



دانشگاه صنعتی شاهرود

دانشکده علوم زمین

گروه آب‌شناسی و زمین‌شناسی زیست محیطی

پایان نامه کارشناسی ارشد زمین‌شناسی زیست محیطی

عنوان

ارزیابی آلودگی طبیعی فلزات سنگین در خاک‌های حاصل از شیب‌های گرگان

مجتبی گراوند

اساتید راهنما

دکتر ناصر حافظی مقدس

دکتر حبیب الله قاسمی

استاد مشاور

دکتر بهناز دهرآزما

بهمن ماه ۱۳۸۹



ز خاک آفریت خداوند پاک

پس ای بنده افتادگی کن چو خاک

حریص و جهان‌زوسرکش مباش

ز خاک آفریندت آتش مباش

چو کردن کشید آتش هولناک

به چارگی تن مینداخت خاک

چو آن سرفروزی نمود این کمی

از آن دیو کردند از این آدمی

(سعدی)

تقدیر و تشکر

خداوند مهربان را شاکرم که نعمت زیستن و علم آموزی را به من عطا فرموده و همواره باران رحمتش را بی دریغ، بر من ارزانی داشته است (از دست و زبان که برآید کز عهده‌ی شکرش بدرآید). اکنون که بایاری پروردگار علیم این کار به سرانجام می‌رسد بر خود واجب می‌دانم تا از کسانی که در این مسیر همراهی نموده‌اند تشکر و قدردانی نمایم تا مگر اندکی از زحمات ایشان را جبران نموده باشم. در ابتدا از پدر و مادر مهربان و خانواده دلسوز خود که نمونه آشکار لطف الهی هستند کمال تشکر را دارم و از خداوند مهربان، سلامت، بهروزی و خیر دنیا و آخرت را برایشان مسئلت دارم. بدون شک، بیج تحقیق و مطالعه‌ای بدون بهره‌گیری از تجارب و اندیشه‌های استادان و میکستوتان امر، به سرانجام نرسیده و نخواهد رسید. بنده نیز خود را مرهون زحمات و علم سرشار اساتید دانشمند آقایان دکتر حافظی مقدس، دکتر قاسمی و خانم دکتر دهرآزما که راهنمایی و مشاوره‌ی این تحقیق را بر عهده داشتند، می‌دانم و از این که توانستم در حد توان خویش، خوشه‌چین خرمن دانسته‌های ایشان باشم خداوند مهربان را سپاسگزارم و از درگاه حضرتش تمنای سلامتی و موفقیت روزافزون ایشان را دارم.

از آقای دکتر یوسفی یکانه که از اساتید دانشمند دوران کارشناسی بنده بوده‌اند و همواره مرا مورد لطف خویش قرار داده‌اند، کمال تشکر را دارم. وظیفه خود می‌دانم خصوصاً از آقایان دکتر کریمی، دکتر صادقیان، دکتر فردوست، دکتر موسوند، دکتر قشلاقی، دکتر قربانی، آقای شاه حسینی، مهندس میرباقری، مهندس خانعلی زاده، خانم مهندس سعیدی و مهندس فارسی و آقایان حسین پور و حسنی از واحد تعلیم که در طی این مسیر هر یک به نوعی مرایاری و راهنمایی نموده‌اند، تشکر نمایم.

از تمامی دوستانم از جمله آقایان امیری شهریور، مهدی زاده، بسکبادی، غزنوی، بساکی، برهمنده، گل‌خاطر، سلیم، رحیمی، ثوابی، نعیمی، یکانه، عسکری، افشاری، صلح میرزائی، حسین پور، جان فدا، شمسی، فیضی و خانم حمیدریان، ندائی، صاحبان، حسوند کریمی، رحیمی و موسوی قدردانی می‌نمایم.

