

آلودگی زیستمحیطی رهش عناصر سنگین در خاک منطقه زاخور (مشگین شهر): تاکیدی بر نقش فرآیندهای زمین‌شناسی

مهدیه جلیلزاده^۱ و کمال سیاه‌چشم^{۲*}

^۱ دانش آموخته کارشناسی ارشد زمین‌شناسی زیست‌محیطی، دانشگاه تبریز، تبریز

^۲ استادیار گروه علوم زمین، دانشکده علوم طبیعی، دانشگاه تبریز، تبریز

تاریخ پذیرش: ۹۵/۱/۱۱

تاریخ دریافت: ۹۴/۷/۲۷

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

Mahdieh Jalilzadeh¹ & Kamal Siahcheshm^{2*}

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

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

Abstract

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

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

چکیده
زون‌های دگرسانی گرمابی آرژیلیک، آرژیلیک-فیلیک، آرژیلیک پیشرفته و سیلیسی توأم با کانی‌سازی سولفیدی مس، آهن، سرب، روی، کبالت، نیکل، طلا و نقره، مهم‌ترین منابع آلوده‌کننده زمین‌زad غیرمتراکز در منطقه زاخور مستند که هالدهای پراکنده وسیعی از فلزات به صورت ناچیه‌ای ایجاد کردند. برای ارزیابی میزان آلودگی خاک زراعی روی زون‌های دگرسان شده به فلزات سنگین‌سمی از نتایج آنالیز چندعنصری ۲۰ نمونه خاک به روش ICP-MS استفاده شده است. تحلیل سه شاخص اباحت ژئوشیمیایی (Igeo)، درجه آلودگی اصلاح شده (mCd) و شاخص ریسک اکولوژیکی بالقوه (RI) نشان می‌دهد که خطر آلودگی زیست‌محیطی Pb در رده متوسط تا شدید و As در رده جدی (بسیار شدید) قرار دارند. رده آلودگی شدید سولفور حاکی از تیپ کانی‌سازی سولفید بالا (HS) در زون‌های دگرسانی گرمابی زاخور است. محاسبات تغییرات جرمی فلزات سنگین در دو زون آرژیلیکی و سیلیسی گویای آن است که عناصری چون Cr, As, S, Pb, Ni و عنصر Hg و غنی‌شدگی و عنصر Cd بهی شدگی دارند. در زون آرژیلیک علاوه بر وجود همبستگی‌های مثبت بین فلزات سنگین با یکدیگر، همبستگی معنی‌داری با Mn و Al نیز نشان می‌دهند که می‌تواند به واسطه عملکرد فرآیندهای جذب سطحی توسط اکسیدهای منگنز، آهن و کانی‌های رسی رخداده باشد.

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

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

۱- مقدمه

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

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

۲- مواد و روش‌ها

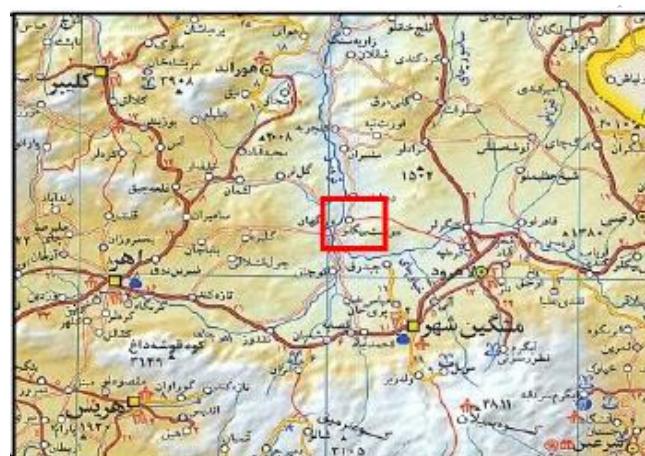
۲-۱- زمین‌شناسی منطقه

محدوده مورد بررسی زاخور در گوشه جنوب‌شرقی کمربند فلزی‌ای قره‌داغ-سبلان به عنوان بخشی از زون معدنی و دگرسانی شمال‌غرب مشگین‌شهر محسوب می‌شود. این محدوده در ۲۷ کیلومتری شمال‌غرب شهرستان مشگین‌شهر، بین طول‌های جغرافیایی ۳۲° تا ۴۷° ۳۵' و عرض‌های جغرافیایی ۳۲° تا ۳۸° واقع شده است (شکل ۱). دارای آب و هوای سرد کوهستانی بوده و متوسط میزان بارندگی منطقه بین ۳۵۰ تا ۴۵۰ میلی‌متر در سال گزارش شده است [۷]. خروجی حوضه آبریز منطقه زاخور، رودخانه قره‌سو است که در جنوب-جنوب‌غربی آن جاری است. واحدهای سنگی منطقه از قدیم به جدید شامل سنگ‌های دگرگونی قلی از کرتاسه از نوع شیست، گنایس، آمفیبولیت، رسوبات کرتاسه شامل آهک‌های پلاژیک صورتی و قرمز رنگ همراه با چرت‌های رادیولاریتی در تنابو با شیل و مارن قرمز، زرد و سیز و واحدهای سنگی دوران سوم است. بر مبنای بررسی‌های انجام شده منطقه پوشیده از ولکانیک‌های ائوسن (بازالت-آندرزیت سیلیسی شده و آندرزیت-بارالت، آندرزیت پیروکسن دار) است که احتمالاً تحت

