

مطالعه غلظت‌های کل و قابل تبادل فلزات سنگین **Cu, Sr, Ni, Mn** و **Ag** در پهنه گلی پلایای گاوخونی (جنوب شرق اصفهان)

هاجر رحیمی، کارشناس ارشد زمین شناسی دانشگاه اصفهان
حمیدرضا پاکزاد، استادیار گروه زمین شناسی دانشگاه اصفهان*
مهرداد پسندی، استادیار گروه زمین شناسی دانشگاه اصفهان

چکیده

پلایای گاوخونی با وسعت حدود ۵۲۰ کیلومتر مربع واقع در فرودست رودخانه زاینده رود شامل سه پهنه اصلی گلی، ماسه‌ای و نمکی می‌باشد. نهشته‌های گلی این پلایا بیشتر در دلتای زاینده رود و در زیر لایه نمکی گسترش دارند. رسوبات دانه ریز پلایای گاوخونی به دلیل شرایط آب و هوایی منطقه، سنگ شناختی و وجود معادن سرب و روی در حوضه آبریز و نیز عبور رودخانه از مناطق صنعتی و کشاورزی استعداد تمرکز بالای فلزات سنگین را دارند. میزان تغییرات خصوصیات رسوب شناسی رسوبات به صورت زیر می‌باشد: کربنات کلسیم (۷۳-۳۵/۵ درصد)، ماده آلی (۱۷/۱۲-۲/۵۳ درصد)، رس (۶۰/۸۸-۶/۴۵ درصد)، pH (۶-۸/۵۳) و (میلی ولت +۴۷ تا -۳۳۴) Eh. از شمال به جنوب پلایا مقادیر کربنات کلسیم، pH و ماده آلی افزایش و مقدار رس و Eh رسوبات کاهش می‌یابند. کانی‌های رسی رسوبات گلی به ترتیب فراوانی شامل ایلیت، کلریت، کائولینیت و مونت مورینیت می‌باشند و در نمونه‌های مورد بررسی مقدار آنها از شمال به جنوب پلایا تغییر چندانی نمی‌یابد. غلظت فلزات سنگین بر حسب ppm در بیشتر نمونه‌ها به ترتیب فراوانی شامل منگنز (۱۰۴۰-۳۹۵/۵)، استرانسیم (۷۶-۷۲۵/۴-۱۰۰/۴)، نیکل (۶۶-۷۳/۳-۳۷)، مس (۸۳-۲۹/۸۳-۱۳/۸۳) و نقره (۴/۷۶-۳/۰۳) است. مقدار نقره، نیکل و استرانسیم بیش از حد معمول بوده و مقدار مس و منگنز کمتر از حد معمول در خاک‌های طبیعی می‌باشد. محاسبه شاخص زمین انباشتگی و فاکتور غنی شدگی نشان دهنده آن است که رسوبات از نظر آلاینده‌گی به عنصر نقره شدیداً آلوده و از لحاظ سایر عناصر غیر آلوده می‌باشند. غلظت قابل تبادل فلزات رسوبات نسبت به غلظت کل بسیار کمتر است. در غلظت‌های قابل تبادل میزان ماده آلی نقش مهم‌تری نسبت به مقدار رس و نوع کانی‌های رسی ایفا نموده و افزایش آنها باعث افزایش مقادیر تبدلی گردیده است.

واژه‌های کلیدی: فلزات سنگین، غلظت قابل تبادل، پهنه گلی، پلایای گاوخونی

مقدمه

فلزات سنگین از جمله مهم‌ترین منابع آلاینده محیط زیست به شمار می‌روند که زمان ماندگاری آنها در رسوبات بسیار زیاد می‌باشد. این عناصر معمولاً توسط فرآیندهای فیزیکی، شیمیایی و زیستی از آب به رسوبات منتقل می‌گردند. این فرآیندها شامل تبادل یونی، رسوب‌گذاری، جذب، هیدرولیز، تشکیل کمپلکس و انعقاد می‌باشند (Zhong et al. 2006). فلزات سنگین بین اندازه دانه‌های مختلف توزیع هموزنی ندارند و رسوبات ریزدانه شامل کانی‌های رسی حاوی مقادیر زیادی از این عناصر می‌باشند (Salomons and Forstner 1984) و به صورت یک ردیاب طبیعی برای کنترل الگوی حمل و نقل و پراکندگی آلودگی عمل می‌کنند. توزیع فلزات سنگین در محیط‌های آبی توسط فرآیندهای تبادل مواد کنترل می‌گردد که تحت تأثیر فعالیت‌های انسانی یا طبیعی می‌باشند (Carman et al 2007; Leivoury 1998). از آن جایی که فلزات سنگین اثرات زیان آوری روی اکوسیستم‌های آبی دارند، کسب اطلاعات درباره قابلیت دسترسی زیستی فلزات مهم است (Gay and Maher 2003). این فلزات با فازهای مختلفی از رسوبات پیوند برقرار می‌کنند و پیوندها تحرک، دسترسی زیستی و سمیت آنها را تعیین می‌کنند. این فازها شامل فاز قابل حل در اسید، قابل اکسیدشدن، قابل احیا شدن و فاز باقیمانده می‌باشند. فاز قابل حل در اسید از فلزات قابل تبادل و نیز فلزات دارای پیوند با کربنات‌ها تشکیل شده است. فلزات مرتبط با این فاز با تغییر شرایط محیطی مثل کاهش pH به آسانی از رسوبات رها می‌گردند و پیوند آنها ناپایدار می‌باشد (Morillo et al. 2007). به دلیل شرایط خاص رسوبگذاری در محیط‌های پلایایی، فلزات سنگین پس از ورود به این محیط‌های آب ساکن که واجد شرایط فیزیکوشیمیایی مناسب می‌باشند رسوب نموده و در کف بستر جذب رسوبات می‌گردند. لذا رسوبات بستر به عنوان منبعی بالقوه برای جذب

آلودگی به شمار می‌روند و در نهایت رسوبات با تغییر شرایط محیطی مانند شوری، اسیدیته و پتانسیل اکسیداسیون-احیا، غلظت عناصر در آب را کنترل کرده و خود به عنوان منبع آلودگی ثانویه در آب عمل می‌کنند. بنابراین رسوبات به عنوان منشأ و هم به عنوان محلی برای ذخیره این عناصر می‌باشند (Farkas et al. 2007).

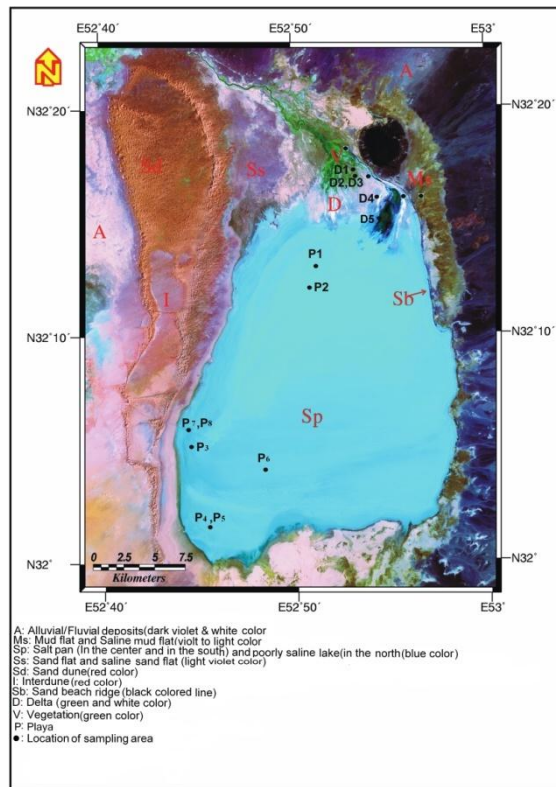
پلایای گاوخونی با وسعتی حدود ۵۲۰ کیلومتر مربع در یک حوضه بین کوهستانی که به موازات کمربند چین خورده زاگرس گسترش دارد واقع شده است (Alavi 1994). این حوضه بصورت یک سیستم گرابنی یا نیمه گرابنی در نتیجه حرکات کوهزائی و فوران‌های آتشفشانی در اواخر کرتاسه و اوائل ائوسن و گسل خوردگی پس از ولکانیسم پدید آمده است (Stoecklin 1968b; Berberian 1983). در حوزه آبریز پلایای گاوخونی انواع سنگ‌های رسوبی، دگرگونی و آذرین رخنمون دارند. در سنگ‌های رسوبی شیلی ژوراسیک و آهکی کرتاسه کانسارهای سرب و روی تشکیل شده است. پلایای گاوخونی علاوه بر نهشته‌های بخش انتهایی مخروط افکنه دارای ۴ پهنه اصلی است که عبارتند از: ماسه‌ای - ماسه‌ای شور، گراولی - ماسه‌ای ساحلی، گلی-گل نمکی و نمکی. قشر نمکی^۱ قسمت اعظم سطح پلایا را می‌پوشاند (Pakzad and Fayazi 2007; Pakzad 2003) (شکل ۱).