چکیده

مجموعه دگرگونی گرگان که تحت عنوان شیست‌های گرگان معرفی و شناخته می‌شود، طبق مطالعات مختلف، در گستره‌ی خود، سنگ‌شناسی یکنواختی نداشته و متشکل از سنگ‌های متنوعی است که در حد رخساره شیست سبز دگرگون شده‌اند. با توجه به ماهیت آذرین بازیک بخش مهمی از سنگ والد این مجموعه دگرگونی، فلزات سنگین در آن حضور دارند. علاوه بر این، بخش دیگری از سنگ والد این مجموعه از مواد ریزدانه‌ای تشکیل شده (به خصوص شیل) که توانایی نسبتاً بالایی در جذب فلزات سنگین دارند. با توجه به فراهم بودن کلیه شرایط اقلیمی و ساختاری جهت هوازدهی اجزای مختلف این مجموعه، خاک‌های منطقه از پتانسیل بالایی جهت داشتن آلاینده‌های فلزی طبیعی برخوردار هستند. در این تحقیق، غلظت عناصر سنگین موجود در خاک‌های نواحی جنوبی گرگان و کردکوی، جهت ارزیابی نقش مجموعه دگرگونی گرگان به عنوان منبعی طبیعی و مهم در آزاد سازی فلزات سنگین، به خاک‌های حاصل از این مجموعه مورد بررسی قرار گرفت. جهت نیل به این هدف، به بررسی و مطالعه پارامترهای شیمیایی خاک از قبیل EC، pH و CEC، تعیین غلظت فلزات در نمونه‌های خاک و سنگ (به روش AAS)، و تهیه و مطالعه چندین مقطع نازک سنگی پرداخته شد. عناصر As، Cd، Co، Cr، Cu، Mn، Mo، Pb، V و Fe، عناصری بودند که جهت بررسی تغییرات رفتاری آنها از استانداردهای مختلف و ضرایب ژئوشیمیایی از قبیل ضریب غنی‌شدگی، شاخص زمین‌انباشتگی، ضریب آلودگی و درجه آلودگی استفاده شد. جهت بررسی همبستگی و روابط پاراژنری، روشهای آماری چند متغیره شامل روش همبستگی پیرسون، آنالیز خوشه‌ای و تحلیل مؤلفه اصلی به کار گرفته شد. نتایج آنالیز سنگها نشان می‌دهد که عناصر آرسنیک، آهن، وانادیم، نیکل، کبالت، سرب و مس، به ترتیب با میانگینی برابر با ۲/۲۲، ۳۳/۳۳/۱۴۰۰۹۳، ۱۴۵/۵۶، ۱۱۵/۸۳، ۳۳/۳۰، ۲۰/۷۷ و ۸۰/۹۰ (بر حسب ppm) دارای مقادیر بالاتری نسبت به میانگین پوسته‌ای خود هستند. در خاک‌ها نیز عناصری همچون آهن، وانادیم، نیکل، کبالت و مس، به ترتیب با میانگینی برابر با ۸۰۵۰۲/۸۶، ۱۶۵/۰۹، ۵۶/۵۶، ۲۵/۰۶ و ۳۲/۶۲ (بر حسب ppm)، مقادیر بیشتری نسبت به میانگین خاک جهانی نشان می‌دهند. بر اساس محاسبه ضریب غنی‌شدگی مولیبدن بدون غنی‌شدگی، آرسنیک و آهن غنی‌شدگی متوسط و بقیه عناصر غنی‌شدگی اندکی نشان دادند. از نظر آهن، ناحیه مورد مطالعه با داشتن بالاترین میزان زمین‌انباشتگی (۰/۱۴)، غیرآلوده تا اندکی آلوده محسوب می‌شود. آهن، کبالت و وانادیم بر حسب میانگین مقادیر ضریب آلودگی (به ترتیب ۱/۷۱، ۱/۳۲ و ۱/۱۸)، دارای آلودگی متوسطی بوده و در مجموع ناحیه مورد مطالعه از نظر کیفیت زیست محیطی، با داشتن درجه آلودگی اصلاح شده کمتر از ۱/۵، جزو مناطق فاقد آلودگی یا با آلودگی بسیار اندک طبقه بندی می‌شود. بر اساس آنالیز فلزات سنگین و آنالیزهای آماری، در خاک نواحی با سنگ‌شناسی شیستی به خصوص دره توسکستان کمترین غلظت فلزات سنگین وجود دارد. در سایر نواحی بررسی شده به فراخور سنگ‌شناسی مقادیر متفاوتی از این عناصر موجود است، به طوری که مشخصاً می‌توان گفت، نواحی دارای سنگهایی با ماهیت بازیک مثل دره ناهارخوران مقادیری بالاتری از عناصر سنگین (Fe, Cr, Ni, V) را به خود اختصاص داده‌اند. به طور خلاصه می‌توان گفت که نتایج حاصل از مطالعات ذکر شده مؤید منشأ طبیعی زمین‌زاد فلزات سنگین مورد بررسی و نقش ترکیب شیمیایی سنگهای مجموعه دگرگونی گرگان در آزاد سازی این فلزات در خاک‌هاست.