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

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

تأثیر محلول‌های گرمابی حاصل از استوکهای نفوذی متعدد (مثل گرایانیت خانیاز و گرانودیوریت خانکندی) در زمان الیکوسن دگرسان شده‌اند. واحدهای آتشفسانی-آذرآواری منطقه شامل توف برش واحد کریستال و بتريك توف واحد بازالت-آندزیت بازالت واحد و بتريك کریستال توف تناب گدازه بازالتی و توف است. واحدهای کواترنری نیز مجموعه‌ای از تراس‌های قدیمی و رسوبات مخرب‌افکنه، تراس‌های جوان با زمینه اکسید آهن و آبرفت‌های جوان بستر رودخانه است. در بخش مرکزی تا انتهای غربی محدوده یک توده نفوذی مونزودیوریتی دیده می‌شود. وقوع شکستگی‌های هیدرولیکی موجب ایجاد زون‌های خردشده نفوذپذیر در سنگ میزان و تسهیل گردش سیالات گرمابی



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



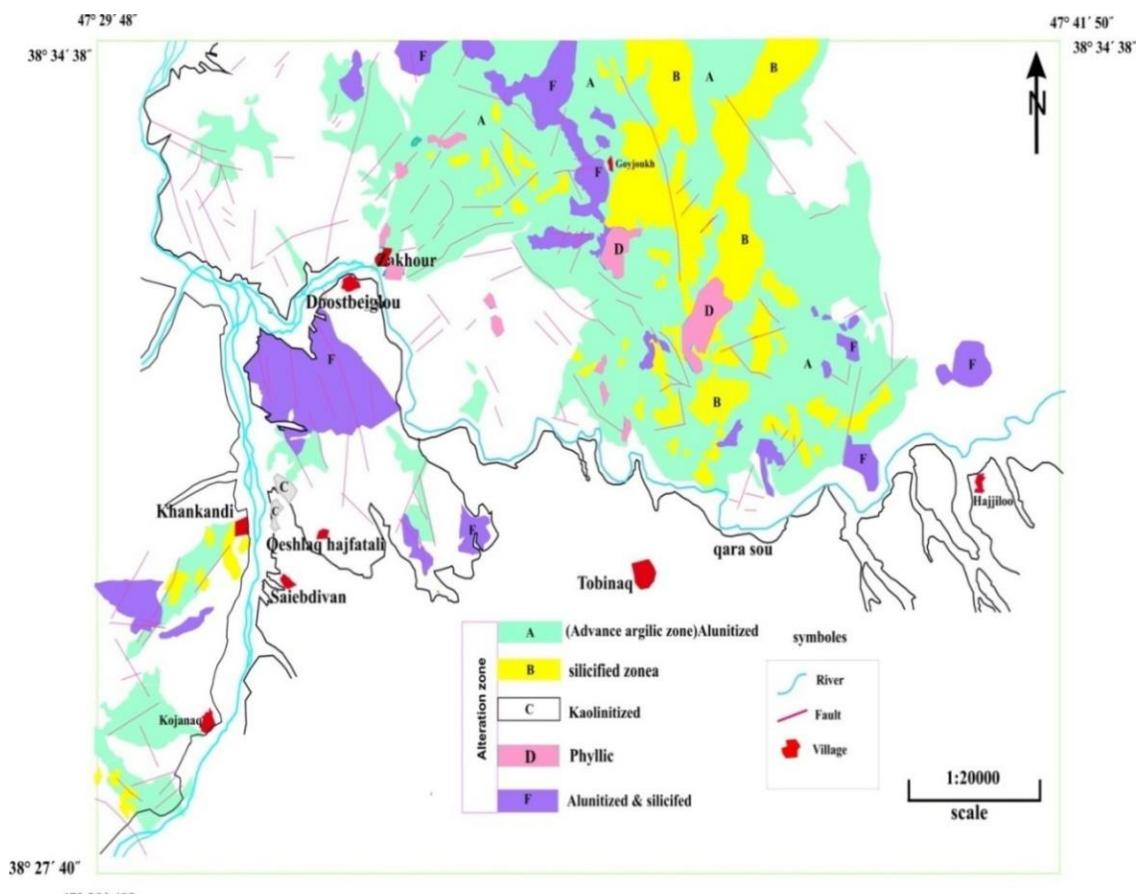
شکل ۲- (الف) دورنمایی از لایه‌های کریستال و بتريك توف با دگرسانی‌های انتخابی آرژیلیک و فیلیک (ب) دگرسانی آرژیلیک

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

۲-۲- روش کار
ارتباط واحدهای آذرین و زون‌های دگرسانی-کانی‌سازی شده و میزان گسترش زون‌های دگرسانی گرمابی با تهیه نقشه زمین‌شناسی و نقشه دگرسانی در قالب بررسی‌های صحرایی تعیین شد. علاوه بر آن برای تجزیه شیمیایی خاک‌های زراعی، باغی، مرتعی و باир روی زون‌های

