 3.02 \pm 3.50 |
| شیرین بیان | Glycyrrhiza globra | 3 | 168.50 \pm 80.68 | 13.75 \pm 9.79 |
| گون | Astragalus spp | 3 | 83.53 \pm 76.65 | 4.79 \pm 4.68 |
| سازو | Juncos acutus | 1 | 250.20 | 11.56 |
| زول | Eryngium | 1 | 84.82 | 8.24 |
| شقایق زیبا | Glaucium flavum | 1 | 68.38 | 8.85 |
| خارزن بابا | Onopordon acanthium | 1 | 81.93 | 7.83 |
| سنبله بادکنکی | Stachys inflata L. | 1 | 70.69 | 6.48 |
| تاغ | Haloxylon persicum | 1 | 6.1 | 1.83 |
| چرخه | Launaea acanthodes | 1 | 46.17 | 3.89 |
| اسفند | Peganum harmala | 1 | 15.89 | 3.13 |
| شنگ اسبی | Scorzonera | 1 | 42.76 | 4.39 |
| زرشک | Barberry | 1 | 100.79 | 5.31 |

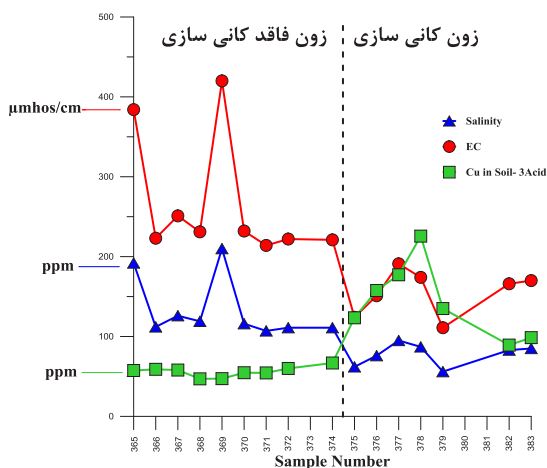
جدول ۴: محاسبه میزان فاکتور تجمع زیستی (BCF) برای ۴ روش استخراج با حلال‌های EDTA، DTPA، NaNO₃ و آمونیوم سیترات و روش انحلال ۳ اسید