کلمات کلیدی: شیست‌های گرگان، آلودگی طبیعی، فلزات سنگین، خاک

فهرست مطالب

صفحه	عنوان
	فصل اول: مقدمه
۲	۱-۱ کلیات
۲	۲-۱ بیان مسئله
۳	۳-۱ اهداف تحقیق
۳	۴-۱ لزوم انجام تحقیق
۳	۵-۱ روش انجام تحقیق
۵	۶-۱ ویژگیهای جغرافیایی منطقه مورد مطالعه
۵	۶-۱-۱ موقعیت جغرافیایی ناحیه مورد مطالعه
۵	۶-۱-۲ توپوگرافی
۸	۶-۱-۳ پوشش گیاهی
۸	۶-۱-۴ آب و هوا
۹	۶-۱-۵ رودخانه‌ها و منابع آبی
۱۱	۷-۱ منابع معدنی
۱۱	۸-۱ صنعت
۱۱	۹-۱ کشاورزی
۱۱	۱۰-۱ پراکندگی جمعیت
۱۲	۱۱-۱ راه‌های ارتباطی
۱۳	۱۲-۱ ساختار پایان نامه
	فصل دوم: مروری بر مطالعات پیشین
۱۶	۱-۲ کلیات
۱۶	۲-۲ مروری بر مطالعات انجام گرفته در ناحیه مورد مطالعه
۲۵	۳-۲ آلودگی فلزات سنگین در خاک‌ها
	فصل سوم: زمین‌شناسی و سنگ‌شناسی
۳۲	۱-۳ مقدمه
۳۲	۲-۳ زمین‌شناسی ساختمانی و زمین ساخت
۳۳	۳-۳ زمین‌شناسی عمومی منطقه مورد مطالعه
۳۴	۳-۳-۱ سنگهای دگرگونی گرگان (اردوئین پسین)

- الف - واحد زیرین ۳۴
- ب - واحد میانی ۳۵
- پ - واحد فوقانی ۳۵
- ۳-۲-۳ - متاولکانیکهای محمدآباد (قبل از دونین) ۳۶
- ۳-۳-۳ - سازند سلطان میدان (سیلورین) ۳۷
- ۳-۴-۳ - سازند پادها (دونین فوقانی) ۳۸
- ۳-۵-۳ - سازند خوش‌بیلاق (دونین فوقانی) ۳۸
- ۳-۶-۳ - سازند مبارک (کربونیفر زیرین) ۳۸
- ۳-۷-۳ - سازند قزل قلعه (کربونیفر میانی - فوقانی؟) ۳۹
- ۳-۸-۳ - سازند دورود (پرمین زیرین) ۳۹
- ۳-۹-۳ - روته (پرمین میانی) ۳۹
- ۳-۱۰-۳ - توالی سنگی معادل سازند شمشک (رتین - لیاس) ۴۰
- ۳-۱۱-۳ - سازند لار (مالم - نئوکومین) ۴۰
- ۳-۱۲-۳ - واحدهای سنگ چینه‌ای کرتاسه بالایی (سنومانین - ماستریشتین) ۴۱
- ۴-۳ - سنگهای آذرین ۴۲
- ۴-۱-۴ - سنگهای خروجی پالئوزوئیک ۴۲
- ۴-۲-۴ - سنگهای خروجی مزوزوئیک ۴۲
- ۴-۳-۴ - سنگهای آذرین درونی ۴۳
- ۴-۱-۳-۴ - دره زیارت ۴۳
- ۴-۲-۳-۴ - دره توسکستان ۴۳
- ۴-۳-۳-۴ - روستای کنداب ۴۳
- ۴-۵-۳ - گسل‌ها ۴۴
- ۴-۱-۵-۳ - گسل شمال البرز ۴۵
- ۴-۲-۵-۳ - گسل خزر ۴۵
- ۴-۳-۵-۳ - گسل رادکان ۴۶
- ۴-۴-۵-۳ - گسل درازنو ۴۷
- ۴-۵-۵-۳ - گسل علی‌آباد ۴۷
- ۴-۶-۳ - مطالعه پتروگرافی مقاطع میکروسکوپی نمونه‌های شیبست‌های گرگان ۴۷
- ۴-۱-۶-۳ - بازالت اسپیلیتی ۴۸
- ۴-۲-۶-۳ - متاگابرو ۵۰

۵۲	۳-۶-۳- متاریولیت
۵۲	۳-۶-۴- استیلپنوملان شیت
۵۳	۳-۶-۵- سریسیت شیت
۵۴	۳-۶-۶- فیلیت
۵۵	۳-۶-۷- اسلیت
۵۶	۳-۷- بحث و نتیجه گیری

فصل چهارم: ژئوشیمی و آلودگی آلاینده‌های فلزی سنگین در خاک‌ها

۵۸	۴-۱- کلیات
۶۰	۴-۲- خاک
۶۲	۴-۳- حضور عناصر در محیط
۶۹	۴-۴- بررسی رفتار ژئوشیمیایی برخی از فلزات در خاک‌ها و اثرات زیست محیطی آنها
۶۹	۴-۴-۱- آرسنیک
۷۳	۴-۴-۲- کادمیم
۷۶	۴-۴-۳- سرب
۷۸	۴-۴-۴- مولیبدن
۸۱	۴-۴-۵- مس
۸۳	۴-۴-۶- کروم
۸۵	۴-۴-۷- آهن
۸۸	۴-۴-۸- کبالت
۹۱	۴-۴-۹- نیکل
۹۳	۴-۴-۱۰- وانادیوم