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

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



شکل ۳- نقشه گسترش زون‌های دگرسانی هیدروترمالی در منطقه زاخور

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

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

۳- نتایج و بحث

۱-۳- شاخص‌های آلودگی

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

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

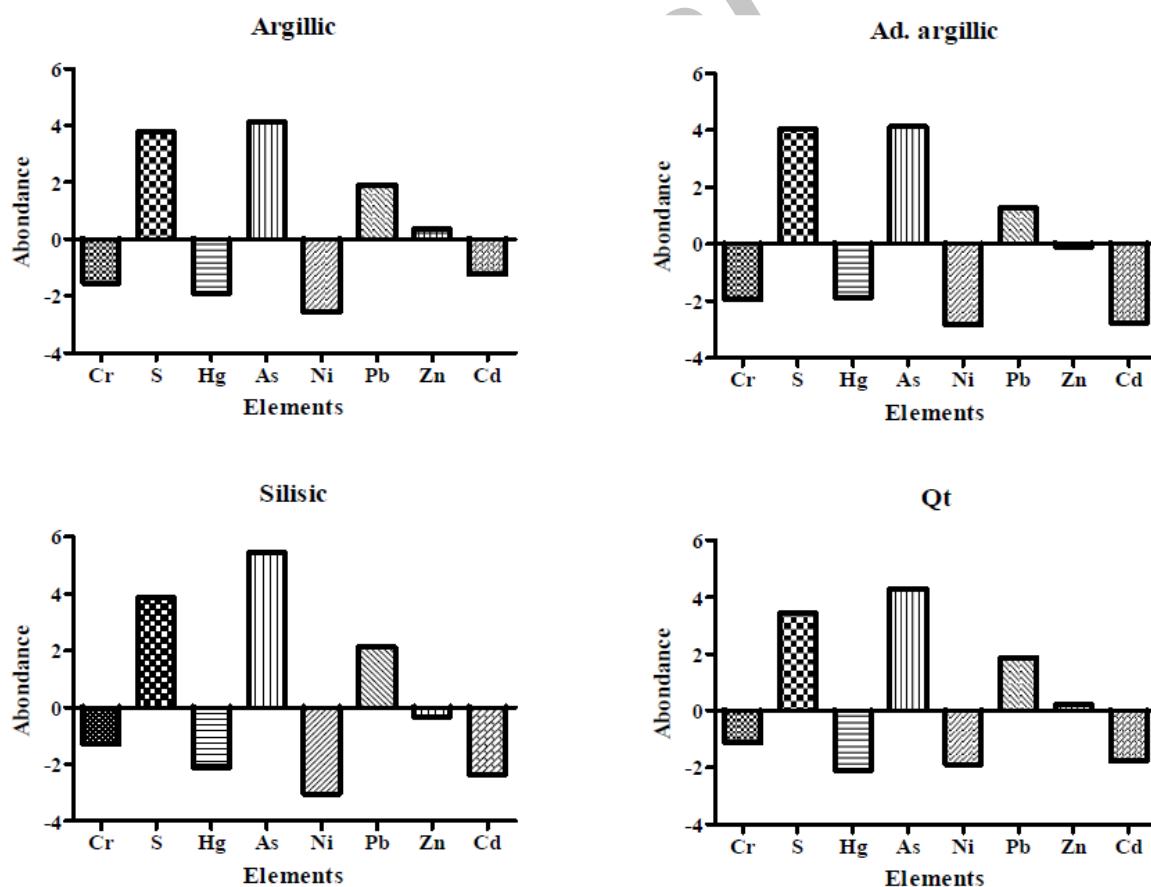
مطابق شکل ۴ عناصر کروم، جیوه، نیکل و کادمیوم در هر سه زون دگرسانی و در رسوبات کواترنری جزء رده کاملاً غیرآلوده قرار می‌گیرند. عنصر Zn در زون دگرسانی آرژیلیک در رده غیرآلوده تا آلودگی متوسط و در زون دگرسانی آرژیلیک پیشترفت، سیلیسی و رسوبات کواترنری در رده کاملاً غیرآلوده قرار دارد. عنصر Pb در زون دگرسانی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

الف) شاخص انباشت ژئوشیمیایی (I_{geo})

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

$$I_{geo} = \log_2\left(\frac{C_n}{1.5B_n}\right)$$

I_{geo} : شاخص انباشت ژئوشیمیایی C_n : غلظت فلز سنگین n در رسوب، B_n : غلظت زمینه طبیعی هموزن شده است که نسبت به غلظت عناصر موجود در شیل یا میانگین پوسته زمین معيار متناسب‌تری محسوب می‌شود. ضریب ۱/۵ به عنوان ضریب کاهش اثر تغییرات احتمالی در غلظت زمینه است که احتمالاً به تغییرات سنگ‌شناسی منشاء خاک‌ها نسبت داده شود. غلظت زمینه طبیعی از میانگین غلظت هموزن شده‌ی نمونه‌های خاک منطقه به دست آمده



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

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

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

$$Tr \times Cf = Er$$

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

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

E_r^i میزان ریسک اکلوزیکی، RI شاخص ریسک اکلوزیکی بالقوه و Tr به عنوان ضریب پاسخ سمتی فلز سنگین و Cn و C_{sample} به ترتیب برابر غلظت عنصر سمی اندازه‌گیری شده در نمونه خاک و غلظت مرجع است. بر این اساس 4 رده برای RI و 5 رده برای E_r تعریف شده است (جدول ۲). طبق نتایج به دست آمده شاخص ریسک اکلوزیکی بالقوه خاک منطقه زاخور حدود $478/8$ و طبق جدول 3 در رده خطر جدی قرار می‌گیرد. مقدار Er نیز برای عنصر سرب در رده خطر متوسط و برای عنصر آرسنیک در رده خطر بسیار بالا قرار داشته و برای سایر عناصر در رده کمترین مقدار قرار می‌گیرد.