| شماره نمونه | نوع گیاه | غلظت مس در گیاه (ppm) | غلظت مس در خاک (هضم ۳ اسید) | BCF (هضم ۳ اسید) | غلظت مس در خاک - DTPA | BCF (DTPA) | غلظت مس در خاک - EDTA | BCF (EDTA) | غلظت مس در خاک - NaNO ₃ | BCF (NaNO ₃) | غلظت مس در خاک - سیترات آمونیوم | BCF (سیترات آمونیوم) |
|-------------|---------------|-----------------------|-----------------------------|------------------|-----------------------|------------|-----------------------|------------|------------------------------------|--------------------------|---------------------------------|----------------------|
| 365(1) | درمنه | 13.63 | 57.57 | 0.24 | 0.98 | 13.91 | 1.37 | 9.95 | 7.67 | 1.78 | 3.50 | 3.89 |
| 365(2) | تاغ | 1.83 | 57.57 | 0.03 | 0.98 | 1.87 | 1.37 | 1.34 | 7.67 | 0.24 | 3.50 | 0.52 |
| 365(3) | خارشر | 6.37 | 57.57 | 0.11 | 0.98 | 6.50 | 1.37 | 4.65 | 7.67 | 0.83 | 3.50 | 1.82 |
| 365(4) | چرخه | 3.89 | 57.57 | 0.07 | 0.98 | 3.97 | 1.37 | 2.84 | 7.67 | 0.51 | 3.50 | 1.11 |
| 366 | خارشر | 4.32 | 59.07 | 0.07 | 2.10 | 2.06 | 1.50 | 2.88 | 14.07 | 0.31 | 12.54 | 0.34 |
| 367(1) | اسفند | - | 57.48 | 0.05 | 0.62 | 5.05 | 1.18 | 2.65 | 15.80 | 0.20 | 17.12 | 0.18 |
| 367(2) | فرقیون | 8.69 | 57.48 | 0.15 | 0.62 | 14.02 | 1.18 | 7.36 | 15.80 | 0.55 | 17.12 | 0.51 |
| 367(3) | کرفیج | 4.73 | 57.48 | 0.08 | 0.62 | 7.63 | 1.18 | 4.01 | 15.80 | 0.30 | 17.12 | 0.28 |
| 368(1) | شنگ اسبی | 4.39 | 46.58 | 0.09 | 6.26 | 0.70 | 4.72 | 0.93 | 20.46 | 0.21 | 23.51 | 0.19 |
| 368(2) | سازو | 11.56 | 46.58 | 0.25 | 6.26 | 1.85 | 4.72 | 2.45 | 20.46 | 0.57 | 23.51 | 0.49 |
| 369 | گر | 5.49 | 47.37 | 0.12 | 1.19 | 4.61 | 1.01 | 5.44 | 21.41 | 0.26 | 26.40 | 0.21 |
| 370 | زرشک | 5.31 | 55.23 | 0.10 | 1.18 | 4.50 | 0.97 | 5.47 | 22.00 | 0.24 | 34.83 | 0.15 |
| 371(1) | گر | 1.89 | 54.47 | 0.03 | 1.10 | 1.72 | 1.17 | 1.62 | 25.18 | 0.08 | 32.61 | 0.06 |
| 371(2) | شیرین بیان | 7.86 | 54.47 | 0.14 | 1.10 | 7.15 | 1.17 | 6.72 | 25.18 | 0.31 | 32.61 | 0.24 |
| 372 | فرقیون | 8.26 | 61.45 | 0.13 | 2.09 | 3.95 | 2.04 | 4.05 | 28.47 | 0.29 | 35.45 | 0.23 |
| 374(1) | زول | 8.24 | 66.86 | 0.12 | 1.71 | 4.82 | 2.83 | 2.91 | 27.97 | 0.29 | 37.93 | 0.22 |
| 374(2) | خارشر | 3.89 | 66.86 | 0.06 | 1.71 | 2.27 | 2.83 | 1.37 | 27.97 | 0.14 | 37.93 | 0.10 |
| 374(3) | گر | 1.68 | 66.86 | 0.03 | 1.71 | 0.98 | 2.83 | 0.59 | 27.97 | 0.06 | 37.93 | 0.04 |
| | میانگین | 6.00 | 57.14 | | 1.79 | | 1.93 | | 18.85 | | 22.26 | |
| 375 | کرفیج | 5.57 | 125.61 | 0.04 | 3.41 | 1.63 | 8.07 | 0.69 | 27.74 | 0.20 | 45.19 | 0.12 |
| 376(1) | درمنه | 2.27 | 158.69 | 0.01 | 3.64 | 0.62 | 5.73 | 0.40 | 28.66 | 0.08 | 46.24 | 0.05 |
| 376(2) | گون | 8.06 | 158.69 | 0.05 | 3.64 | 2.21 | 5.73 | 1.41 | 28.66 | 0.28 | 46.24 | 0.17 |
| 376(32) | شیرین بیان | 19.85 | 158.69 | 0.13 | 3.64 | 5.45 | 5.73 | 3.46 | 28.66 | 0.69 | 46.24 | 0.43 |
| 377 | گون | 3.59 | 176.58 | 0.02 | 7.40 | 0.49 | 7.18 | 0.50 | 27.66 | 0.13 | 43.46 | 0.08 |
| 378(1) | کرفیج | 15.08 | 225.27 | 0.07 | 5.36 | 2.81 | 9.99 | 1.51 | 25.76 | 0.59 | 38.19 | 0.39 |
| 378(2) | درمنه | 1.94 | 225.27 | 0.01 | 5.36 | 0.36 | 9.99 | 0.19 | 25.76 | 0.08 | 38.19 | 0.05 |
| 378(3) | گون | 2.72 | 225.27 | 0.01 | 5.36 | 0.51 | 9.99 | 0.27 | 25.76 | 0.11 | 38.19 | 0.07 |
| 379 | کرفیج | 6.62 | 133.26 | 0.05 | 4.50 | 1.47 | 8.16 | 0.81 | 20.66 | 0.32 | 36.27 | 0.18 |
| 382(1) | شقایق زیبا | 8.85 | 89.43 | 0.10 | 5.65 | 1.57 | 5.38 | 1.64 | 17.82 | 0.50 | 35.28 | 0.25 |
| 382(2) | سنبله بادکنکی | 6.48 | 89.43 | 0.07 | 5.65 | 1.15 | 5.38 | 1.20 | 17.82 | 0.36 | 35.28 | 0.18 |
| 382(2) | فرقیون | 8.79 | 89.43 | 0.10 | 5.65 | 1.56 | 5.38 | 1.63 | 17.82 | 0.49 | 35.28 | 0.25 |
| 383(1) | کرفیج | 6.14 | 98.63 | 0.06 | 4.58 | 1.34 | 6.52 | 0.94 | 18.68 | 0.33 | 30.78 | 0.20 |
| 383(2) | شیرین بیان | 13.54 | 98.63 | 0.14 | 4.58 | 2.96 | 6.52 | 2.08 | 18.68 | 0.72 | 30.78 | 0.44 |
| 383(3) | فرقیون | 8.81 | 98.63 | 0.09 | 4.58 | 1.92 | 6.52 | 1.35 | 18.68 | 0.47 | 30.78 | 0.29 |
| | میانگین | 7.89 | 143.43 | | 4.87 | | 7.08 | | 23.25 | | 38.43 | |
| | نسبت تمرکز | 1.3 | 2.5 | | 2.7 | | 3.7 | | 1.2 | | 1.7 | |

می‌دهد که هدایت الکتریکی و میزان املاح موجود در خاک بر روی محدوده آلوده کاهش پیدا می‌کند. نتایج به دست آمده pH، EC و شوری در جدول ۵ آورده شده است. با توجه به دو نمودار عنکبوتی pH، EC و Salinity، میزان این سه پارامتر بر روی محدوده کانی‌سازی (آلوده) کاهش پیدا کرده است (شکل‌های ۱۳ و ۱۴).