پلایای گاوخونی عمدتاً از شمالی‌ترین نقطه توسط رودخانه دائمی زاینده رود و از چند رودخانه فصلی از سایر جهات تغذیه می‌شود. این منطقه دارای آب و هوای خشک بوده و میانگین درجه حرارت آن از حدود ۱۷- درجه سانتیگراد در زمستان تا حدود ۴۲+ درجه در تابستان در تغییر می‌باشد. این رودخانه از خطرات آلودگی در امان نبوده و سالهاست که به دلیل تمرکز مراکز صنعتی، شهری و کشاورزی دریافت کننده حجم زیادی از

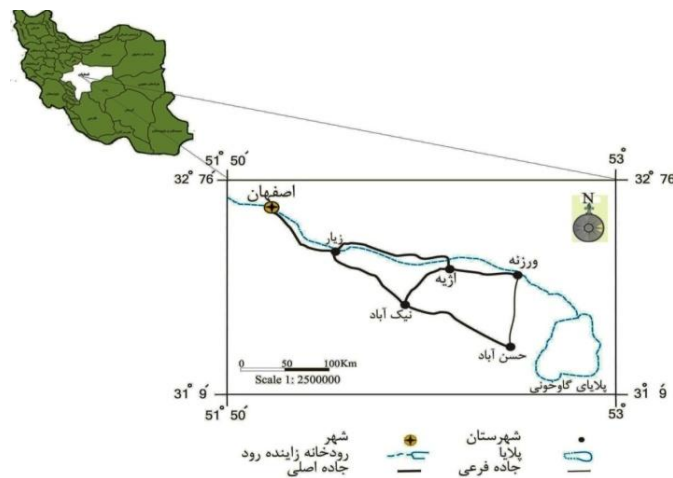
¹ Salt Pan

عناصر سنگین Cu, Ag, Sr, Ni, Mn در پهنه گلی پلایای گاوخونی، تعیین میزان آلاینده‌گی این عناصر و علاوه بر آن مطالعه عوامل موثر در تمرکز آنها در این رسوبات می‌باشد.

آلاینده‌ها می‌باشد و این آلاینده‌ها را به پلایای گاوخونی نیز منتقل می‌نماید (شکل ۲). هدف اصلی این پژوهش بررسی غلظت کل و قابل تبادل



شکل ۱- موقعیت نقاط نمونه برداری به همراه پهنه‌های اصلی در پلایای گاوخونی اقتباس از (Pakzad 2003)



شکل ۲- مسیرهای دسترسی به منطقه مورد مطالعه و موقعیت آن

مواد و روش بررسی

به منظور تعیین غلظت کل و قابل تبادل فلزات سنگین و پارامترهای مؤثر بر آن نمونه برداری از رسوبات در ۱۱ ایستگاه واقع در دلتای زاینده رود و پلایای گاوخونی انجام شد. با توجه به این که رسوبات در پلایا به صورت تناوبی از نمک، گل و ماسه می‌باشند برای دستیابی به بخش گلی حفاری‌های کم عمقی صورت پذیرفت.

جهت اندازه گیری غلظت کل فلزات سنگین ابتدا نمونه‌های رد شده از الک ۶۳ میکرومتر به روش شیمیایی آماده سازی شده (Micó et al. 2008) و سپس توسط دستگاه جذب اتمی (AAS) مدل Phillips Pu9100 با شعله استیلن- هوا و هالوکاتد (لامپ کاتدی توگرد) مورد آنالیز قرار گرفتند. به منظور آماده سازی شیمیایی، حدود ۱۵ میلی لیتر تیزاب سلطانی (مخلوط اسید نیتریک و اسید کلریدریک به نسبت ۳ به ۱) به ۳ گرم از هر نمونه اضافه گردید و به مدت ۱۰ دقیقه حرارت داده شد. پس از اتمام واکنش محلول حاصله توسط کاغذ صافی واتمن شماره ۴۲ صاف گردید و به درون بالن ژوژه ریخته و به حجم رسانده شد. محلول حاصله برای آنالیز توسط دستگاه جذب اتمی مورد استفاده قرار گرفت.

برای اندازه گیری غلظت قابل تبادل فلزات سنگین از روش (Gryschko et al. 1999) استفاده شد. در این روش مقدار ۲۰ گرم نمونه خشک و ساییده شده را در بشر ریخته و سپس مقدار ۵۰ میلی لیتر محلول نیترات آمونیوم ۱ مولار به آن اضافه شد. آنگاه نمونه‌ها به خوبی مخلوط گردیده و به مدت ۲ ساعت بر روی دستگاه تکان دهنده، تکان داده شدند. پس از آن محلول‌ها به مدت ۵ دقیقه در حالت سکون رها شده و محلول رویی آنها توسط کاغذ صافی واتمن شماره ۴۰ صاف گردید. در نهایت ۰/۱ میلی لیتر محلول اسید نیتریک ۰/۲ درصد به محلول حاصله اضافه شده و برای آنالیز توسط دستگاه جذب اتمی مورد استفاده قرار گرفت.

از آن جایی که غلظت کل و قابل تبادل فلزات سنگین تحت تأثیر پارامترهای فیزیکوشیمیایی رسوبات نظیر pH، Eh، درصد کربنات کلسیم، ماده آلی، درصد رس، نوع و میزان کانی‌های رسی می‌باشد، این پارامترها نیز اندازه گیری شدند. برای اندازه گیری Eh و pH رسوبات از روش الکتریکی با نسبت رسوب به آب ۱:۱ استفاده گردید. ماده آلی موجود در نمونه‌ها نیز با استفاده از سوزاندن به روش (Storer, 1984) اندازه گیری شد. جهت تعیین درصد کربنات کلسیم از روش وزن سنجی استفاده گردید و درصد رس موجود در نمونه‌ها نیز توسط روش هیدرومتری تعیین شد.

برای تعیین نوع کانی‌های رسی موجود از تکنیک XRD استفاده شد. ابتدا ذرات کوچک‌تر از ۲ میکرون با استفاده از روش پیپت سنجی جداسازی شده و سپس آماده سازی‌های اولیه بر روی آنها انجام گرفت. در آماده سازی اولیه، ماده آلی، کربنات کلسیم و آهن موجود در رسوبات حذف گردید. در نهایت آماده سازی‌های ثانویه نیز انجام شد و از هر نمونه تعدادی پلاک در شرایط مختلف (دمای عادی، دمای ۵۵۰ و ۴۰۰ درجه سانتی گراد، در مجاورت اتیلن گلیکول و HCl) تهیه گردید. این پلاک‌ها در آزمایشگاه مرکزی دانشگاه اصفهان توسط دستگاه XRD با مشخصات (Bruker, D8ADVANCE, Germany, Tube) Anode: Cu, Wavelength: 1.5406A° (Cu K α), Filter: Ni) و تحت زاویه ۲۰< θ <۳۰ مورد آنالیز قرار گرفتند و بر اساس تفسیر پیک‌های حاصله نوع کانی‌های رسی تشخیص داده شد. درصد این کانی‌ها نیز با استفاده از روش (Schultz 1964) محاسبه گردید.

نتایج

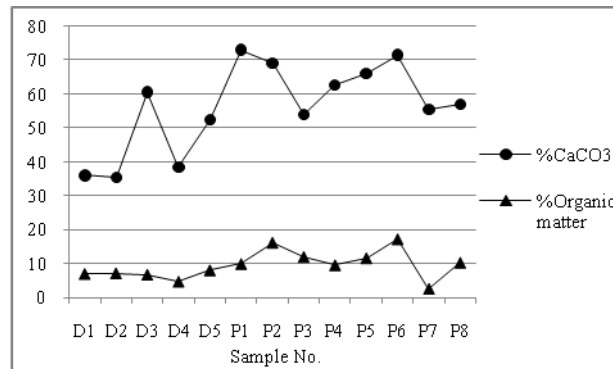
رسوب شناسی

نتایج نشان می‌دهند که به طور کلی مقدار کربنات کلسیم از دلتا به سمت پلایا روند افزایشی نشان می‌دهد (شکل

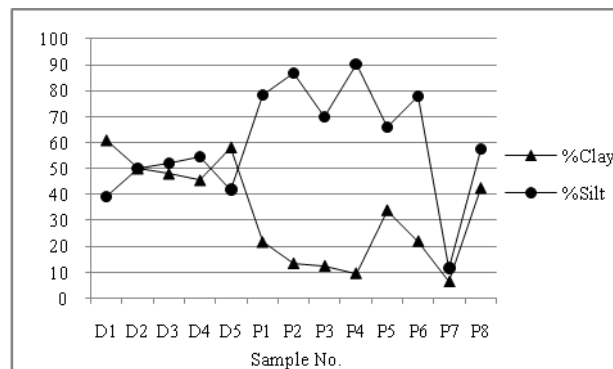
روند قابل توجهی در تغییرات مقدار pH از دلتا به پلایا مشاهده نمی شود ولی به طور کلی مقادیر pH به میزان بسیار کمی افزایش یافته اند (شکل ۵). تغییرات Eh رسوبات نیز روند کاهشی از خود نشان می دهد و نمونه‌های پلایا نسبت به دلتا قلیایی و احیایی تر می‌باشند (شکل ۶).

به طور کلی با تغییر محیط رسوب گذاری از دلتا به پلایا، شرایط از حالت اکسیدان و اسیدی به حالت احیایی و قلیایی تغییر می‌یابد. میزان کربنات کلسیم و ماده آلی افزایش یافته در حالی که مقدار رس کاهش می‌یابد.

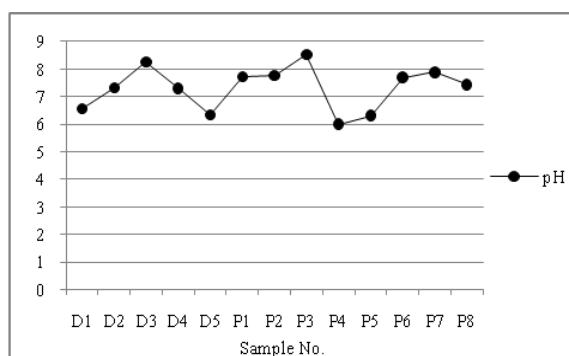
۳). نمونه‌های D_2 و P_1 با داشتن ۳۵/۵٪ و ۷۳٪ کربنات کلسیم به ترتیب کمترین و بیشترین درصد کربنات کلسیم را به خود اختصاص داده‌اند. بالاتر بودن مقدار کربنات کلسیم در نمونه P_1 را می‌توان به وجود شرایط احیایی و قلیایی تر حاکم در پلایا نسبت به دلتا مربوط دانست. میزان ماده آلی نیز از دلتا به پلایا روند افزایشی دارد (شکل ۳). نمونه‌های P_6 با ۱۷/۱۲٪ و P_7 با ۲/۵۳٪ ماده آلی، به ترتیب دارای بیشترین و کمترین درصد ماده آلی می‌باشند. درصد رس از دلتا به پلایا روند کاهشی دارد (شکل ۴). نمونه D_1 بیشترین (۶۰/۸۸٪) و نمونه P_7 کمترین (۶/۴۵٪) مقدار رس را به خود اختصاص داده اند.