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

جدول ۲- استاندارد طبقه‌بندی E_r^i و RI

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

ب) شاخص درجه آلودگی اصلاح شده (mCd)

شاخص درجه آلودگی (Cd) معیاری جامع برای اندازه‌گیری آلودگی است این روش توسط Hakanson (1980) ارائه شده و بر اساس محاسبه فاکتور آلودگی (Cf) برای هر آلینده استوار است. محاسبه فاکتور آلودگی نیازمند میانگین‌گیری از حداقل 5 داده از رسوبات سطحی در سطح منطقه برای برآورد میانگین غلظت آلینده در هر ناحیه است.

$$Cf = Mx / Mb$$

$$Cd = \sum_{i=1}^{\infty} Cf^i$$

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

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

n تعداد پارامترهای مورد بررسی است. استفاده از رابطه جدید و محاسبه mCd امکان بررسی فلزات سنگین بیشتری را می‌سر کرده و بررسی با محدودیت کمتری انجام می‌شود. بدلیل میانگین‌گیری در این شاخص، تأثیرات منفرد مقادیر انباشتگی آلینده‌ها در نتیجه نهایی از الگوی عمومی آلودگی در منطقه، از بین خواهد رفت. بر اساس جدول درجه‌بندی سطح آلودگی بر مبنی شاخص [۱۱]، مقدار شاخص درجه آلودگی اصلاح شده مطابق با جدول ۱ برای کل عناصر سنگین برابر $9/88$ به دست آمده که دامنه خطر آن تهدیدآمیز و در درجه بسیار بالای آلودگی رده‌بندی می‌شود.

جدول ۱- شاخص آلودگی اصلاح شده و پارامترهای

مورد بررسی

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

ج) شاخص ریسک اکلوزیکی بالقوه فلزات

سنگین (RI)

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

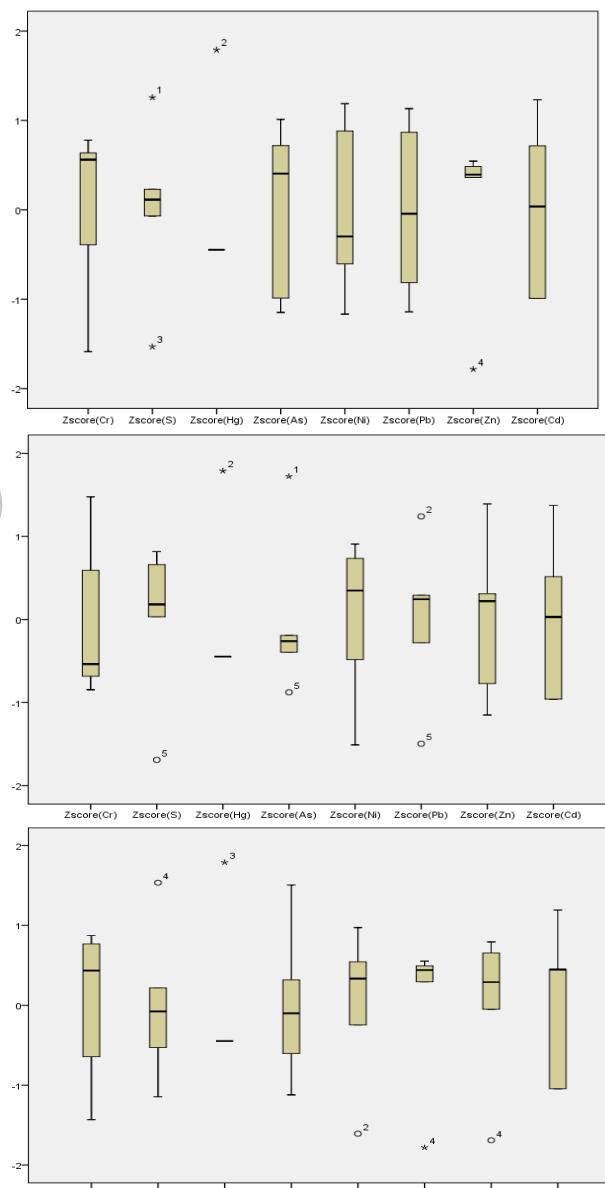
جدول ۳- ارزیابی شاخص رسک اکولوژیک بالقوه فلزات سنگین خاک در منطقه زاخور