شکل ۱۳: نمودار عنکبوتی تغییرات pH در خاک منطقه



شکل ۱۴: نمودار عنکبوتی EC و شوری با غلظت مس در خاک با روش ۳ اسید

بنابراین به عنوان گیاهان ابراجتناب‌گر معرفی می‌شوند و برای گیاه پالایی مناسب نیستند. بر طبق این شکل و همچنین با در نظر داشتن اینکه ریشه شیرین‌بیان عمیق بوده و کرقیچ به طور فراوان در منطقه پراکنده شده است، می‌توان گفت این دو گونه گیاهی برای گیاه پالایی گونه‌های مناسب‌تری‌اند و می‌توانند بدین منظور در منطقه مورد استفاده قرار گیرند.

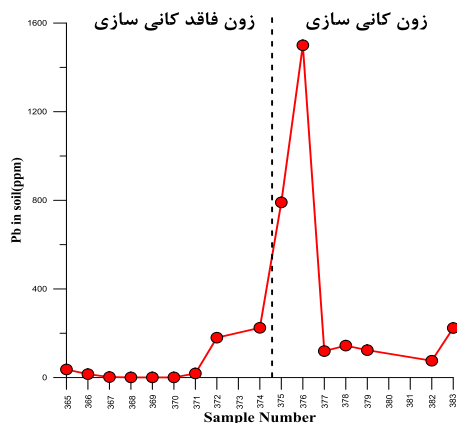
با توجه به نمودار یاد شده، گیاه سازو نیز مقدار جذب فوق‌العاده بالایی دارد ولی با توجه به اینکه این گیاه گونه فراوانی در منطقه نیست و تنها یک نمونه از آن در منطقه برداشت شده است، قضاوت دقیق در خصوص رفتار جذبی آن میسر نیست.

۴-۵- اسیدیته و هدایت الکتریکی خاک

با توجه به نتایج pH که در محدوده ۶٫۷ تا ۷٫۱ قرار دارد (جدول ۵) نشان‌دهنده عادی بودن مناطق نمونه‌برداری شده از نظر اسیدیته خاک است. داشتن اسیدیته‌ای با این ویژگی فلزات را غیرمتحرک و ثابت نگه داشته و از حلالیت آن‌ها می‌کاهد. به طور کل می‌توان گفت که نمونه‌ها، pH تقریباً خنثی دارند، گرچه در مناطق حاوی کانی‌سازی و آلوده، خاک نسبتاً اسیدی‌تر است. همچنین نتایج EC و شوری خاک نشان

جدول ۵: نتایج اندازه‌گیری pH، EC و شوری خاک

| شماره نمونه | pH | EC (μ mhos/cm) | شوری (ppm) |
|-------------|-----|----------------|------------|
| 365 | 7.1 | 384 | 192 |
| 366 | 7 | 223 | 112 |
| 367 | 7 | 251 | 126 |
| 368 | 7.1 | 231 | 119 |
| 369 | 7.1 | 420 | 210 |
| 370 | 7 | 232 | 116 |
| 371 | 6.8 | 214 | 107 |
| 372 | 6.7 | 222 | 111 |
| 374 | 6.7 | 221 | 111 |
| 375 | 6.8 | 124 | 62 |
| 376 | 6.7 | 151 | 76 |
| 377 | 6.8 | 191 | 95 |
| 378 | 6.9 | 174 | 87 |
| 379 | 6.9 | 111 | 56 |
| 382 | 6.8 | 166 | 83 |
| 383 | 6.7 | 170 | 85 |



شکل ۱۵: نمودار عنکبوتی غلظت سرب در خاک با روش ۳ اسید

جدول ۶: ضریب همبستگی EC و Salinity با روش‌های مختلف انحلال

| PH | Salinity | EC | |
|-------|----------|-------|----------------------------|
| -0.16 | -0.18 | -0.18 | مس در گیاهان |
| -0.20 | -0.32 | -0.32 | آهن در گیاهان |
| -0.34 | -0.58 | -0.58 | مس در کل خاک-۲ اسید |
| -0.08 | -0.23 | -0.21 | آهن در کل خاک-۲ اسید |
| -0.37 | -0.57 | -0.56 | مس در کل خاک-۳ اسید |
| -0.67 | -0.67 | -0.67 | مس در کل خاک-آمونیم سیترات |
| -0.23 | -0.53 | -0.54 | مس در کل خاک-DTPA |
| -0.36 | -0.70 | -0.70 | مس در کل خاک-EDTA |
| -0.65 | -0.47 | -0.47 | مس در کل خاک-NaNO3 |
| -0.51 | -0.42 | -0.42 | سرب در کل خاک-۳ اسید |
| 0.64 | 1.00 | | EC |
| 0.65 | | | Salinity |