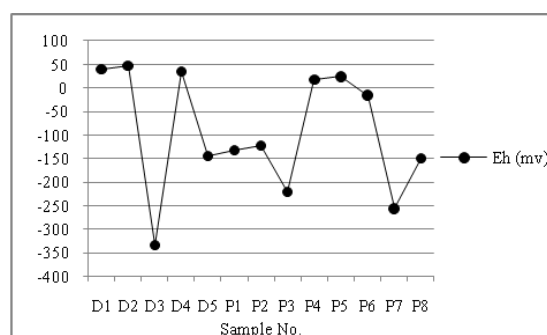
شکل ۳- روند تغییرات مقدار ماده آلی، کربنات کلسیم از دلتا به پلایا



شکل ۴- روند تغییرات مقدار سیلت و رس از دلتا به پلایا



شکل ۵- روند تغییرات pH از دلتا به پلایا



شکل ۶- روند تغییرات Eh از دلتا به پلایا

مقدار متوسطی دارند. مقدار مونت موریونیت از ۰ تا ۳/۹۳، کائولینیت از ۶/۱۰ تا ۱۱/۳۰، کلریت از ۲۲/۷۴ تا ۳۲/۹۴ و ایلیت از ۵۶/۶۹ تا ۶۹/۳۴ درصد متغیر می‌باشد (جدول ۱).

کانی‌های رسی رسوبات به ترتیب فراوانی شامل ایلیت، کلریت، کائولینیت و مونت موریونیت می‌باشند. در بین کانی‌های رسی ایلیت بیشترین و مونت موریونیت کمترین فراوانی را دارا می‌باشند. کلریت و تا حدی کائولینیت نیز

جدول ۱- نوع و درصد کانی‌های رسی موجود در رسوبات

شماره نمونه	ایلیت	کائولینیت	کلریت	مونت موریونیت
D ₃	۶۲/۰۵	۱۱/۳۰	۲۴/۷۲	۱/۹۲
P ₃	۶۹/۳۴	۷/۹۰	۲۲/۷۴	۰
P ₅	۵۹/۶۳	۶/۱۰	۳۰/۳۳	۳/۹۳
P ₈	۵۶/۶۹	۷/۱۹	۳۲/۹۴	۳/۱۶

منگنز از دلتا به پلایا روند کاهشی نشان می‌دهد، در حالی که مقادیر نقره و نیکل روند خاصی را نشان نمی‌دهند (جدول ۲).

مقدار فلزات قابل تبادل در منطقه مورد مطالعه نیز بسیار کمتر از غلظت کل آنها می‌باشد و این مقادیر برای فلزات مورد مطالعه به جز استرانسیوم در دلتا کمتر از پلایا می‌باشند (جدول ۳).

روند کلی و عوامل مؤثر بر تغییرات غلظت فلزات سنگین در پهنه گلی

بر اساس نتایج به دست آمده از اندازه گیری غلظت کل فلزات سنگین مشخص شد که مقادیر Ag, Ni, Sr بیش از مقدار معمول در خاک‌های طبیعی بوده و غلظت‌های Cu و Mn کمتر از مقادیر معمول این عناصر در خاک‌های طبیعی می‌باشند. همچنین میزان غلظت کل فلزات مس و

جدول ۲- غلظت کل و میانگین فلزات سنگین بر حسب ppm در منطقه مورد مطالعه و مقدار متوسط آنها در خاک بر اساس

U.S.EPA (1983)

شماره نمونه	Ag	Cu	Ni	Sr	Mn
D ₁	۳/۰۳	۲۸/۴۶	۵۶/۹۰	۱۰۰/۴۰	۱۰۴۰/۰۰
D ₂	۴/۳۰	۲۹/۸۳	۷۳/۶۶	۱۳۷/۵۶	۷۲۶/۶۶
D ₃	۴/۰۳	۱۷/۲۶	۳۲/۹۰	۴۱۰/۴۰	۹۱۳/۳۳
D ₄	۴/۳۶	۲۳/۴۳	۵۷/۰۰	۱۸۰/۰۶	۵۸۱/۲۳
D ₅	۳/۵۷	۲۵/۳۷	۵۸/۷۵	۲۷۹/۱۲	۴۱۰/۰۰
P ₁	۴/۷۶	۱۵/۰۳	۳۷/۰۰	۵۱۳/۲۶	۳۹۵/۵۰
P ₂	۴/۶۳	۱۶/۶۳	۳۷/۰۰	۷۲۵/۷۶	۴۱۴/۱۶
P ₃	۴/۳۰	۱۹/۰۳	۴۷/۰۰	۴۳۱/۶۶	۵۷۷/۵۰
P ₄	۴/۲۳	۱۵/۸۳	۵۰/۳۳	۳۳۸/۱۶	۴۸۶/۹۶
P ₅	۴/۲۳	۱۹/۴۳	۵۵/۰۰	۱۹۳/۶۶	۴۵۶/۱۶
P ₆	۴/۵۶	۱۳/۸۳	۴۰/۳۳	۶۵۲/۶۶	۴۱۳/۲۳
P ₇	۴/۵۶	۱۷/۰۳	۴۳/۰۰	۲۹۷/۳۶	۴۳۷/۵۰
P ₈	۴/۵۰	۲۱/۴۳	۵۴/۳۳	۴۸۲/۶۶	۴۵۰/۰۰
میانگین	۴/۲۳	۲۰/۱۹	۴۹/۴۷	۳۲۹/۲۸	۵۷۱/۰۱
غلظت متوسط در خاک ها	۰/۰۵	۳۰/۰۰	۴۰/۰۰	۲۰۰/۰۰	۶۰۰/۰۰

جدول ۳- غلظت فلزات سنگین قابل تبادل و میانگین آنها در منطقه مورد مطالعه بر حسب ppm

شماره نمونه	Ag	Cu	Ni	Sr	Mn
D ₁	۰/۳۴	۰/۰۹	۰/۰۴	۱۵/۸۷	۰/۸۱
D ₂	۰/۲۳	۰/۲۶	۰/۱۹	۱۴/۵۹	۰/۷۸
D ₃	۰/۴۹	۰/۴۹	۰/۲۶	۲۳/۲۸	۱/۴۴
D ₄	۰/۲۳	۰/۱۴	۰/۲۶	۹/۶۰	۰/۹۲
D ₅	۰/۰۷	۰/۳۷	۰/۱۱	۱۴/۱۶	۰/۹۲
P ₁	۰/۷۵	۰/۸۳	۱/۲۰	۹/۶۰	۱/۲۵
P ₂	۰/۵۴	۰/۵۵	۰/۶۲	۱۷/۱۵	۱/۰۸
P ₃	۰/۶۵	۰/۶۶	۰/۴۸	۲۶/۱۳	۱/۲۵
P ₄	۰/۸۱	۰/۷۸	۱/۰۵	۷/۳۲	۱/۲۵
P ₅	۰/۶۵	۰/۷۲	۰/۹۱	۱۲/۸۸	۱/۵۰
P ₈	۰/۶۵	۰/۷۲	۰/۳۳	۱۱/۷۴	۱/۳۳
میانگین	۰/۴۹	۰/۵۱	۰/۵۰	۱۴/۷۵	۱/۱۴

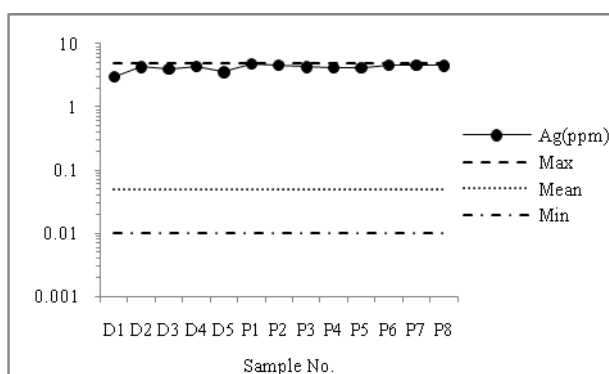
بررسی غلظت کل فلزات سنگین

نقره

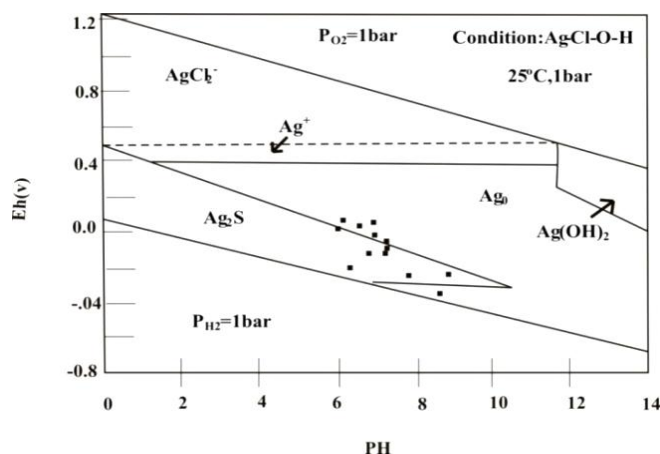
به طور کلی مقادیر غلظت کل فلز نقره در اکثر نمونه‌ها مشابه هم بوده و تغییرات مقادیر از دلتا به پلایا روند خاصی نشان نمی‌دهد (شکل ۷). با قرار دادن مقادیر pH و Eh رسوبات در نمودار Eh-pH نقره مشخص گردید که نقره بیشتر به صورت ترکیب سولفیدی و همچنین حالت خالص می‌تواند وجود داشته باشد (شکل ۸).