فصل پنجم: نمونه‌گیری و آزمایش‌ها

۹۷	۵-۱- کلیات
۹۷	۵-۲- نمونه برداری
۹۷	۵-۲-۱- برداشت نمونه‌ها
۱۰۰	۵-۲-۲- آماده سازی نمونه‌ها
۱۰۱	۵-۳- روش‌های تعیین پارامترهای فیزیکوشیمیایی نمونه‌ها
۱۰۱	۵-۳-۱- اندازه‌گیری pH
۱۰۲	۵-۳-۲- اندازه‌گیری EC

- ۱۰۳-۳-۳-۵ اندازه‌گیری CEC.....
- ۱۰۴-۳-۴-۵ فاکتور غنی‌شدگی (Enrichment Factor).....
- ۱۰۶-۳-۵ شاخص زمین‌انباشتگی (Geo accumulation Index).....
- ۱۰۷-۳-۶ ضریب آلودگی (Contamination Factor) و درجه آلودگی اصلاح شده (Modified Contamination Degree).....
- ۱۰۸-۴-۵ تعیین غلظت عناصر و فلزات سنگین.....
- ۱۰۹-۵-۵ کانی‌شناسی (تهیه‌ی مقاطع نازک سنگی).....
- ۱۰۹-۶-۵ تحلیل آماری داده‌ها.....

فصل ششم: تحلیل نحوه توزیع و گسترش آلودگی طبیعی فلزات سنگین در خاک‌های سطحی محدوده مطالعاتی

- ۱۱۳-۱-۶ کلیات.....
- ۱۱۳-۲-۶ بررسی پارامترهای شیمیایی خاک (pH, EC, CEC).....
- ۱۱۴-۳-۶ همبستگی فلزات سنگین با یکدیگر و پارامترهای شیمیایی خاک.....
- ۱۱۹-۴-۶ ضریب غنی‌شدگی (EF).....
- ۱۲۱-۵-۶ آنالیز خوشه‌ای (CA).....
- ۱۲۳-۶-۶ تحلیل مؤلفه اصلی (PCA).....
- ۱۲۶-۷-۶ ارزیابی زیست محیطی فلزات سنگین و توزیع آنها در منطقه.....
- ۱۳۰-۸-۶ شاخص زمین‌انباشتگی (I_{geo}).....
- ۱۳۱-۹-۶ ضریب آلودگی (CF) و درجه آلودگی اصلاح شده (mCd).....
- ۱۳۳-۱۰-۶ نتیجه‌گیری.....

فصل هفتم: جمع‌بندی، نتیجه‌گیری و پیشنهادها

- ۱۳۶-۱-۷ کلیات.....
- ۱۳۷-۲-۷ بررسی مطالعات صورت گرفته و پارامترهای اندازه‌گیری شده در ناحیه مورد مطالعه.....
- ۱۳۷-۱-۲-۷ ارزیابی تغییرات pH, EC و CEC در منطقه.....
- ۱۳۸-۲-۲-۷ تعیین غلظت فلزات سنگین.....
- ۱۳۸-۳-۲-۷ ارزیابی مطالعات سنگ‌شناسی.....
- ۱۳۹-۳-۷ مطالعات آماری.....
- ۱۳۹-۱-۳-۷ ضریب همبستگی.....
- ۱۳۹-۲-۳-۷ آنالیز خوشه‌ای (CA) و تحلیل مؤلفه اصلی (PCA).....
- ۱۴۰-۴-۷ ارزیابی زیست محیطی فلزات سنگین.....
- ۱۴۰-۱-۴-۷ ضریب غنی‌شدگی.....

- ۱۴۱.....۲-۴-۷- شاخص زمین انباشتگی
- ۱۴۱.....۳-۴-۷- ضریب آلودگی و درجه آلودگی اصلاح شده
- ۱۴۱.....۵-۷- پیشنهادها
- ۱۴۳.....منابع