یک عنصر ضروری در اندام‌های خود ذخیره و متمرکز می‌کند. این رفتار جذبی در مورد عنصر مس و سایر عناصر غیر ضروری یا سمی مانند سرب بدین شکل نیست و بسیاری از گونه‌ها از جذب این عناصر اجتناب می‌ورزند. با محاسبه فاکتور تجمع زیستی، رفتار جذبی گونه‌های مختلف گیاهی در مناطق آلوده و غیر آلوده مقایسه و بر این اساس گونه‌های کرقیچ، شیرین بیان و فرفیون به عنوان گونه‌های انباشتگر مس و گونه‌های گز، خارشر، گون و درمنه به عنوان گونه‌های ابراجتنابگر شناخته

با توجه به نمودار عنکبوتی pH و غلظت سرب موجود در خاک (شکل ۱۵) و همچنین ضریب همبستگی منفی میان آن‌ها (۰/۵۱-) (جدول ۶) به نکته قابل توجهی می‌توان پی برد. با اینکه میزان pH باعث تغییر قابل توجه سرب در محیط نمی‌شود ولی در این محدوده با کاهش اندک میزان pH میزان سرب به حد قابل توجهی زیاد شده و به وضوح منطقه کانی‌سازی را از منطقه عقیم تفکیک کرده است.

با توجه به ضرایب همبستگی ارایه شده در جدول و نمودارهای همبستگی و عنکبوتی ترسیم شده، در خارج از محدوده کانی‌سازی، میزان مس در خاک و گیاه کم بوده ولی میزان هدایت الکتریکی (EC) و املاح موجود در خاک زیاد است و با وارد شدن به محدوده کانی‌سازی با افزایش میزان مس در خاک و گیاه، میزان این دو پارامتر در خاک کاهش پیدا می‌کند و به وضوح منطقه کانی‌سازی را از منطقه عقیم تفکیک کرده است.

۵- نتیجه‌گیری

منطقه معدنی دره زرشک با وجود تراکم کم در پوشش گیاهی و پراکندگی گیاهان، از تنوع بالای گونه‌ای برخوردار است. به طوری که در این تحقیق ۱۷ گونه مختلف گیاهی در منطقه شناسایی و معرفی شدند. با نمونه‌برداری از اجزای مختلف خاک و اندام هوایی گونه‌های یاد شده، رفتار جذب بیولوژیکی این گونه‌های گیاهی مورد مطالعه قرار گرفته و با استفاده از روش‌های مختلف هضم و استخراج به وسیله حلال، میزان جذب عناصر در مناطق آلوده (حاوی کانی‌سازی) و مناطق بکر (فاقد آلودگی) با یکدیگر مقایسه شده است. با انتخاب چهار روش استخراج به وسیله حلال، روش استخراج به وسیله EDTA بهتر توانست رفتار جذب بیولوژیکی عناصر به وسیله گونه‌های مختلف را نشان دهد. نسبت تمرکز محاسبه شده با استفاده از استخراج با این حلال آلی نیز از بقیه حلال‌ها و روش‌های هضم بالاتر بوده و بهتر می‌تواند مناطق آلوده از بکر را تفکیک کند.

همبستگی بالا بین میزان مس موجود در خاک با میزان آهن موجود در گیاه نشان داد که مقدار آهن در گیاه به خوبی می‌تواند مناطق آلوده را از مناطق فاقد آلودگی تفکیک کند. این به این معنی است که در مناطق آلوده و حاوی کانی‌سازی مس، در اثر اکسیداسیون کانه‌های سولفیدی مس و آهن، مقدار آهن بیشتری در خاک آزاد شده و بالطبع خاک مقدار آهن بیشتری در اختیار گیاه قرار می‌دهد و گیاه این مقدار آهن را به عنوان

"geology of the Darreh-Zerreshk and Ali-Abad Porphyry Copper Deposits, Central Iran". International Geology Review, 47: 620-646.

[10] Henry, J. R. (2000). "In an Overview of Phytoremediation of Lead and Mercury". NNEMS Report. Washington, D.C., 3-9.

[۱۱] جهانخشی، ش.، رضایی، م.، ر.، محمدحسن سیاری زهان، م. ح.؛ ۱۳۹۳؛ "مقایسه تاثیر گیاه پالایی شاهی و اسفناج در خاک های آلوده به کادمیوم و کروم". علوم و فنون کشاورزی و منابع طبیعی، علوم آب و خاک، سال هجدهم، شماره ۷۰، ص ۱۱-۱.