رفتار نقره توسط پتانسیل اکسیداسیون و احیا کنترل می‌شود. این فلز از نواحی اکسیدان شسته شده و در نواحی با شرایط احیایی ترسیب می‌شود (Mynard 1983). بر اساس مقادیر Eh در دلتا و با توجه به شکل ۸ می‌توان گفت نقره به دلیل حلالیت کم در نقاط با شرایط احیایی در پلایا تجمع یافته است. بنابراین مقادیر نقره در

دلتا و پلایا تقریباً یکسان می‌باشند و تغییر محسوسی مشاهده نمی‌شود. در دلتا مقدار بیشتر رس نسبت به پلایا باعث شده تا میزان نقره در دلتا زیاد باشد. در پلایا حضور مقدار بیشتر مواد آلی نسبت به دلتا سبب تشکیل کمپلکس‌های محلول مواد آلی با عنصر نقره گردیده و این عامل باعث شده تا میزان نقره در پلایا علی‌رغم دارا بودن شرایط احیایی تر نسبت به دلتا تغییر چندانی نشان ندهد. همچنین این فلز می‌تواند به صورت فرعی در کانی اسفالریت وجود داشته باشد (Lueth et al. 2000). با توجه به اینکه در ذرات آواری میزان اسفالریت به طرف جنوب پلایا افزایش یافته است (علی نیایی ۱۳۸۹)، می‌توان اظهار داشت که این کانی نیز تا حدی باعث شده تا مقدار نقره در پلایا در ذرات در اندازه سیلت زیاد باشد.



شکل ۷- روند تغییرات غلظت کل نقره از دلتا به پلایا

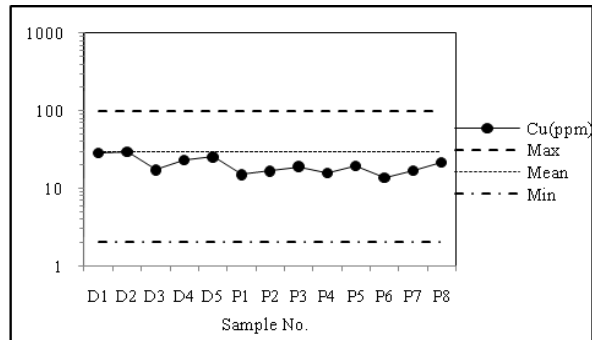


شکل ۸- محدوده Eh و pH رسوبات منطقه مورد مطالعه در نمودار عنصر نقره (Mynard 1983)

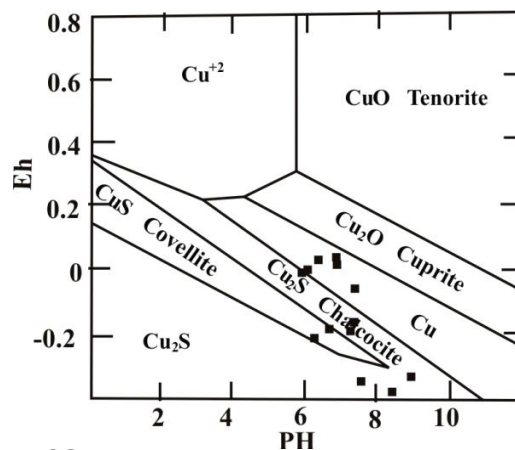
بیشتر می‌تواند به صورت خالص و سولفیدی رسوب کرده باشد (شکل ۱۰ الف). همچنین مطابق شکل ۱۰ ب و با توجه به مقادیر Eh رسوبات، مقدار خیلی کمی از مس به صورت کمپلکس کلریدی محلول می‌باشد.

مس

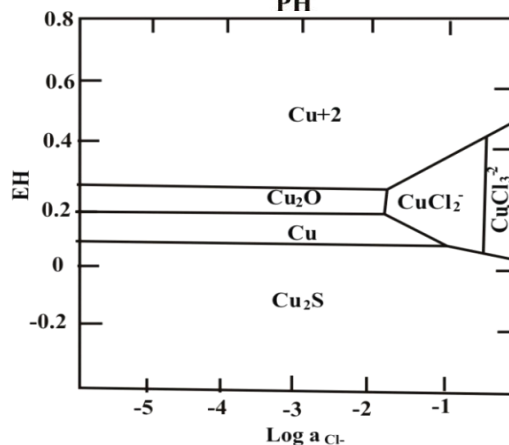
به طور کلی مقدار مس در دلتا بیشتر از پلایا بوده و از دلتا به سمت پلایا به استثنای نمونه D₃ روند کاهشی دارد (شکل ۹). با قرار دادن مقادیر pH و Eh رسوبات در نمودار Eh-pH مربوط به مس مشخص گردید که این فلز



شکل ۹- روند تغییرات غلظت کل مس از دلتا به پلایا



الف

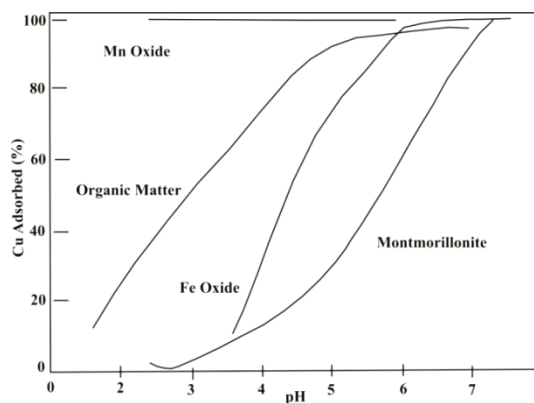


ب.

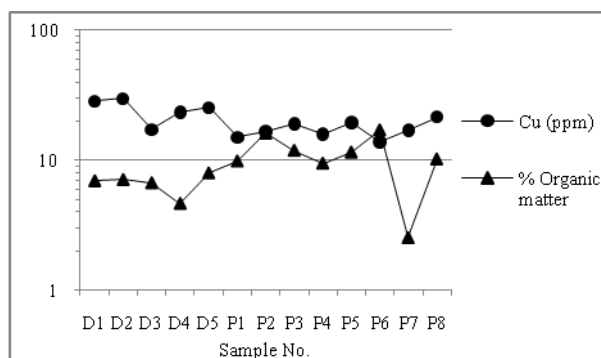
شکل ۱۰- الف: محدوده pH و Eh رسوبات منطقه مورد مطالعه در نمودار عنصر مس ب: تأثیر Cl⁻ بر حلالیت مس (Mynard, 1983)

آلی، نسبت به کمپلکس‌های سایر فلزات واسطه دوظرفیتی، پایدارتر بوده که این امر دسترسی زیستی آنها را محدود می‌کند ولی در صورتی که رسوبات، در تماس با آب غنی از اکسیژن قرار گیرند، این فلز متحرک می‌شود (Morillo et al. 2007; Wu et al. 1999; Svendsen et al. 2007) بنابراین می‌توان گفت با توجه به این که میزان مواد آلی در پلایا نسبت به دلتا زیاد بوده، مس با این مواد کمپلکس تشکیل داده و سپس در اثر تماس با آب‌های اکسیدان جوی، این عنصر از ترکیب با مواد آلی رها می‌شود. بنابراین به استثنای نمونه P₇، نمونه‌های پلایا که مواد آلی بیشتری نسبت به نمونه‌های دلتا دارند، مس بیشتری را نیز از دست داده‌اند (شکل ۱۲). به استثنای نمونه D₃، با کاهش درصد رس به سمت پلایا، میزان مس نیز در نمونه‌های پلایا نسبت به دلتا کاهش یافته است (شکل ۱۳).

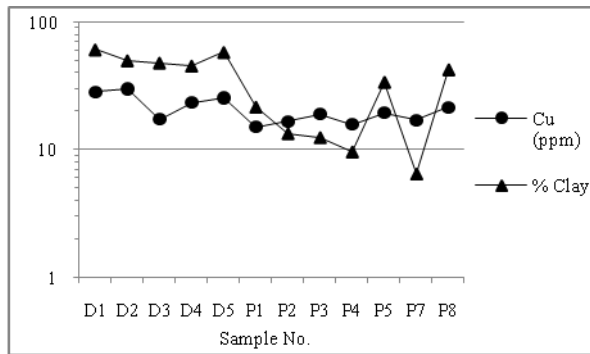
اکسیدهای آهن و منگنز، مواد آلی، سولفیدها و کربنات‌ها عوامل مهم جذب مس در رسوبات هستند، در حالی که کانی‌های رسی و فسفات‌ها اهمیت کمتری دارند (Jenne 1968). جذب مس توسط اجزای مختلف رسوب تابع pH بوده (شکل ۱۱) و ترتیب آن به صورت: کانی‌های رسی > اکسید آهن > مواد آلی > اکسید منگنز، می‌باشد. اکسید منگنز و مواد آلی بیشترین احتمال پیوند با مس به شکل غیر تبادل‌پذیر را دارا می‌باشند (Bradl et al. 2005). با توجه به وجود اکسید آهن در منطقه و نیز عدم حضور اکسید منگنز (شکل‌های ۲۰ و ۲۱) و بر اساس شکل ۱۱ مشخص می‌شود که در منطقه مورد مطالعه نقش مواد آلی، اکسیدهای آهن و کانی‌های رسی در جذب مس حائز اهمیت است. مس وابستگی شدیدی با مواد آلی دارد و با آنها کمپلکس تشکیل می‌دهد. کمپلکس‌های مس با مواد



شکل ۱۱- میزان جذب مس به اجزای مختلف رسوب به صورت تابعی از pH (Adriano 2001)