فهرست اشکال و تصاویر

صفحه

شکل ۱-۱- نقشه زمین‌شناسی ناحیه مورد مطالعه.....	۶
شکل ۲-۱- نقشه ارتفاعی و برجسته ناحیه مورد مطالعه.....	۷
شکل ۳-۱- نمودار متوسط دمای و بارندگی سالانه برخی شهرهای استان گلستان.....	۹
شکل ۴-۱- نقشه رودخانه‌ها و گسل‌های موجود در محدوده مجموعه دگرگونی گرگان.....	۱۰
شکل ۵-۱- راه‌های دسترسی به منطقه.....	۱۴
شکل ۱-۳- تقسیم بندی ساختاری ایران.....	۳۳
تصویر ۱-۳- نمایی از مجموعه دگرگونی گرگان، سازند لار و کوهپایه‌های لسی.....	۴۱
تصویر ۲-۳- دگرشیبی بین آهک‌های کرتاسه فوقانی و شیست‌های گرگان.....	۴۲
تصویر ۳-۳- توده نفوذی درون شیست‌های گرگان در محل دره زیارت.....	۴۴
تصویر ۴-۳- تصاویر میکروسکوپی اسپلیت بازالت.....	۴۹
تصویر ۵-۳- تصاویر میکروسکوپی متاگابرو.....	۵۱
تصویر ۶-۳- تصویر میکروسکوپی متاریولیت.....	۵۲
تصویر ۷-۳- تصاویر میکروسکوپی استیلپنوملان شیست.....	۵۳
تصویر ۸-۳- تصاویر میکروسکوپی سربیسیت شیست.....	۵۴
تصویر ۹-۳- تصویر میکروسکوپی فیلیت.....	۵۵
تصویر ۱۰-۳- تصویر میکروسکوپی اسلیت.....	۵۵
شکل ۱-۴- نمودار طبقه بندی بیوشیمیایی فلزات سنگین.....	۶۰
شکل ۲-۴- رابطه میزان اندازه ذرات و توان جذب.....	۶۵
شکل ۳-۴- توزیع گونه‌های کادمیم بین pH ۴ و ۹ در محلول یک خاک آهکی تیپیک.....	۷۴
شکل ۴-۴- نمودار نمادین انحلال پذیری گونه‌ها و ترکیبات مس به عنوان تابعی از تغییرات pH.....	۸۲
شکل ۵-۴- توزیع و انحلال گونه‌های کروم به عنوان تابعی از pH.....	۸۴
شکل ۶-۴- تأثیر pH خاک بر فعالیت Fe^{+3}	۸۷
شکل ۷-۴- اثرات pH روی جذب کبالت توسط گرهک‌های منگنز.....	۹۰
شکل ۱-۵- چگونگی برداشت نمونه‌ها، رخنمون شیست‌ها و عمق نمونه‌های برداشت شده.....	۹۸
شکل ۲-۵- موقعیت نقاط نمونه برداری شده.....	۱۰۰
شکل ۱-۶- میانگین غنی‌شدگی فلزات سنگین در ناحیه مورد مطالعه.....	۱۱۹
شکل ۲-۶- دندروگرام سلسله مراتبی حاصل آنالیز خوشه‌ای فلزات.....	۱۲۲
شکل ۳-۶- نمودار سه بعدی PCA برای عناصر مورد مطالعه.....	۱۲۴
شکل ۴-۶- نقشه‌های توزیع مکانی امتیاز فاکتوری حاصل از تحلیل مؤلفه اصلی.....	۱۲۵
شکل ۵-۶- نقشه‌های توزیع غلظت عناصر مورد بررسی در ناحیه تحت مجموعه دگرگونی گرگان.....	۱۲۸
شکل ۶-۶- مقادیر میانگین شاخص زمین انباشتگی در ناحیه مورد مطالعه.....	۱۳۰
شکل ۷-۶- میانگین ضریب آلودگی فلزات مورد بررسی در ناحیه مورد مطالعه.....	۱۳۲
شکل ۸-۶- مقادیر درجه آلودگی اصلاح شده در نقاط نمونه برداری.....	۱۳۳