[۱۲] بابائیان، ا.، همایی، م.، راهنمایی، ر.؛ ۱۳۹۱؛ "افزایش کارایی استخراج گیاهی سرب از خاک به وسیله هویج با کاربرد کیلیت‌های طبیعی و سنتزی". آب و خاک (علوم و صنایع غذایی)، جلد ۲۶، شماره ۳، ص ۶۱۸-۶۰۷.

[۱۳] کمال‌پور، س.، متشع زاده، ب.، علیخانی، ح.، زارعی، م.؛ ۱۳۹۲؛ "بررسی تاثیر برخی عوامل زیستی بر گیاه پالایی سرب و جذب فسفر توسط اکالیپتوس (*Eucalyptus camaldulensis*)". جنگل ایران، انجمن جنگل‌بانی ایران، جلد پنجم، شماره ۴، ص ۴۷۰-۴۵۷.

[۱۴] اکبرپور سراسکانرود، ف.، صدری، ف.، گل‌علیزاده، د.؛ ۱۳۹۱؛ "گیاه پالایی خاک‌های آلوده به برخی فلزات سنگین به وسیله چند گیاه بومی منطقه حفاظت شده ارسباران". حفاظت از منابع آب و خاک، دوره یکم، شماره ۴، ص ۶۶-۵۳.

[۱۵] نیسی، ع.، وثوقی، م.، محمدی، ب.، محمدی، م. ح.، نعیم آبادی، ا.، هاشم زاده، ب.؛ ۱۳۹۳؛ "گیاه پالایی فلزات سنگین توسط گیاه آفتابگردان: یک مطالعه مروری". دانشگاه علوم پزشکی تربت حیدریه، جلد دوم، شماره ۲، ص ۶۵-۵۵.

[16] Chandrasekhar, C., and Ray, J. G. (2019). "Lead accumulation, growth responses and biochemical changes of three plant species exposed to soil amended with different concentrations of lead nitrate". Ecotoxicology and Environmental Safety, 171: 26-36.

[17] Banerjee, B., Goswami, P., Pathak, K., and Mukherjee, A. (2016). "Vetiver grass: An environment clean-up tool for heavy metal contaminated iron ore mine-soil". Ecological Engineering, 90: 25-34.

[18] Nabavi, M. H. (1972). "Geologic map of Yazd quadrangle, scale 1:250,000: Tehran, Iran". Geological Survey of Iran.

[19] Zarasvandi, A., Liaghat, S., and Zentilli, M. (2004). "Evolution of the Darreh-Zerreshk and Ali-Abad porphyry copper deposits, central Iran, within an orogen-parallel strike-slip system [abs.]". In 30th Annual Meeting of Atlantic Geoscience Society. January 30-31, Moncton, New Brunswick, Canada, pp. 36.

[20] Dunn, C. E. (2007). "Biogeochemistry in Mineral Exploration". Handbook of Exploration and

و معرفی شدند. گونه کرقیچ فراوانی نسبتاً خوبی در منطقه دارد، بنابراین می‌تواند به عنوان گونه بومی معرف به هدف گیاه پالایی در این منطقه معرفی و مورد استفاده قرار گیرد. pH و شوری خاک نیز در جذب بیولوژیکی عناصر به وسیله گیاه نقش داشته به گونه‌ای که با اکسیده شدن و تخریب کانی‌های سولفیدی از جمله پیریت در زون اکسیداسیون و سطحی، اسیدیته خاک در مناطق آلوده اندکی بیشتر شده و با ایجاد محلول‌های اسیدی، عناصر به نحو مناسب‌تری در اختیار ریشه گیاه قرار می‌گیرند.

۶- مراجع

[1] Salt, D. E., Blaylock, M., Kumar, N. P. B. A., Dushenkov, V., Ensley, B. D., Chet, I., and Raskin, I. (1995). "Phytoremediation: A novel Strategy for the Removal of Toxic Metals from the Environment Using Plants". Biotechnology, 13(5): 468-474.

[2] Chaoua, S., Boussaa, S., El Gharmali, A., and Boumezzough, A. (2018). "Impact of irrigation with wastewater on accumulation of heavy metals in soil and crops in the region of Marrakech in Morocco". Journal of the Saudi Society of Agricultural Sciences, 18(4): 429-436. <https://doi.org/10.1016/j.jssas.2018.02.003>.

[3] Woodford, C. (2019). "Land pollution". Retrieved from <https://www.explainthatstuff.com/land-pollution.html>, Accessed 29 January 2019.

[4] Cameselle, C., and Gouveia, S. (2019). "Phytoremediation of mixed contaminated soil enhanced with electric current". Hazardous Materials, 361: 95-102.

[5] McLaughlin, M. J., Parker, D. R., and Clarke, J. M. (1999). "Metals and micronutrients—food safety issues". Field Crop Res, 60: 143-63.