شکل ۱۲- روند تغییرات مقدار مس و ماده آلی از دلتا به پلایا

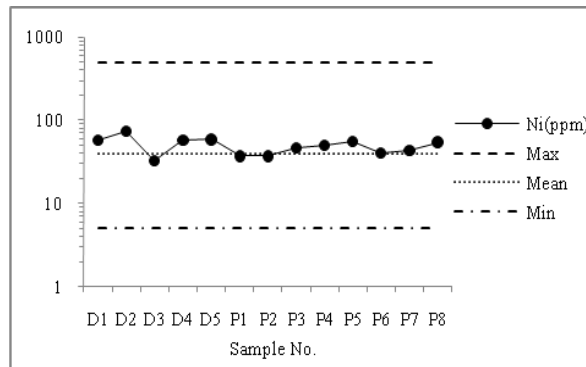


شکل ۱۳- روند تغییرات مقدار مس و رس از دلتا به پلایا

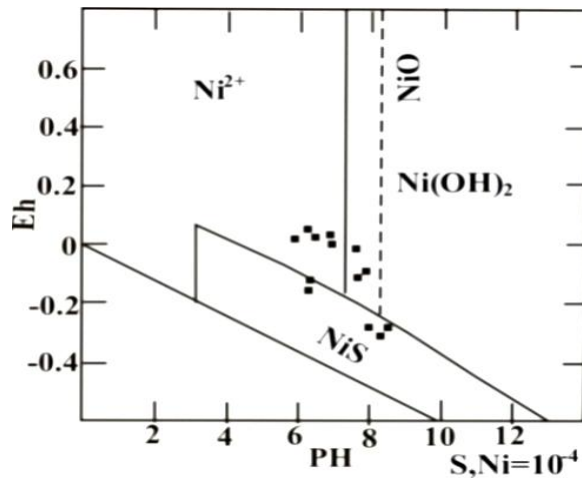
که در منطقه مورد مطالعه نیکل می‌تواند بیشتر به صورت Ni^{2+} و سولفیدی و همچنین تا حد کمتری هیدروکسیدی باشد (شکل ۱۵).

نیکل

به طور کلی روند تغییرات نیکل از دلتا به سمت جنوب پلایا نوسان دارد (شکل ۱۴). با قرار دادن مقادیر pH و Eh رسوبات در نمودار Eh-pH مربوط به نیکل مشخص شد



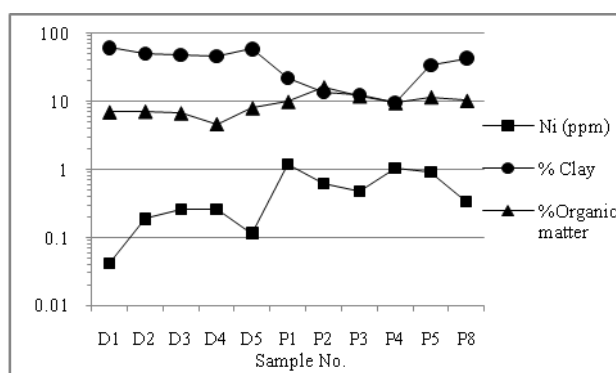
شکل ۱۴- روند تغییرات غلظت کل نیکل از دلتا به پلایا



شکل ۱۵- محدوده Eh و pH رسوبات منطقه مورد مطالعه در نمودار عنصر نیکل (Mynard 1983)

نیکل با لیگاندهای آلی کمپلکس محلول تشکیل داده و مقدار آن در رسوبات کمتر می‌گردد (Bradl et al. 2005). بررسی‌ها نیز نشان می‌دهند که به طور کلی به استثنای نمونه‌های D_3 و P_7 با افزایش مواد آلی از دلتا به سمت پلایا مقدار نیکل کاهش یافته است و همچنین در بیشتر نمونه‌ها (چه در دلتا و چه در پلایا) ارتباط منفی بین مقدار نیکل و مواد آلی مشهود می‌باشد (شکل ۱۶). نیکل با کانی‌های رسی و اکسیدهای آهن و منگنز هم رسوبی دارد

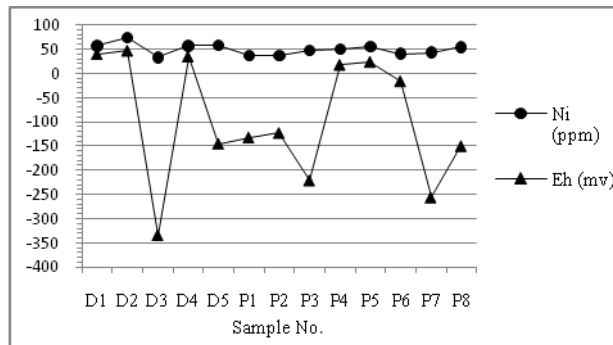
(Alloway 1994). بنابراین در نمونه‌های دلتا و نیز نمونه‌های P_5 و P_8 پلایا که میزان رس و کانی‌های رسی زیادتر بوده، مقدار نیکل نیز بیشتر است. البته استثنا نیز وجود دارد و نمونه D_3 با وجود دارا بودن رس زیاد، میزان نیکل کمی دارد. همچنین مقدار نیکل در نمونه P_7 که حاوی کمترین میزان رس می‌باشد تفاوت چندانی با سایر نمونه‌های پلایا ندارد (شکل ۱۶).



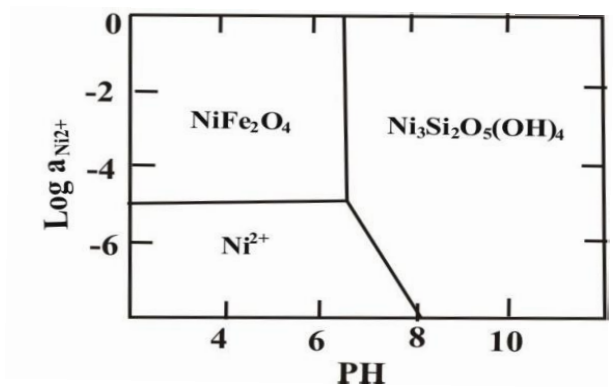
شکل ۱۶- روند تغییرات مقدار نیکل با ماده آلی و رس از دلتا به پلایا

در شرایط اکسیدان شده است. نیکل تحرک کمی دارد (Edeltrauda and Kyziol 1990) و همچنین در غلظت کم ($10 \text{ ppm} <$) به راحتی جذب رسوبات می‌گردد (Bradl et al. 2005). به علاوه میزان این فلز در سنگ‌های آذرین مافیک (دارای کانی‌های هورنبلند، بیوتیت، پیروکسن و مگنتیت) زیاد و برابر با 150 ppm می‌باشد (Alloway 1994)، لذا آبراهه‌هایی که از زون آتشفشانی ارومیه دختر و تا حد کمتری کوه سیاه وارد منطقه می‌شوند باعث ورود نیکل به این منطقه و تجمع آن در ذرات در اندازه سیلت گردیده‌اند که این عامل به کمک تحرک کم نیکل باعث شده تا میزان این فلز در منطقه بیشتر از حد معمول در خاک‌های طبیعی باشد.

مطابق شکل ۱۵ نیکل تحت شرایط اکسیدان و اسیدی تا خنثی، محلول است ولی مقدار این فلز در نمونه‌های دارای شرایط اکسیدان، زیاد است (شکل ۱۷). دلیل احتمالی این است که مطابق شکل ۱۸، در pH بالاتر از خنثی (pH های منطقه مورد مطالعه)، سیلیکات‌های نیکل تشکیل می‌شوند ولی در pH نسبتاً پایین، نیکل می‌تواند وارد فازهای مخلوط Fe-Ni شود و به صورت محلول جامد در داخل اکسی هیدروکسیدهای آهن باشد. نیکل حتی در صورت محبوس بودن در داخل فاز غنی از آهن، دارای حلالیت متوسط است، اما در نواحی پایداری سیلیکات، حلالیت آن کاهش می‌یابد (Mynard 1983)، بنابراین تشکیل احتمالی سیلیکات‌های نیکل در منطقه باعث افزایش مقدار این فلز



شکل ۱۷- روند تغییرات مقدار نیکل و Eh از دل‌تا به پلایا

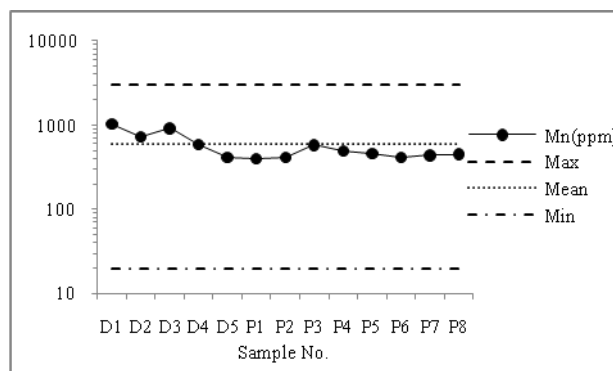


شکل ۱۸- روابط فازي احتمالي اکسيدها و سيليكات‌هاي نیکل و Ni^{2+} (Mynard 1983)

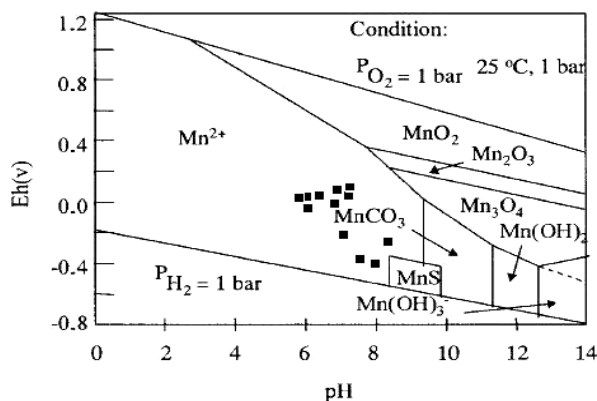
در نمودار Eh-pH مربوط به منگنز مشخص شد که این فلز در منطقه مورد مطالعه به صورت Mn^{2+} می‌باشد (شکل ۲۰).