فهرست جداول

صفحه

۱۳	جدول ۱-۱- خانوار و جمعیت ساکن در شهرستان‌ها بر حسب ساکن و غیر ساکن.....
۴۸	جدول ۱-۳- علائم اختصاری مورد استفاده در اشکال.....
۶۳	جدول ۱-۴- روابط کلی میان pH و Eh و برخی عناصر.....
۶۶	جدول ۲-۴- تمرکز معمول برخی عناصر در انواع سنگ‌ها و میانگین تمرکز آنها در پوسته زمین و خاک.....
۶۷	جدول ۳-۴- عناصر کمیاب موجود در کانیهای رایج سنگ‌ها و پایداری آنها در برابر هوازدگی.....
۶۸	جدول ۴-۴- سری‌های میل ترکیبی فلزات سنگین به سازندگان خاک.....
۹۹	جدول ۱-۵- شماره، نوع، ویژگی‌ها و محل نمونه‌های گرفته شده از محدوده مجموعه دگرگونی گرگان.....
۱۰۱	جدول ۲-۵- طبقه بندی و توصیف خاک‌ها بر مبنای محدوده pH.....
۱۰۳	جدول ۳-۵- مقدار CEC انواع کلوئیدهای خاک.....
۱۰۴	جدول ۴-۵- ارتباط انواع بافت خاک‌ها با ظرفیت تبادل کاتیونی.....
۱۰۵	جدول ۵-۵- بررسی شدت غنی‌شدگی.....
۱۰۶	جدول ۶-۵- مقادیر شاخص زمین انباشتگی مورد استفاده در تعیین آلودگی خاک.....
۱۰۸	جدول ۷-۵- توصیف مقادیر ضریب آلودگی.....
۱۰۸	جدول ۸-۵- توصیف کیفیت محیط بر اساس مقادیر درجه آلودگی اصلاح شده.....
۱۱۱	جدول ۹-۵- نتایج آزمایشات انجام شده بر روی نمونه‌های خاک و سنگ.....
۱۱۴	جدول ۱-۶- مقادیر پارامترهای شیمیایی خاک.....
۱۱۶	جدول ۲-۶- ماتریکس همبستگی پارامترهای شیمیایی و فلزات سنگین مورد مطالعه.....
۱۲۰	جدول ۳-۶- ضریب غنی‌شدگی فلزات در نقاط نمونه برداری شده.....
۱۲۱	جدول ۴-۶- میانگین غلظت عناصر مورد بررسی در خاک و سنگهای منطقه با متوسط پوسته و خاک جهانی.....
۱۲۴	جدول ۵-۶- نتایج حاصل از تحلیل مؤلفه اصلی.....
	جدول ۶-۶- میانگین غلظت عناصر مورد نظر در ناحیه مورد مطالعه در مقایسه با مقادیر میانگین جهانی عناصر در خاک، استاندارد کلی و حد بیشینه مجاز فلزات در خاک‌های کانادا.....
۱۲۶	
۱۳۰	جدول ۷-۶- مقادیر شاخص زمین انباشتگی در ناحیه مورد مطالعه.....
۱۳۲	جدول ۸-۶- نتایج محاسبه ضریب و درجه آلودگی اصلاح شده نسبت به عناصر مورد بررسی در نقاط نمونه برداری

فصل اول

مقدمه

۱-۱- کلیات

نقش مواد والد مختلف در تمرکز طبیعی فلزات سنگین در خاک و آب، در مطالعات بسیاری مورد توجه قرار گرفته است. از آنجا که این فلزات دارای اثرات سوء زیست محیطی هستند، یکی از مباحث مورد بررسی در تحقیقات زیست محیطی می‌باشند. در این فصل به بیان مسئله، اهداف، لزوم و روش انجام تحقیق و همچنین خصوصیات عمومی منطقه مورد مطالعه می‌پردازیم.

۱-۲- بیان مسئله

مجموعه دگرگونی گرگان به عنوان یکی از واحدهای زمین‌شناسی مهم ایران، عمدتاً شامل سنگهای کم دگرگون شده‌ای نظیر اسلیت، فیلیت، کالک شیست، کلریت شیست، شیست سبز و میکاشیست می‌باشد. با توجه به ماهیت آذرین بازیک بخش مهمی از سنگ والد این مجموعه دگرگونی، عناصر کمیاب به خصوص فلزات سنگین در آن حضور دارند (مسافری و همکاران، ۱۳۸۶). علاوه بر این، بخش دیگری از سنگ والد این مجموعه از مواد ریزدانه‌ای تشکیل شده است که توانایی بالایی برای جذب فلزات سنگین دارند. نظر به تحرک متفاوت این عناصر در خلال فرآیندهای هوازدگی و تشکیل خاک، امکان حضور این فلزات سنگین در خاک‌های حاصل از این مجموعه و پتانسیل بالای آلاینده‌گی آنها وجود دارد. با توجه به فراهم بودن بسیاری از عوامل اقلیمی و زمین‌شناسی تشکیل خاک در منطقه، از جمله فراوانی نزولات جوی، رطوبت نسبی بالا، توسعه‌ی وسیع سیستم درزه، شکستگی و گسل‌ها در نتیجه‌ی تکتونیزه بودن منطقه، وضعیت توپوگرافی، پوشش گیاهی مناسب، رخنمون‌های فراوان سنگ بستر، و حساسیت بالای آنها به هوازدگی و غیره، خاک‌های منطقه از پتانسیل بالایی جهت داشتن آلاینده‌های فلزی طبیعی برخوردار هستند.

۱-۳- اهداف تحقیق

هدف کلی این تحقیق بررسی وجود یا عدم وجود آلودگی طبیعی خاک‌های منطقه به عناصر سنگین بوده و اهداف جزئی به شرح زیر می‌باشند:

- تعیین الگوهای توزیع و پراکندگی فلزات سنگین در منطقه.
- تعیین مناطق با آلودگی در حد زیان آور و اثرات زیست محیطی حاصل از آن.
- بررسی نقش منابع زمین زاد (مجموعه دگرگونی گرگان) در ایجاد آلودگی در منطقه.