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

۲-۳- بررسی تغییرات جرمی

برای کمی کردن تغییرات شیمیایی رخداده در سنگ اولیه طی دگرسانی و بررسی حرک عناصر از روش موازن جرمی ایزوکون گرفت [۱۲] استفاده شده است که بر مبنای ترسیم خط ایزوکون از محدوده انحراف معیار عناصر غیر متحرک استوار است. در این بررسی، Al و Ti که تغییرپذیری اندکی طی فرایندهای دگرسانی داشته‌اند، به عنوان عناصر شاخص بی‌حرک انتخاب شدند. میزان تغییر جرم برای زون‌های دگرسانی طبق رابطه $\Delta M = [1/(S)] - [1/(S) * (C^a/C^o)]$ نیز از رابطه $\Delta C = [1/(S) * (C^a/C^o)] - 1$ محاسبه شده است. S گرادیان ایزوکون عنصر غیرمتحرک و C^a/C^o نسبت غلطت‌های عناصر در نمونه دگرسان و نمونه کمتر دگرسان متضاظ است. نتایج حاصل از این محاسبات برای زون‌های دگرسانی آرژیلیک و سیلیسی در شکل ۶ الف و ب آورده شده و به تحلیل رفتار ژئوشیمیایی عناصر اصلی، لیتوفیل درشت‌یون^{۱۴} و جزئی عبوری^{۱۵} طی تکوین زون‌های دگرسانی محدوده زاخور با تأکیدی ویژه بر فلزات سنگین پرداخته شده است:

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



شکل ۵- (الف) نمودار جعبه‌ای شاخص زمین

انباشت عناصر سنگین در زون آرژیلیک؛

(ب) سیلیسی و (ج) رسوبات کواترنری

تهی شدگی Cu را نشان می دهد. با توجه به این که در منطقه آثاری از کانی سازی مس نیز دیده می شود، این تهی شدگی می تواند حاصل شستشوی مس از زون های اولیه عمقی و ترسیب آن در رگه های سولفیدی هوازده زون فیلیک و یا در ارتباط با فیکس شدن آن به صورت کربنات مس در زون های اکسیدان سطحی باشد. ماهیت کالکوفیل بودن عنصر Cd باعث جایگزینی آن در ساختار کانی های سولفیدی می شود ولی به دلیل ناپایدار بودن کانی های سولفیدی در شرایط اکسیدان سطحی و تجزیه آن ها باعث انحلال پذیری کادمیوم و تحرک آن خواهد شد. با توجه به ویژگی های ژئوشیمیایی عنصر Hg، کمپلکس های سولفیدی آن حتی در دماهای پایین پایدار بوده و به راحتی سیستم را ترک خواهد کرد. با این توضیح، تهی شدگی این عنصر در زون های دگرسانی سیلیسی و آرژیلیک قابل توجیه است.

در این دگرسانی به علت سریسیتی شدن فلنسپارها و کانی های فرومیزین، K در سریسیت و کانی های رسی ثابت شده و افزایش جزئی نشان می دهد. تهی شدگی عناصر Ca, Mg, Na می تواند با دگرسانی پلاژیوکلاز، بیوتیت و آمفیبول در این زون دگرسانی حادث شده باشد. غنی شدگی P می تواند دلیلی بر ترسیب کانی های فسفاتی ثانویه احتمالی در زون دگرسانی باشد [۱۷]. Fe موجود در کانی های مافیک طی دگرسانی شسته می شود. این آهن در جای دیگر ممکن است رسوب کند و وارد ساختمان کانی های آهن دار دگرسانی شود. بخشی نیز ممکن است به صورت سولفید آهن (پیریت) رسوب کند. حضور کانی های سولفیدی و اکسیدی مانند پیریت، کالکوپیریت، گالن، اسفالریت، مولیبدینیت، هماتیت، مگنتیت، گوتیت، لیمونیت به همراه زون های دگرسانی می تواند در جذب عناصر سنگین مؤثر باشد.

جایگزینی ایزومورفیسم عناصر سنگین به جای عناصر اصلی ساختمان سیلیکات ها، اکسیدها و سولفیدهای اولیه زیست بوم های پیرامون خود را با خطر چندانی مواجه نمی سازد؛ زیرا تحرک و زیست دستری آنها شدیداً محدود است. اما اگر این عناصر جذب سطحی کلوئیدهایی مانند کانی های رسی، هیدروکسیدهای آهن و منگنز یا مواد آلی باشند، به راحتی می توانند با تغییر شرایط محیطی مانند Eh و pH وارد سامانه های زیست شناختی شوند و آنها را آلوده سازند.