[6] Hamilton, E. I. (1995). "State of the art of trace element determinations in plant Matrices, determination of the chemical elements in plant matrices, an overview". Science Total Environ, 176: 3-14.

[7] Sardans, J., and Penuelas, J. (2006). "Introduction of The Factor of Partitioning in The Lithogenic Enrichment Factors of Trace Element Bioaccumulation in Plant Tissues". Environmental Monitoring and Assessment, 115: 473-498.

[8] Brooks, R. R. (1994). "In Plants and Chemical Elements: Biochemistry, Uptake, Tolerance and Toxicity". Ed. Gargo, M. E., VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, Germany, 88-105.

[9] Zarasvandi, A., Liaghat, S., and Zentilli, M. (2005).

[۲۶] رضائی، س.، تراب، ف.؛ ۱۳۹۷؛ "مقایسه هاله‌های بیوزئوشیمیایی و لیتوزئوشیمیایی ثانویه به منظور اکتشاف ذخایر مس و تحلیل خطای مراحل مختلف آماده‌سازی و آنالیز نمونه‌ها در منطقه معدنی دره زرشک". پژوهش‌های دانش زمین، شماره ۳۶، ص ۴۹-۶۶.

[۷۲] محمد بابا اکبری ساری، م.، فرحبخش، م.، ثواقبی، غ. ر.، نجفی، ن.؛ ۱۳۹۲؛ "بررسی غلظت آرسنیک در برخی خاک‌های آهکی قروه و جذب آن به‌وسیله ذرت، گندم و کلزا در یک خاک آلوده طبیعی". دانش آب و خاک، شماره ۲۳، ص ۱۷-۱.

[۲۸] ابراهیمی، ن.، کریمی، م.، شاکری، ع.؛ ۱۳۹۲؛ "ژئوشیمی زیست‌محیطی عناصر (As, Cd, Mo, Pb, Zn) در نمونه‌های خاک و گیاه محدوده معدن مس دره زرشک یزد". دومین همایش ملی حفاظت و برنامه‌ریزی محیط‌زیست، همدان، شرکت هم اندیشان محیط زیست فردا، ۹ صفحه.

[۲۹] حسنی پاک، ع. ا.؛ ۱۳۶۲؛ "اصول اکتشافات ژئوشیمیایی". انتشارات دانشگاه تهران، ۶۱۵ صفحه.

Environmental Geochemistry, 1-460.

[21] Furr, k. Ed., (1999). "Analytical Methods for Atomic Absorption Spectroscopy". CRC Handbook of Laboratory Safety, 3rd Ed., The Chemical Rubber Co. Press, Florida, USA.

[22] Järup, L. (2003). "Hazards of heavy metal contamination". British Medical Bulletin, 68(1): 167-82.

[23] Angelova, V. R., Ivanova, R. V., Todorov, J. M., and Ivanov, K. I. (2010). "Lead, Cadmium, Zinc, and Copper Bioavailability in the Soil Plant-Animal System in a Polluted Area". The Scientific World Journal, 10: 273-285.

[24] Fitz, W. J., Wenzel, W. W., Johan, N., Tipek, K., Ma, L., and Stingerd, G. (2003). "Rhizosphere characteristics of the arsenic hyperaccumulator *Pteris vittata* L. and monitoring of phytoremoval efficiency". Environmental Science & Technology, 37: 5008-5014.

[25] Chojnackaa, K., Chojnackib, A., Go' reckab, H., and Go' reckib, H. (2005). "Bioavailability of heavy metals from polluted soils to plants". Science of The Total Environment, 337: 175-182.

¹ Bioconcentration factor



DOI: 10.30479/jmre.2019.9954.1215

Investigating the Absorption Behavior of Plants Selected from Darreh-Zereshk Copper Mine for Phytoremediation purposes

Rezaei S.^{1*}, Torab F.M.²

1- M.Sc Student, Dept. of Mining and Metallurgical Engineering, Yazd University, Yazd, Iran
rezaeisaraa@yahoo.com

2- Associate Professor, Dept. of Mining and Metallurgical Engineering, Yazd University, Yazd, Iran
fmtorab@yazd.ac.ir

(Received: 14 Jan. 2019, Accepted: 21 Sep. 2019)