۱-۴- لزوم انجام تحقیق

اصولاً الگوی توزیع غلظت عناصر در خاک، توسط سنگ‌شناسی و ماهیت ژئوشیمیایی سنگ بستر و عوامل درگیر در رخداد‌های کانه زایی تحت تأثیر قرار می‌گیرد. زمین شناسی منطقه، تعیین کننده اصلی خط مبنای ژئوشیمیایی خاک، برای برآورد آلودگی آن می‌باشد. تمرکز طبیعی فلزات سنگین در خاک عمدتاً به ترکیب مواد مادری و فرآیندهای درگیر در تشکیل خاک وابسته است (Acosta et al., 2009). تا کنون مطالعات متعددی درباره تأثیر زمین‌شناسی سطحی بر روی توزیع غلظت عناصر در رسوبات و خاک و همچنین درباره تعیین خط مبنای ژئوشیمیایی برای عناصر مختلف انجام گرفته است (Inacio et al., 2008, Jordan et al., 2007, Galan et al., 2008).

با روشن شدن وجود رابطه‌ی میان میزان فلزات سنگین موجود در سنگها و خاکها و نظر به رابطه‌ی ترکیب خاک با سلامتی انسان و محیط زیست، پتانسیل بالای مجموعه دگرگونی گرگان، شرایط ویژه منطقه از نظر جمعیتی و همچنین لزوم در اختیار داشتن منابع و اطلاعات مفید جهت برنامه ریزی آگاهانه و مدیریت صحیح خاک، انجام چنین تحقیقی ضروری است.

۱-۵- روش انجام تحقیق

جهت نیل به اهداف این تحقیق، در ابتدا مطالعات نظری وسیعی در ارتباط با ژئوشیمی فلزات سنگین

در خاک‌ها و اثرات سوء زیست محیطی آنها بر جانداران، پتانسیل سنگ‌های مختلف در آزاد سازی این فلزات، شرایط و نحوه‌ی تشکیل خاک، عوامل مؤثر بر جذب و انتقال فلزات مذکور در خاک‌ها و کاربرد روش‌های آماری چند متغیره در تخمین و سنجش میزان آلودگی با استفاده از منابع مختلف و به روز داخلی و خارجی صورت گرفت و پس از آن به مطالعه‌ی ساختار زمین شناسی ناحیه مورد مطالعه پرداخته شد. در مرحله‌ی بعد، نقاط نمونه برداری با توجه به امکان رؤیت رخنمون‌های سنگی مورد نظر، ویژگی‌های توپوگرافی، پوشش گیاهی و وجود راه‌های دسترسی، بر اساس نقشه‌های زمین‌شناسی موجود و نرم افزار Google earth مشخص گردید و از خاک‌های برجا (۱۷ نمونه) در اعماق مختلف (۲۰-۴۰ cm) و از سنگ‌های سالم (۱۸ نمونه) نمونه‌گیری به عمل آمد. پس از اندازه‌گیری پارامترهای pH, EC و CEC با در نظر گرفتن توزیع مناسب در منطقه و اثر پارامترهای فوق، تعداد ۱۵ نمونه (۹ نمونه خاک و ۶ نمونه سنگ) به منظور آنالیز به روش طیف - نور سنجی جذب اتمی (Atomic Absorption Spectrophotometry) به آزمایشگاه ژئوشیمی دانشگاه تربیت مدرس جهت اندازه‌گیری فلزات سنگین ارسال شد.

نمونه‌های خاک جهت اندازه‌گیری CEC به آزمایشگاه خاک شرکت زیباسازان شرق بینالود واقع در مشهد ارسال گردیدند. آزمایش‌های تعیین pH و EC نمونه‌های خاک در آزمایشگاه زمین‌شناسی زیست محیطی دانشگاه صنعتی شاهرود، و تهیه مقاطع نازک سنگی در کارگاه تهیه مقطع این دانشگاه انجام پذیرفت. نتایج بدست آمده از آنالیزها با دقت تجزیه و تحلیل شد و مقاطع نازک، مورد مطالعه پتروگرافی قرار گرفتند.

علاوه بر این از نتایج آنالیز ۵ نمونه خاک مربوط به طرح تهیه اطلس آلودگی خاک استان گلستان (حافظی و همکاران، ۱۳۸۹) نیز استفاده گردید. سپس ارتباط میان توزیع عناصر در سنگها و خاکهای منطقه و تمرکز این عناصر با پارامترهای مورد نظر خاک‌ها، تعیین و نمودارها و شکل‌های مورد نیاز جهت نمایش این توزیع، ترسیم گردیدند. در این مطالعه از نرم افزارهای Arc GIS.9.3، SPSS, 18 و Global Mapper, 8 استفاده گردیده است.