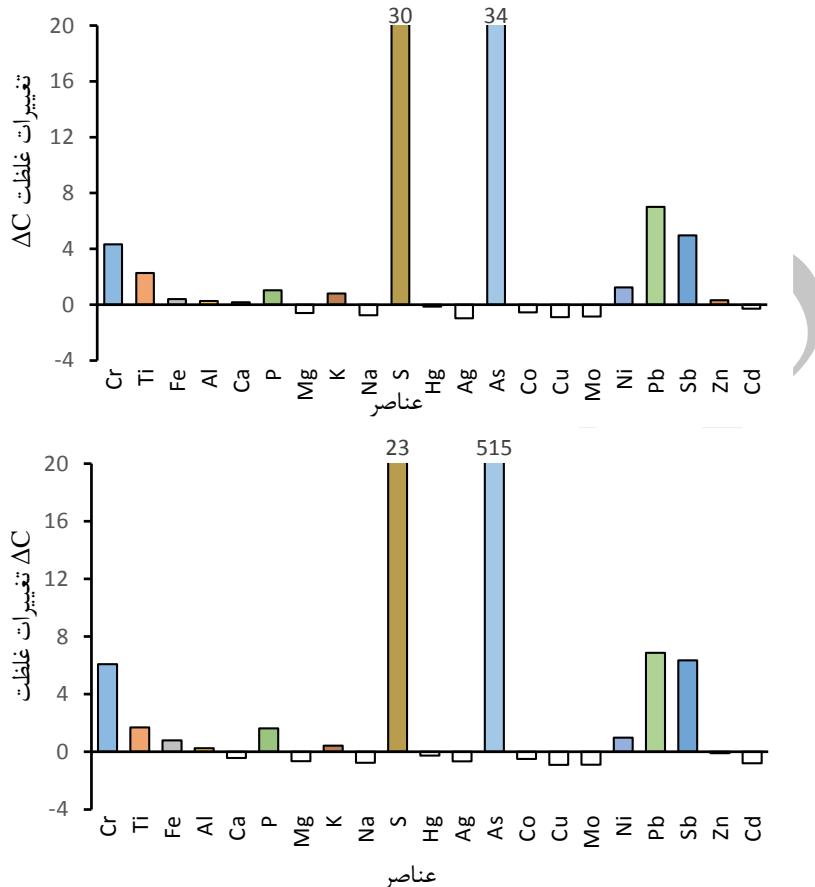
طبق نتایج حاصل از ضرایب همبستگی بین عناصر (جداول ۵ الف و ب)، در زون دگرسانی آرژیلیک

سیلیسی به صورت پچ ها و رگه های سیلیسی بر جا مانده است.

طبق شکل ۶ الف و ب، کاهش C_{O} طی تکوین زون های سیلیسی و آرژیلیک نشان دهنده شکسته شدن کانی های فرومیزین است. بخش اعظم کبالت در سنگ میزبان در ساختمان کانی های Mg دار مانند الیوین و پیروکسن وارد شده که با دگرسانی این کانی ها از سنگ خارج می شود. Ti^{4+} معمولاً طی فرایندهای دگرسانی به شکل بی تحرک عمل می کند. به نظر می رسد افزایش جرم آن طی تکوین زون دگرسانی سیلیسی نه به واسطه افزایش واقعی جرم بلکه به واسطه غنی شدگی در جازای این عنصر در نتیجه کاهش حجم سیستم رخ داده است. در نمونه های مورد بررسی Ni روند غنی شدگی نشان داده که این موضوع می تواند به واسطه شباهت بار و شعاع یونی با Mg^{2+} و Fe^{2+} و تثبیت و تمرکز آن توسط اکسیدهای آهن و کلریت صورت گرفته باشد. در زون آرژیلیک Fe و Cr دارای همبستگی مثبت ($r = 0.64$) است (جداول ۴ - الف). افزایش جرم Cr در سیستم می تواند دلیلی بر نقش مؤثر فرایندهای روپیش و تمرکز 17 توسط فازهای کانیایی Fe دار در تثبیت این عنصر Cr باشد. Cr به طور کلی در pH ۸ تا ۶ به صورت Cr^{6+} باشد. به مقدار جزئی محلول است و غالباً با اکسیدهای آهن پیوند داده و بیشتر به صورت ذرات دانه ریز و فاز معلق حمل می شود [۱۴]. همچنین غنی شدگی Cr در سیستم می تواند صرفاً به این معنا باشد که محلول های اسیدی و سولفات های این دگرسانی ها قادر به جابه جایی کروم نبوده اند یا غلظت بالایی در سنگ مادر داشته اند. افزایش جرم As و Pb طی تکوین این زون دگرسانی دلیلی بر ورود عناصر مذکور توسط محلول های هیپوژن و باز بودن سیستم دگرسانی است. بررسی ها نشان می دهد که Pb تمایل زیادی به جذب شدن سطحی در کربنات ها یا اکسیدهای آهن و منگنز دارد [۱۵]. Pb با مواد آلی کمپلکس تشکیل می دهد، ولی به دلیل تحرک کم رسوب کرده و کمپلکس ها اثر کمتری در تحرک آن دارند. غنی شدگی نسبتاً زیاد As در اغلب نمونه ها و همبستگی مثبت آن با Fe و S (جداول ۵ الف و ب) بیانگر جایگزینی به جای آهن در شبکه پیریت و سایر سولفیدهای است. رفتار Zn تا حد زیادی به pH سیال بستگی دارد [۱۶]، به طوری که در pH های خنثی، کمپلکس های کلریدی تشکیل می دهد. دلیل غنی شدگی نسبی آن در زون آرژیلیک احتمالاً به دلیل حضور در ساختمان سیلیکات های فرومیزیمی است. نمونه های با دگرسانی آرژیلیک

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

همبستگی‌های مثبت معنی‌داری بین اغلب فلزات سنگین با یکدیگر ملاحظه می‌شود به عنوان مثال همبستگی وانادیم با Co, Ni, Hg (به ترتیب ۰/۹۹، ۰/۸۶ و ۰/۸۰)، همبستگی کروم با Co, Ni, Hg (به ترتیب ۰/۶۲، ۰/۶۸ و ۰/۴۹) کادمیم با Ni (۰/۵۵). نقطه عطف این موضوع همبستگی