منگنز

به طور کلی از دل‌تا به سمت پلایا میزان منگنز کاهش یافته است (شکل ۱۹). با قرار دادن مقادیر pH و Eh رسوبات



شکل ۱۹- روند تغییرات غلظت کل منگنز از دل‌تا به پلایا

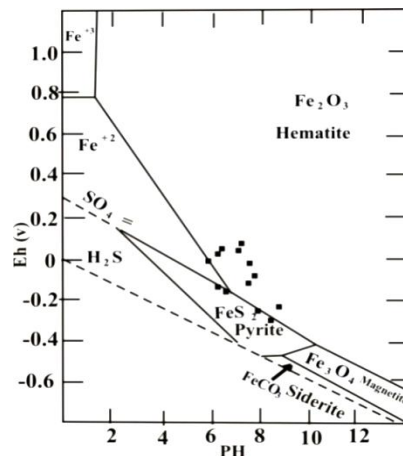


شکل ۲۰- محدوده Eh و pH رسوبات منطقه مورد مطالعه در نمودار عنصر منگنز (Adriano, 2001)

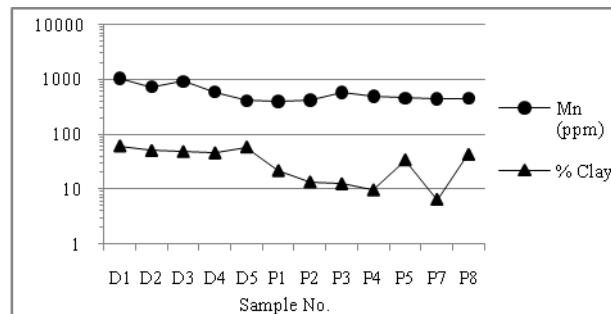
متفاوت است. اکسید آهن در pH بالاتر از ۶ تشکیل می‌شود در حالی که مقدار pH برای تشکیل اکسید منگنز ۸/۵ می‌باشد (Mynard 1983)، لذا با توجه به عدم حضور اکسید منگنز و نیز حضور اکسید آهن در منطقه (شکل‌های ۲۰ و ۲۱)، اکسیدهای آهن مکان مناسبی برای جذب منگنز می‌باشند. از طرفی بر اساس شکل ۲۱ با توجه به این که در بیشتر نمونه‌های دلتا اکسید آهن به صورت هماتیت وجود دارد می‌توان اظهار داشت که اکسیدهای آهن در دلتا مستعد جذب منگنز و ترسیب آن به صورت اکسید منگنز می‌باشند، لذا مقدار منگنز در دلتا بیشتر بوده است. به استثنای نمونه D5 با کاهش رس از دلتا به پلایا منگنز نیز کاهش یافته است (شکل ۲۲). حضور کانی‌های هورنبلند، بیوتیت، پیروکسن، پلاژیوکلاز و گارنت در بخش سیلتی رسوبات نیز عاملی در تجمع منگنز می‌باشد (Alloway 1994).

ژئوشیمی منگنز در محیط‌های رسوبی توسط اکسیداسیون- احیا کنترل می‌گردد. روابط Eh-pH، محدوده نسبتاً بزرگی را برای حلالیت Mn^{2+} نشان می‌دهند. مطابق شکل ۲۰ و با توجه به تغییرات pH، حلالیت منگنز تحت شرایط اکسیدان و نیز احیایی، بالا می‌باشد. مقدار منگنز در پلایا با شرایط احیایی غالب و میزان ماده آلی بیشتر، کاهش یافته است. این مسأله را می‌توان توسط حلالیت بالای منگنز در شرایط احیایی توجیه نمود.

رسوب گذاری اکسیدهای منگنز توسط حضور یک سطح اکسید منگنز و یا در صورت نبود آن توسط یک سطح اکسید آهن مساعدت می‌شود. این سطوح اکسیدی دارای قابلیت جذب مقادیر قابل توجهی از یون‌ها به ویژه کاتیون‌های فلزات واسطه از محلول هستند. اکسیداسیون Mn^{2+} ابتدا شامل جذب یون بر روی سطح اکسیدی می‌باشد و سپس اکسیداسیون صورت می‌گیرد. از طرفی اکسیداسیون آهن و منگنز از نظر وابستگی به pH با هم



شکل ۲۱- محدوده pH و Eh رسوبات منطقه مورد مطالعه در نمودار عنصر آهن (Mynard 1983)



شکل ۲۲- روند تغییرات مقدار منگنز و رس از دلتا به پلایا

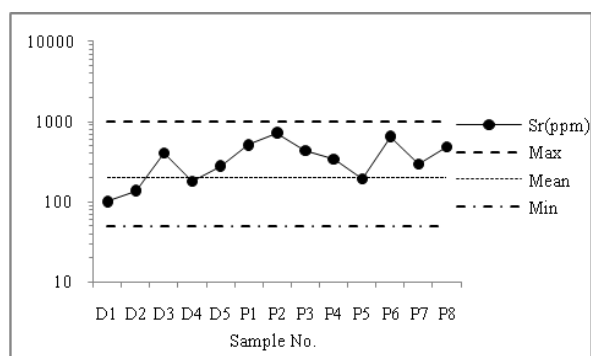
جانشین پتاسیم گردد (میسون و مر ۱۳۷۱)، لذا انتظار می‌رود که با افزایش کربنات کلسیم از دلتا به پلایا، میزان این عنصر نیز زیاد شود و این روند در نتایج آنالیز نمونه‌ها مشاهده می‌گردد (شکل ۲۵).

حضور نمک زیاد در پلایا تحرک استرانسیوم را افزایش می‌دهد. همچنین لیگاندهای آلی حتی در غلظت‌های کم با این عنصر کمپلکس تشکیل داده و تحرک آن را افزایش می‌دهند. در نتیجه در دلتا با وجود اینکه میزان مواد آلی کمتر بوده، به علت تشکیل کمپلکس، استرانسیوم تحرک یافته و با افزایش کربنات کلسیم و احیایی‌تر شدن محیط در پلایا رسوب نموده است.

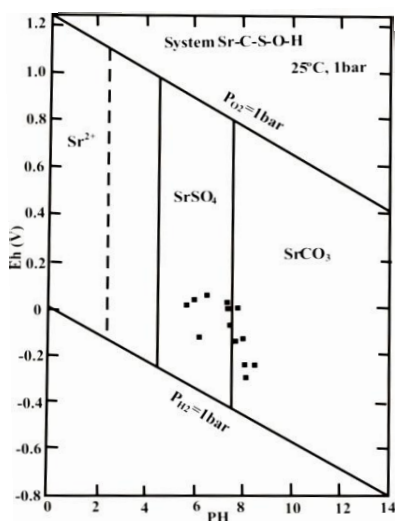
استرانسیوم

به طور کلی میزان استرانسیوم در پلایا بیشتر از دلتا است (شکل ۲۳). با قرار دادن مقادیر pH و Eh رسوبات در نمودار Eh-pH مربوط به استرانسیوم مشخص شد که این عنصر بیشتر به صورت سولفات و کربناته می‌باشد (شکل ۲۴).

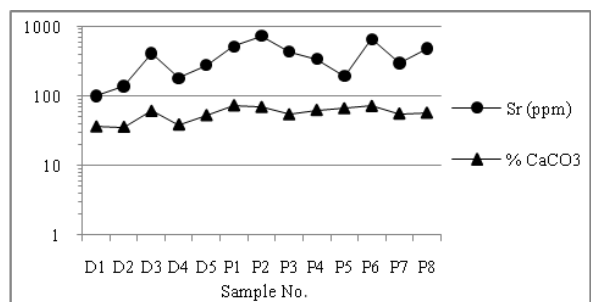
میزان استرانسیوم با افزایش pH زیاد می‌شود و در pH کم، به دلیل رقابت یون‌های هیدروژن برای مکان‌های جذب، مقدار جذب استرانسیوم کم می‌باشد و چون در پلایا مقادیر pH کمی بیشتر از دلتا بوده میزان استرانسیوم نیز در پلایا بیشتر شده است. اندازه یون استرانسیوم نشان می‌دهد که این عنصر می‌تواند هم جانشین کلسیم و هم



شکل ۲۳- روند تغییرات غلظت کل استرانسیوم از دلتا به پلایا



شکل ۲۴- محدوده Eh و pH رسوبات منطقه مورد مطالعه در نمودار عنصر استرانسیوم (Brookins 1988)



شکل ۲۵- روند تغییرات مقدار استرانسیوم و کربنات کلسیم از دلتا به پلایا

ترکیبات سولفیدی و کاهش جذب سطحی این فلزات شده است.