Abstract: The purpose of this research was to study various plant species and to model the absorption behavior thereof in relation to the various elements in and around of Darreh Zereshk Copper Mine to find the most suitable indigenous species for phytoremediation study. The goal is reducing the impacts and environmental pollution of the pollutant elements. For this purpose, 36 plant samples (including 17 different species) and 32 soil samples (in two different size fractions) were taken. After preparation and application of different digestion methods, the samples were analyzed by atomic absorption method for copper, iron and lead elements. By using four different solvent extraction methods, the absorption behavior of the plants was modeled and the best method was identified as extracted by organic solvent EDTA. This solvent could better detect the absorption behavior of the plants and distinguish contaminated areas from virgin and non-contaminated areas. The soil with smaller size fraction is more enriched of the metals and the copper presented in this fraction is absorbed by the solvent at higher concentrations. This suggests that the fine particles of the soil scavenged a higher content of metal by absorption property. By calculating the bioconcentration factor, the absorption behavior of different plant species was compared in contaminated and non-contaminated areas, and accordingly, the species of “*Hertia Angustifolia*”, “*Glycyrrhiza Globra*” and “*Euphorbia*” were identified as accumulator species and “*Tamarix*”, “*Alhagi*”, “*Astragalus*” and “*Artemisia Sieberi Besser*” determined as hyper-excluder species. “*Hertia Angustifolia*” species has a fairly good abundance in the region, therefore it can be introduced and used as an indigenous indicator species for the purpose of phytoremediation.

Keywords: Solvent extraction, Biological absorption, Phytoremediation, *Hertia angustifolia* plant, Darreh-Zereshk copper mine.

INTRODUCTION

In the past few decades, soil contamination caused by mining activity has increased. Heavy metals such as Pb, Hg, Cd and As are the main causes of the contamination. In parallel, high concentrations of Zn, Cu, Ni and Cr in soil, can cause toxication in plants (as the main part of the ecosystem) and consequently in

animals and human being.

Phytoremediation is one of the bioremediation techniques which is more stable and easier to perform rather than the other remediation techniques [1,2]. Phytoremediation has some other advantages: – soil structure will not be destroyed; – contaminant element(s) will maintain in the soil (contaminant propagation will be limited); – contaminating element(s) will be extracted from the soil and – phytoremediation is 10 times cheaper than the other remediation techniques [3-6].

Although phytoremediation has introduced in 1983, it was discussed from 300 years ago [7]. Previous studies revealed that spinach, garden cress and carrot can respectively extract and collect Cd, Cr and Pb from contaminated soils [8-10]. Iranian researchers have worked on phytoremediation of contaminated soils by heavy metals and have noticed that sun flower can extract Pb and Cd [11,12]. Moreover, *E. prostrata* species was introduced as a hyperaccumulator species for Pb [13]. Another study has concentrated on an iron ore mine waste stockpile and *L. Chrysopogon zizanioides* species was introduced as a good accumulator for Fe, Mn, Zn, Cu, Al, Cr, Ni and Pb [14].

The present study is focused on absorption behaviour of different domestic plants of Darreh-Zereshk copper mine area. The goal is to identify indicator and accumulator species for possible future phytoremediation plans.

METHODS

In order to investigate absorption behavior of plants, it is necessary to take plant and related soil samples [15]. The best times for plants sampling are those that plant metabolism is stable; e.g. end of Spring and Autumn [16]. Sampling at the Darreh-Zereshk area was carried out at 19 stations (32 samples in two different size fractions from B-horizon of the soils and 36 plant samples from 17 different species) at June 2016. The location of the samples was designed in the way that covers both contaminated and intact areas. Prepared plant samples were analyzed for Cu, Fe and Pb using Atomic Absorption Spectrometry (AAS) with a detection limit of 0.05 ppm. Soil samples were prepared using DTPA, EDTA, Ammonium Citrate and Sodium Nitrate metal extraction methods, and analyzed with the same device as plant samples.

FINDINGS AND ARGUMENT

Statistical distribution of copper concentrations in plants shows a bimodal behavior which can be interpreted as two types of plants behavior for copper accumulation. It is found that EDTA extraction method is more accurate in delineating contaminated and intact areas. Also, the highest correlation coefficient between copper at soil and plant is obtained by EDTA method. Therefore, this method is more relevant to be used when we need to model the biological absorption behavior of copper in plants. These results are also the same for Fe in the soils and plants.

Using spider diagrams of Cu contents in the soil and plants, it is found that EDTA and DTPA methods are useful to extract Cu in both soil and plants but Ammonium Citrate and Sodium Nitrate could not be able to extract copper from plant samples.

Studying Bioconcentration Factors (BCFs) is also revealed that EDTA method is the best choice to model the accumulation behavior of plants. Moreover, because of high values of BCFs for *Hertia angustifolia* DC., *Euphorbia* L. and *Glycyrrhiza globra*, it is found that these species are acting as accumulator of copper at the study area. Because of deeper roots of *Glycyrrhiza globra* and abundance of *Hertia angustifolia* DC. in the area, these two species are introduced as good choices for practical phytoremediation. It is notable that *Juncos acutus* also showed high accumulation values but it is not common in the area and consequently, can not be considered as a good choice for phytoremediation.

CONCLUSIONS

Although at the Darreh-Zereshk area the vegetation density is low [17], there are 17 different plant species. Biological absorption behaviour of these species were investigated by comparing metal contents at the plant and the regarding soil, both for contaminated and intact areas. It is found that EDTA metal extraction method is the most accurate method to model the accumulation behaviour of plants of the Darreh-Zereshk area.