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

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

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

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

Pearson Correlation- argillic alteration zone															
Cr	Mn	Fe	Al	V	Mg	S	H	As	Co	Cu	Ni	Pb	Zn	Cd	
Cr	1														
Mn	/۱۶۳	1													
Fe	/۶۴۱	/۶۱۳	1												
Al	/۶۷۲	/۴۴۱	/۰۲۵	1											
V	/۶۴۷	/۷۱۱	/۰۲۹	/۴۸۲	1										
Mg	/۴۰۷	/۶۹۸	/۰۴۵	/۰۵۹	/۸۰۸	1									
S	/۱۲۸	/۳۲۳	/۵۵۵	/۶۱۷	/۱۸۶	/۴۰۴	1								
Hg	/۴۹۲	/۳۸۵	/۰۷۹	/۴۷۴	/۸۰۴	/۳۴۷	/۱۲۱	1							
As	/۳۵۷	/۳۷۴	/۳۴۷	/۶۳۴	/۲۰۸	/۶۷۲	/۵۱۱	۱۵	1						
Co	/۶۱۹	/۷۲۳	/۰۲۲	/۴۱۱	*	/۸۶۲	/۲۴۲	۷۵	/۲۹۷	1					
Cu	/۶۲۳	/۳۰۵	/۱۱۷	/۸۲۸	/۱۹۷	/۰۴۸	/۶۰۷	۰۳	/۵۲۷	/۱۶۲	1				
Ni	/۶۸۱	/۵۴۹	/۲۵۶	/۲۲۴	/۸۶۵	*	/۴۵۷	۴۶	/۴۲۷	*	/۱۹۲	1			
Pb	/۰۹۴	/۵۹۴	/۴۹۴	/۰۹۳	/۰۴۲	/۴۱۹	/۳۶۶	۴۹	/۴۲۷	/۰۹۱	/۴۴۴	۲۳	1		
Zn	/۳۳۹	/۸۴۹	/۸۷۱	/۰۴۲	/۴۳۵	/۴۸۲	/۲۵۸	۲۷	/۵۵۴	/۴۵۳	/۱۶۲	۲۱	/۴۴۴	1	
Cd	/۲۳۴	/۷۱۶	/۳۰۸	/۲۵۸	/۳۶۵	/۶۷۱	/۲۱۵	۲۲	/۴۲۸	/۴۱۳	/۵۳۷	۵۵	*	/۴۲۸	1

Pearson Correlation- silicic alteration zone															
Cr	Mn	Fe	Al	V	Mg	S	H	As	Co	Cu	Ni	Pb	Zn	Cd	
Cr	1														
Mn	/۳۴۹	1													
Fe	/۳۴۵	/۱۵۰	1												
Al	/۲۵۰	/۵۹۷	/۱۱۱	1											
V	/۳۸۱	/۴۳۷	/۷۶۳	/۶۱۲	1										
Mg	/۰۴۱	/۶۵۷	/۳۱۸	/۱۲۸	/۱۸۶	1									
S	/۴۲۶	/۷۶۹	/۱۱۴	/۷۳۳	/۴۸۱	/۰۲۸	1								
Hg	/۰۵۹	/۳۸۴	/۱۱۱	/۷۰۴	/۴۱۱	/۲۲۲	/۴۲۳	1							
As	/۱۸۷	/۳۰۴	*	/۰۷۲	/۵۷۵	/۵۰۷	/۰۵۳	۳۵	1						
Co	/۳۱۵	*	/۱۶۱	/۵۱۶	/۴۲۶	/۷۵۳	/۶۷۳	۵۴	/۳۲۵	1					
Cu	/۸۰۷	/۳۵۷	/۵۰۷	/۱۸۲	/۳۹۴	/۲۲۳	/۶۱۱	۲۳	/۲۸۳	/۲۶۰	1				
Ni	/۰۹۸	/۶۸۲	/۲۷۵	/۰۴۰	/۱۸۱	*	/۰۶۵	۳۴	/۴۳۷	/۷۸۰	/۱۷۰	1			
Pb	/۱۷۲	/۵۸۴	/۴۷۱	/۲۳۰	/۷۷۲	/۶۷۴	/۲۳۴	۰۲	/۲۷۸	/۶۵۵	/۴۸۰	۷۱	1		
Zn	/۱۵۵	*	/۲۴۰	/۴۱۱	/۳۶۱	*	/۴۴۴	۱۲	/۴۳۲	*	/۰۶۳	*	/۷۰۱	1	
Cd	/۵۴۳	/۸۵۴	/۱۰۶۰	/۶۵۶	/۳۶۰	/۱۷۴	/۹۷۵	۳۳	/۱۱۸	/۷۷۳	/۶۸۱	۲۲	/۲۴۳	/۵۶۷	1