نتایج حاصله نشان می‌دهند که مقادیر تبادل فلزات از دلتا به پلایا روند افزایشی داشته و تنها استرانسیوم بدون روند می‌باشد (شکل ۲۶). این فلز بیشترین مقادیر تبادل را به خود اختصاص داده است (جدول ۴). از آنجایی که فلزات

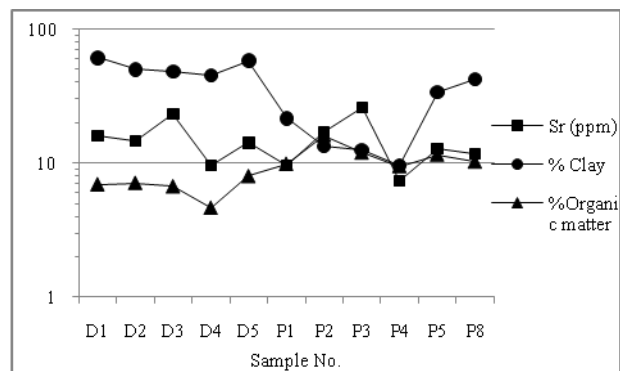
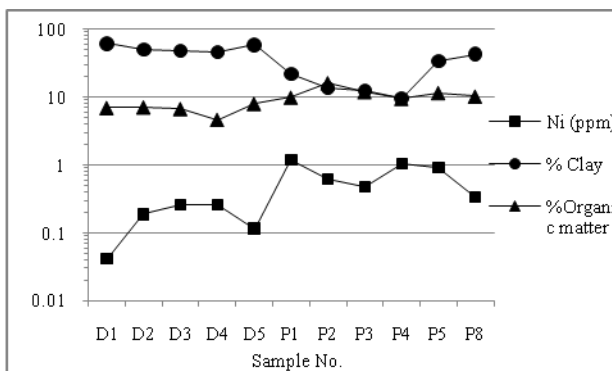
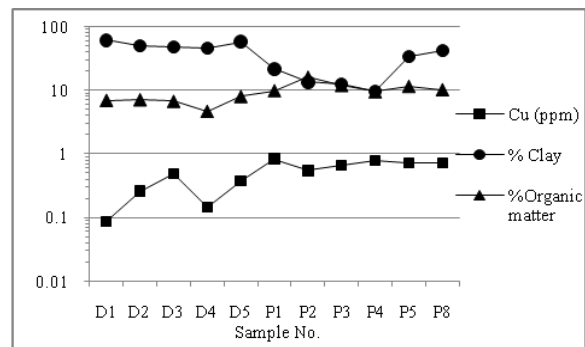
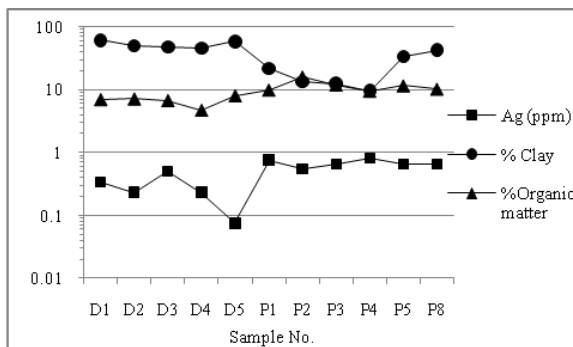
بررسی غلظت های تبدلی فلزات سنگین

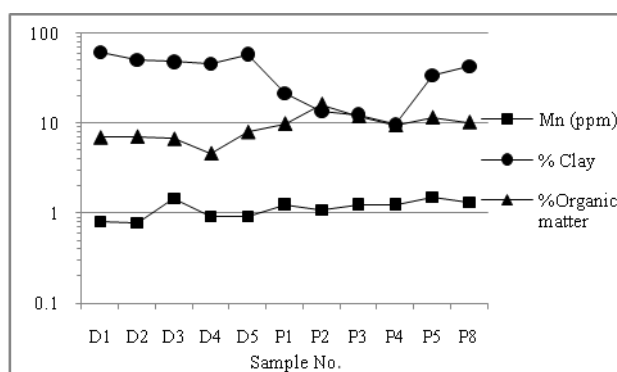
از آن جایی که مقادیر pH رسوبات اکثراً نزدیک به خنثی تا کمی قلیایی می‌باشند، لذا در این pH ها به طور کلی جذب سطحی کم و جذب شیمیایی زیاد است (McBride 1994) و در نتیجه مقادیر قابل تبادل فلزات کم می‌باشند. همچنین شرایط احیایی غالب در محیط باعث تشکیل

ارتباط منفی بین مقدار قابل تبادل فلز و میزان رس مشاهده می‌شود (شکل ۲۶). نوع کانی رسی نیز تأثیر زیادی در جذب سطحی نداشته است. زیرا مقدار کانی رسی مونت موریونیت بسیار کم بوده (۰ تا ۳ درصد) و کانی ورمیکولیت (دارای ظرفیت تبادل کاتیونی زیاد) نیز در منطقه مورد مطالعه وجود ندارد. لذا مونت موریونیت علی‌رغم دارا بودن ظرفیت تبادل کاتیونی زیاد، به دلیل مقدار کم تأثیر زیادی در جذب سطحی نداشته است.

قلیایی و قلیایی خاکی، کمپلکس‌های برون کره تشکیل می‌دهند و پیوند های ضعیفی با سطوح کانی‌ها دارند (کراسکف و برد ۱۳۷۷)، لذا استرانسیوم نیز که فلز قلیایی خاکی است، تشکیل کمپلکس برون کره داده و به راحتی از سطح کانی‌ها جدا می‌گردد و تبادل می‌یابد. این امر می‌تواند دلیل زیاد بودن مقادیر تبدالی استرانسیوم نسبت به سایر فلزات مورد مطالعه باشد.

بررسی‌ها نشان می‌دهند که نمونه‌های دلتا با وجود دارا بودن رس بیشتر (۴۵ تا ۶۰ درصد) نسبت به پلایا (۶ تا ۴۲ درصد) مقادیر تبدالی کمتری دارند و در بیشتر نمونه‌ها

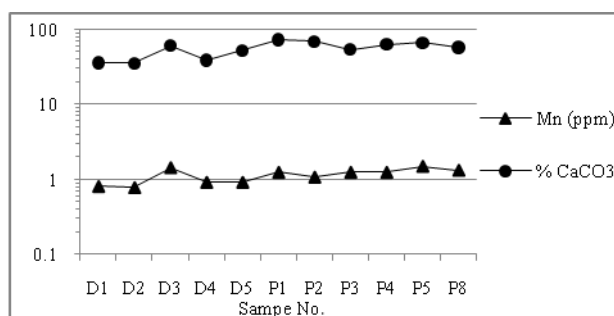




شکل ۲۶- روند تغییرات غلظت فلزات سنگین قابل تبادل با رس و ماده آلی از دلتا به پلایا

ارتباط مثبتی بین غلظت‌های تبادلی منگنز با مقدار کربنات کلسیم مشاهده شده است (شکل ۲۷). از آنجایی که منگنز با کربنات‌ها ارتباط نزدیکی دارد، لذا به استثنای نمونه D₅ با افزایش مقدار کربنات کلسیم از دلتا به پلایا، منگنز تبادلی نیز افزایش یافته است.

بررسی‌ها نشان دهنده ارتباط مثبت مقادیر تبادلی فلزات سنگین با میزان مواد آلی می‌باشند. زیرا با افزایش مواد آلی از دلتا به پلایا به دلیل تشکیل کمپلکس‌های محلول فلزات با مواد آلی، مقادیر تبادلی این فلزات نیز افزایش می‌یابند (شکل ۲۶).



شکل ۲۷- روند تغییرات غلظت منگنز قابل تبادل با کربنات کلسیم از دلتا به پلایا

این امر در مورد نقره نیز صادق است. زیرا میانگین غلظت تبادلی این یون یک ظرفیتی نسبت به یونهای دوظرفیتی مورد مطالعه کمتر است (جدول ۴).

علاوه بر مقدار رس و ماده آلی، تبادل کاتیونی تابع ظرفیت یون نیز می‌باشد و یون‌های دارای ظرفیت کمتر، جابه جایی و تبادل کمتری دارند (Impellitteri et al. 2001) که

جدول ۴- روند تغییرات میانگین غلظت کل و قابل تبادل فلزات سنگین در نمونه‌های مورد مطالعه بر حسب ppm

Mn>Sr>Ni>Cu>Ag	ترتیب فراوانی میانگین غلظت کل
Sr>Mn>Cu>Ni>Ag	ترتیب فراوانی میانگین غلظت های تبادلی

محاسبه شاخص زمین انباشتگی فلزات سنگین

از محاسبه شاخص زمین انباشتگی (جدول ۵) با جدول ۶ نتیجه گرفته می‌شود که رسوبات منطقه مورد مطالعه به عنصر نقره شدیداً آلوده و از نظر سایر عناصر غیر آلوده می‌باشند.

شاخص زمین انباشتگی توسط مولر (1979) طبق رابطه $I_{geo} = \log_2 (C_n / 1.5 B_n)$ معرفی شده است. در این رابطه، I_{geo} شاخص زمین‌انباشتگی، C_n غلظت عنصر اندازه‌گیری شده در رسوبات رودخانه‌ای یا رسوب و B_n غلظت عنصر در ماده مرجع است. با مقایسه نتایج حاصل

جدول ۵ - مقادیر شاخص زمین انباشتگی فلزات مورد مطالعه

شماره	Ag	Cu	Ni	Sr	Mn
D ₁	۴/۸۵	۱/۰۳	۰/۸۴	۲/۵۷	-۰/۲۹
D ₂	۵/۳۵	۰/۹۷	۰/۴۶	۲/۱۲	-۰/۸۱
D ₃	۵/۲۶	-۱/۷	۱/۶۳	۰/۵۴	-۰/۴۸
D ₄	۵/۳۷	۱/۳۲	۰/۸۳	۱/۷۳	-۱/۱۳
D ₅	۵/۰۸	۱/۲۰	۰/۷۹	۱/۱۰	-۱/۶۳
P ₁	۵/۵۰	۱/۹۶	۱/۴۶	۰/۲۲	-۱/۶۸
P ₂	۵/۴۶	۱/۸۱	۱/۴۶	۰/۲۷	-۱/۶۲
P ₃	۵/۳۵	۱/۶۲	۱/۱۱	۰/۴۷	-۱/۱۴
P ₄	۵/۳۳	۱/۸۸	۱/۰۱	۰/۸۲	-۱/۳۸
P ₅	۵/۳۳	۱/۵۹	۰/۸۹	۱/۶۳	-۱/۴۸
P ₆	۵/۴۴	۲/۰۸	۱/۳۳	۰/۱۲	-۱/۶۲
P ₇	۵/۴۴	۱/۷۸	۱/۲۴	۱/۰۱	-۱/۵۴
P ₈	۵/۴۲	۱/۴۴	۰/۹۰	۰/۳۱	-۱/۵۰

جدول ۶ - طبقه‌بندی خاک‌ها بر اساس درجه آلودگی (Muller 1979)

شاخص زمین انباشتگی	>۰	۰-۱	۱-۲	۲-۳	۳-۴	۴-۵	>۵
درجه آلودگی خاک	غیر آلوده	غیر آلوده تا کمی آلوده	کمی آلوده	کمی آلوده تا خیلی آلوده	خیلی آلوده	خیلی آلوده تا شدیداً آلوده	شدیداً آلوده

نتیجه‌گیری

مقادیر کربنات کلسیم، pH و ماده آلی از شمال به جنوب پلایا افزایش و مقدار رس و Eh رسوبات کاهش می‌یابند. کانی‌های رسی رسوبات گلی به ترتیب فراوانی شامل ایلیت، کلریت، کائولینیت و مونت موریونیت می‌باشند و مقدار آنها از شمال به جنوب پلایا تغییر چندانی نمی‌یابد. در رسوبات به طور کلی میزان رس کم است و کانی رسی مونت موریونیت به مقدار کمی وجود داشته و کانی رسی ورمیکولیت نیز وجود ندارد.