A positive relationship between Fe and Cu, both for contaminated and intact areas and also for plants and soil samples is discovered. It could happen due to concentration of Fe by copper mineralization processes (e.g. oxidation of pyrite). This relationship is not observed for Pb. Therefore, studying Fe contents can lead to delineate contaminated and intact zones in a similar but unknown area.

In the other hand, studying Bioconcentration Factors (BCFs) revealed that *Hertia angustifolia* DC., as a domestic accumulator species with deep root, is the best nominee for phytoremediation at the Darreh-Zereshk area.

REFERENCES

- [1] Salt, D. E., Blaylock, M., Kumar, N. P. B. A., Dushenkov, V., Ensley, B. D., Chet, I., and Raskin, I. (1995). "Phytoremediation: A novel Strategy for the Removal of Toxic Metals from the Environment Using Plants". *Biotechnology*, 13(5): 468-474.
- [2] Cameselle, C., and Gouveia, S. (2019). "Phytoremediation of mixed contaminated soil enhanced with electric current". *Hazardous Materials*, 361: 95-102.
- [3] McLaughlin, M. J., Parker, D. R., and Clarke, J. M. (1999). "Metals and micronutrients—food safety issues". *Field Crop Res*, 60: 143–63.
- [4] Hamilton, E. I. (1995). "State of the art of trace element determinations in plant Matrices, determination of the chemical elements in plant matrices, an overview". *Science Total Environ*, 176: 3-14.
- [5] Sardans, J., and Penuelas, J. (2006). "Introduction of The Factor of Partitioning in The Lithogenic Enrichment Factors of Trace Element Bioaccumulation in Plant Tissues". *Environmental Monitoring and Assessment*, 115: 473–498.
- [6] Brooks, R. R. (1994). "In Plants and Chemical Elements: Biochemistry, Uptake, Tolerance and Toxicity". Ed. Gargo, M. E., VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, Germany, 88-105.
- [7] Henry, J. R. (2000). "In an Overview of Phytoremediation of Lead and Mercury". NNEMS Report. Washington, D.C., 3-9.
- [8] Jahanbakhshi, S., Rezaei, M. R., and Sayyari-Zahan, M. H. (2015). "Comparison Effect of Phytoremediation in Cadmium and Chromium Contaminated Soil in *Spinacia oleracea* and *Lepidium sativum*". *Journal of Water and Soil Science*, 18(70): 1-11.
- [9] Babaeian, E., Homae, M., and Rahnemaie, R. (2012). "Enhancing Phytoextraction of Lead Contaminated Soils by Carrot (*Daucus carota*) Using Synthetic and Natural Chelates". *Journal of Water and Soil*, 26(3): 607-618.
- [10] Kamalpour, S., MotesareZadeh, B., Alikhani, H., and Zare, M. (2014). "Study the Effects of some Biotic Factors in Lead Phytoremediation and Phosphorous Uptake by *Eucalyptus* (*Eucalyptus Camaldulensis*)". *Iran Forrester, Iranian Forrester Association*, 5(4): 457-470.
- [11] Akbarpour Saraskanroud, F., Sadri, F., and Golalizadeh, D. (2012). "Phytoremediation of heavy metal (Lead, Zinc and Cadmium) from polluted soils by Arasbaran protected area native plants". *Journal of Soil and Water Resources Conservation*, 1(4): 53-66.
- [12] Mohammadi, M. J. (2014). "Phytoremediation of by *Helianthus* plant". *Journal of Torbat Heydariyeh University of Medical Sciences*, 2(2): 55-65.
- [13] Chandrasekhar, C., and Ray, J. G. (2019). "Lead accumulation, growth responses and biochemical changes of three plant species exposed to soil amended with different concentrations of lead nitrate". *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 171: 26-36.
- [14] Banerjee, B., Goswami, P., Pathak, K., and Mukherjee, A. (2016). "Vetiver grass: An environment clean-up tool for heavy metalcontaminated iron ore mine-soil". *Ecological Engineering*, 90: 25-34.
- [15] Dunn, C. E. (2007). "Biogeochemistry in Mineral Exploration". *Handbook of Exploration and Environmental Geochemistry*, 1–460.
- [16] Chojnackaa, K., Chojnackib, A., Go' reckab, H., and Go' reckib, H. (2005). "Bioavailability of heavy metals from polluted

soils to plants". Science of The Total Environment, 337: 175-182.

- [17] Rezaei, S., and Torab, F. M. (2019). "A comparison between biogeochemical and secondary lithogeochemical halos in order to explore copper deposits and analyzing different stage of preparation and analytical errors in Darreh-Zerreshk mining area". Journal of Researches in Earth Sciences, 9(4): 49-66.