- ۲- مقایسه غلظت عناصر با میانگین غلظت هموزن شده نمونه های خاک منطقه نشان می دهد که مقادیر As، Pb و سولفور بالاتر از حد استاندارد است.
- ۳- طبق شاخص Igeo عناصر کروم، جیوه، نیکل، کادمیوم و تا حدودی روی در هر سه زون دگرسانی و در رسوبات کواترنری جزء رده کاملاً غیرآلوده قرار می گیرند. S در رده متوسط تا شدید و As در هر سه زون و رسوبات کواترنری با داشتن درجه آلودگی بیشتر از ۴ رده آلودگی شدید تا بسیار شدید را نشان می دهد.
- ۴- طبق شاخص mCd مقدار شاخص درجه آلودگی اصلاح شده برای کل عناصر سنگین برابر ۹/۸۸ به دست آمده

نتیجه گیری ۴- در این پژوهش به تعیین غلظت و بررسی توزیع فلزات سنگین و سمی در افق خاک سطحی بر جای نهشته شده بر زون های دگرسانی مختلف در منطقه زاخور پرداخته شده و نتایج زیر را در پی داشته است:

۱- فعالیت سیستم گرمابی و توسعه زون های دگرسانی آرژیلیک، آرژیلیک-فیلیک، آرژیلیک پیشرفته، سیلیسی و به همراه کانی سازی سولفیدی و اکسیدی با منشاء های زمین زاد غیر مرکز مهم ترین منابع آلوده کننده فلزات سنگین در این منطقه هستند.

تشکر و قدردانی

نویسنده‌گان مقاله بر خود لازم می‌دانند از همکاری بی‌شایبه مهندس علیرضا صفاری و نیز مدیریت تحصیلات تکمیلی دانشگاه تبریز، همچنین داوران و دست اندکاران محترم مجله قدردانی کنند.

بی‌نوشت‌ها

¹Hydrothermal alteration

²AMD (Acid mine drainage)

³Toxicity

⁴Bioaccumulation

⁵Decentralized natural resource

⁶Hot acid digestion

⁷Aqua regia

⁸Geoaccumulation index

⁹Modified contamination degree

¹⁰Contamination factor

¹¹Potential ecological risk index

¹²Monomial potential ecological risk factor

¹³Metal toxic response factor

¹⁴LILE

¹⁵TRTE

¹⁶CIA (Chemical index of alteration)

¹⁷Scavenging

منابع

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

که دامنه خطر آن تهدیدآمیز و در درجه بسیار بالای آلودگی رده‌بندی می‌شود.

۵- شاخص RI منطقه زاخور حدود ۴۷۸/۸ و در رده خطر جدی قرار می‌گیرد. مقدار Er نیز برای عنصر سرب در رده خطر متوسط و برای عنصر آرسنیک در رده خطر بسیار بالا قرار دارد. برای سایر عناصر در رده کمترین مقدار قرار می‌گیرد.

۶- طبق نمودارهای افزایشی-کاهشی تبادلات جرمی، تأثیر سیالات حرارت متوسط تا پایین با اسیدیته بالا و غنی از گوگرد باعث تجزیه کانی‌های مافیک و شستشوی کامل کاتیون‌های قلیایی از سنگ شده است. کاهش Co نشان‌دهنده شکسته شدن کانی‌های فرومینیزین است. افزایش جرم Cr دلیلی بر نقش مؤثر فرایندهای روبش و Ni تمرکز ^{۱۳} توسط فازهای کانی‌ای Fe دار و افزایش جرم بهدلیل همبستگی مثبت قوی بین Ni و Al نشانه ثبتیت این عنصر توسط کانی‌های رسی در نظر گرفته می‌شود. افزایش جرم As و Pb طی تکوین زون آرژیلیک به ترتیب دلیلی بر جایگزینی به جای آهن در شبکه پیریت و جذب شدن روی کربنات‌ها هستند. Zn احتمالاً به دلیل حضور در ساختمان سیلیکات‌های فرومینیزین افزایش نشان می‌دهد. بهدلیل ناپایدار بودن کانی‌های سولفیدی در شرایط اکسیدان سطحی و تجزیه آنها باعث انحلال پذیری Cd و تحرک آن شده است. تهی شدگی Hg در زون‌های دگرانی سیلیسی، آرژیلیکی ناشی از پایداری کمپلکس‌های سولفیدی آن حتی در دماهای پایین است و مشاهدات نشان می‌دهد که مس شسته شده بیشتر در داخل رگه‌های سولفیدی هوازده زون فیلیک ته نشست یافته است.

۷- طبق محاسبات ضرایب همبستگی (r)، در زون دگرانی آرژیلیک همبستگی‌های مثبت معنی داری بین اغلب فلزات سنگین با یکدیگر ملاحظه می‌شود به عنوان مثال همبستگی وانادیم با Hg, Ni, Co (به ترتیب ۰/۹۹ و ۰/۸۰ و ۰/۸۰)؛ همبستگی کروم با Hg, Ni, Co (به ترتیب ۰/۶۲ و ۰/۶۸ و ۰/۶۰)، کادمیم با Ni (۰/۵۵). نقطه عطف این موضوع همبستگی مثبت این گروه از عناصر با Mn و Al است که می‌تواند به واسطه عملکرد فرآیندهای جذب سطحی توسط اکسیدهای منگنز و آهن و کانی‌های رسی رخ داده باشد (همانند همبستگی منگنز با Co, Cd, Zn). V, Ni و Pb به ترتیب: ۰/۸۵، ۰/۷۲، ۰/۷۱، ۰/۵۹ و ۰/۵۵.

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

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