غلظت فلزات سنگین در بیشتر نمونه‌ها به ترتیب فراوانی شامل منگنز، استرانسیوم، نیکل، مس و نقره است. مقدار نقره، نیکل و استرانسیوم بیش از متوسط غلظت این عنصر در خاک بوده و مقادیر مس و منگنز کمتر از حد معمول در خاک‌های طبیعی می‌باشند. محاسبه شاخص زمین انباشتگی نشان می‌دهد که رسوبات مورد مطالعه از نظر آلاینده‌گی به عنصر نقره شدیداً آلوده و از لحاظ سایر عناصر غیر آلوده می‌باشند.

مقدار کاتیون‌های قابل تبادل در منطقه مورد مطالعه بسیار کمتر از غلظت کل آنها می‌باشد که نشان می‌دهد که وجود این کاتیون‌ها در رسوبات گلی به میزان کمتری مربوط به فرآیند جذب سطحی روی اجزای رسوب بوده است.

کانی‌های رسی موجود در رسوبات مانند ایلیت، کلریت و کائولینیت، ظرفیت تبادل کاتیونی بسیار کمی داشته و جذب کاتیون‌ها توسط این کانی‌ها بسیار کم بوده و می‌توان گفت که به طور کلی رس در منطقه نقش مهمی در جذب سطحی کاتیون‌ها نداشته است.

ارتباط مثبت بین درصد ماده آلی و مقدار کاتیون‌های قابل تبادل نشان می‌دهد که مواد آلی نقش مهم‌تری را نسبت به

نوع و مقدار کانی‌های رسی در جذب سطحی و تبادل کاتیونی ایفا کرده‌اند.

دلیل ارتباط مثبت بین مقادیر تبدلی منگنز با کربنات کلسیم نیز می‌تواند تمرکز بالای این فلز در کربنات‌ها باشد. تبادل کاتیونی همچنین تابع ظرفیت یون است. لذا نقره با دارا بودن ظرفیت کمتر نسبت به سایر فلزات مورد مطالعه مقادیر تبدلی کمتری داشته است.

منابع

۱- علی‌نیایی، ز.، ح. ر. پاکزاد، و م. پسندی، ۱۳۸۹، بررسی عناصر سنگین کادمیوم، مس، منگنز، استرانسیوم و روی در پهنه ماسه ای پلایای گاوخونی (جنوب شرق اصفهان): مجموعه چکیده مقالات چهارمین همایش و نمایشگاه تخصصی مهندسی محیط زیست، دانشگاه تهران، صفحه ۶۵۵.

۲- میسون، برایان و مُر، ب. کارلتون، ۱۹۸۲، اصول ژئوشیمی، ترجمه فرید مُر و علی اصغر شرفی: شیراز، مرکز نشر دانشگاه شیراز، ۱۳۷۱، ۳۲۰ صفحه.

۳- کراسکف، بی. کنراد و برد، کی. دنیس (۱۹۹۴)، مبانی زمین‌شیمی، ترجمه فرید مر و سروش مدبری: تهران، مرکز نشر دانشگاهی تهران، ۱۳۷۷، ۷۸۸ صفحه.

4- Adriano, D. C., 2001, Trace elements in terrestrial environments: Berlin, Springer, 867p.

5-Alavi, M., 1994, Tectonics of the Zagros orogenic belt of Iran: new data and interpretations: Tectonophysics, v. 229, n. 3-4, p. 211-238.

6-Alloway, B. J., 1994, Heavy metals in soils: USA, Springer, 384p.

7-Berberian, M., 1983, Continental deformation in the Iranian plateau: Tehran, Geological Survey of Iran, Report no. 52, 625p.

8-Bradl, H. B., C. Kim., U. Kramar., and D. Stiiben, 2005, Interactions of heavy metals: in H.

- 19-Micó, C., L. Recatalt., M. Peris., and J. Sanches, 2008, Discrimination of lithogenic and anthropogenic metals in calcareous agricultural soils: *Soil and Sediment Contamination*, v. 17, p. 467-485.
- 20-Morillo, J., J. Usero., and I. Gracia, 2007, Potential mobility of metals in polluted coastal sediments in two bays of southern Spain: *Journal of Coastal Research*, v. 23, n. 2, p. 352-361.
- 21-Muller, G., 1979, Schwermetalle in den sediments des rheins veränderungen seit, umschän, v. 79, p. 773-778.
- 22-Mynard, J. B., 1983, *Geochemistry of sedimentary ore deposits*: New York, Springer, 305p.
- 23-McBride, M. B., 1994, *Environmental chemistry of soils*: New York, Oxford University Press, Inc, 411 p.
- 24-Pakzad, H. R., 2003, *Sedimentary facies associations of the lower reaches of the Zayandeh River and Gavkhoni playa lake basin (Esfahan province, Iran)*: Doctoral dissertation, Clausthal University, 254p.
- 25-Pakzad, H. R., and F. Fayazi, 2007, *Sedimentology and stratigraphic sequence of the Gavkhoni playa lake SE Esfahan, Iran: Carbonates and Evaporites*, v. 22, p. 93-100.
- 26-Salomons, W., and U. Forstner, 1984, *Metals in the hydrocycle*: New York, Springer-Verlag, 333 p.
- 27-Schultz, L. G., 1964, *Quantitative interpretation of mineralogical composition from X-ray and chemical data for the Pierre Shale: USA*, Geological Survey Professional Paper, v. 391-C, p. 1-31.
- 28-Storer, D. A., 1984, A simple high volume ashing procedure for determining soil organic matter: *Commun. Soil Sci. Plant Anal*, v. 15, p. 759-772.
- 29-Stoeklin, J., 1968, *Structural history and tectonics of Iran*: Association of Petroleum Geology Bulletin, v. 52, n. 7, p. 1229-1285.
- 30-Svendsen, M. L., E. Steinnes., and H. A. Blom, 2007, Vertical and horizontal distributions of Zn, Cd, Pb, Cu and Hg in uncultivated soil in the B. Bradl, *Metals in the environment: Germany*, Elsevier, v. 6, p. 28-148.
- 9-Brookins, D. G., 1988, *Eh-pH diagrams for geochemistry*: Berlin, Springer-Verlag, 176p.
- 10-Carman, C. M., X. D. Li., G. Zhang., O. W. H. Wai., and Y. S. Li, 2007, Trace metal distribution in sediments of the Pearl river stuary and the surrounding coastal area: *South China Environmental Pollution*, v. 147, p. 311-323.
- 11-Edeltrauda, H., and J. Kyziol, 1990, Clays and clay minerals as the natural barriers for heavy metals in pollution mechanisms illustrated by polish rivers and soils: *Themenband Umweltgeologie*, v. 83, p. 163-176.
- 12-Farkas, A., C. Erratico., and L. Vigano, 2007, Assessment of the environmental significance of heavy metal pollution in surficial sediments of river Po: *Chemosphere*, v. 68, n. 4, p. 761-768.
- 13-Gay, D., and W. Maher, 2003, Natural variation of Copper, Zinc, Cadmium and Selenium concentrations in *Bembicium nanum* and their potential use as a bioremediator of trace metals: *Water Research*, v. 37, p. 2173-2185.
- 14-Gryschko, R., R. Kuhnle, K. Terytze, J. Breuer and K. Stahr, 2004, Soil extraction of readily soluble heavy metals and As with 1M NH₄NO₃-solution: *Journal of Soils and Sediments*, v. 4, p. 1-6.
- 15-Impellitteri, C. A., H. E. Allen., Y. Yin., S. J. You., and J. K. Saxe, 2001, Soil properties controlling metal partitioning: in H. M. Selim., and D. L. Sparks, *Heavy metals release in soils*: London, Lewis Publishers, p. 149-166.
- 16-Jenne, E. A., 1968, Controls on Mn, Fe, Co, Ni, Cu and Zn concentrations in soils and water: the significant role of hydrous Mn and Fe oxides: *Advanced Chemicals*, v. 73, p. 337-387.
- 17-Leivoury, M., 1998, Heavy metal contamination in surface sediments in the Gulf of Finland and comparison with the Gulf of Bothnia: *Chemosphere*, v. 36, p. 43-59.
- 18-Lueth, V., K. M. Megaw., N. E. Pingitore., and P. C. Goodell, 2000, Systematic variation in Galena solid-solution compositions at Santa Eulalia, Chihuahua, Mexico: *Economic Geology*, v. 95, n. 8, 1673p

components: *Journal of Environmental Quality*, v. 28, 334p.

33-Zhong, A. P., S. H. Guo., F. M. Li., G. Li., and K. X. Jiang, 2006, Impact of anions on the heavy metals release from marine sediments: *Journal of Environmental Sciences*, v. 18, n. 6, p. 1216-1220

vicinity of Zinc smelter at Odda: *Soil and Sediment Contamination*, v. 16, p. 585-603.

31-U. S. EPA Office of Solid Waste and Emergency Response, 1983: *Hazardous Waste Land Treatment*, SW-847, 273p.

32-Wu, J., A. Liard., and M. L. Thompson, 1999, Sorption and desorption of copper on soil clay