۱-۶- ویژگیهای جغرافیایی منطقه مورد مطالعه

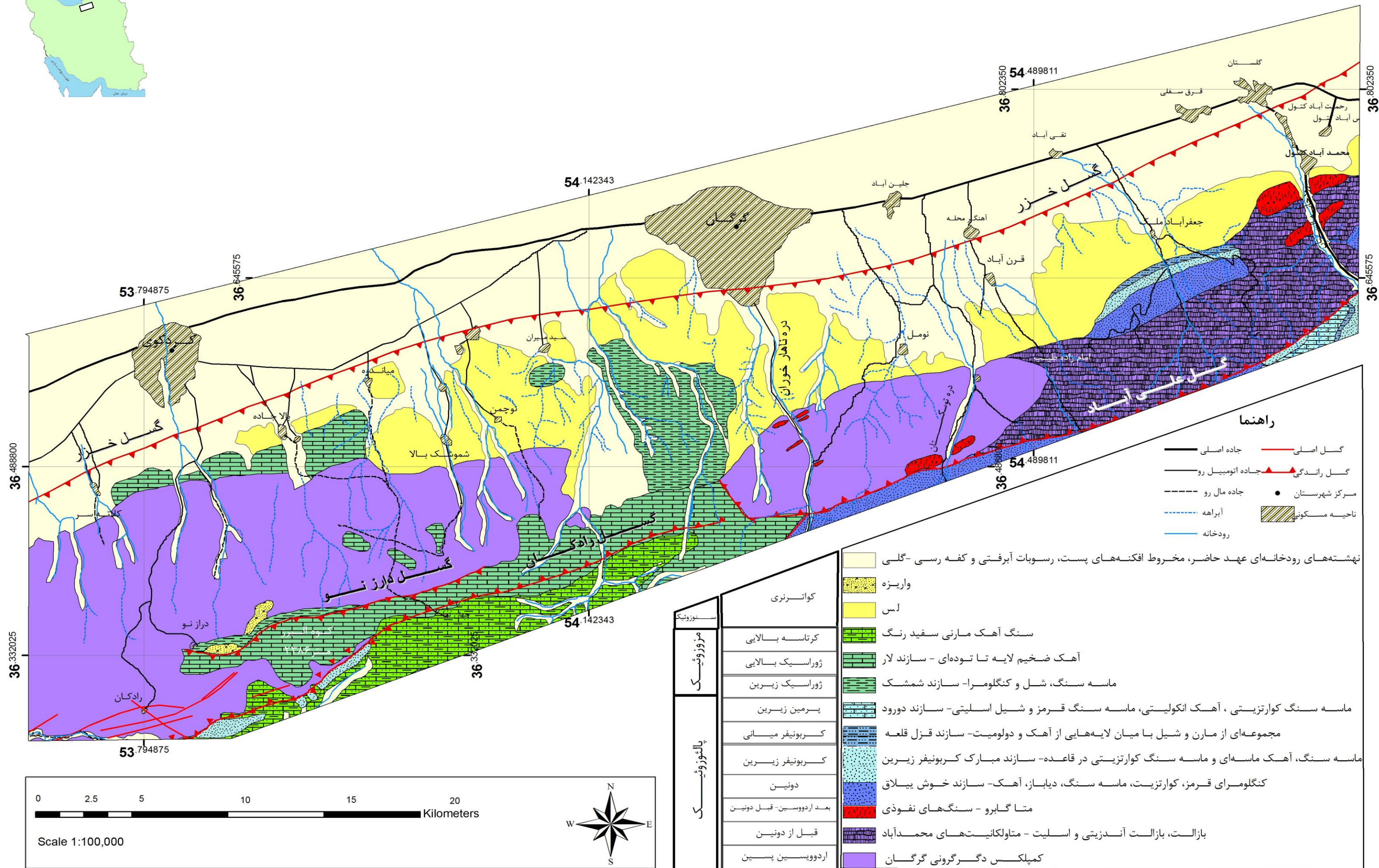
۱-۶-۱ موقعیت جغرافیایی ناحیه مورد مطالعه

مجموعه سنگهای دگرگونی (شیستهای) گرگان در نواری تقریباً خاوری-باختری به طول ۱۱۰ کیلومتر و پهنای ۱۰-۲ کیلومتر در طولهای جغرافیایی 38° تا 53° ، $57'$ تا 54° شرقی و عرضهای جغرافیایی $38'$ تا 36° ، $56'$ ، $50''$ شمالی واقع شده است. این نوار دگرگونی از علمدار محله (۸ کیلومتری شرق بهشهر) در غرب، تا زرین گل (۹ کیلومتری جنوب شرق علی آباد) در شرق، سنگهای رسوبی جنوب البرز را از رسوبات جلگه گرگان و فرورفتگی شرق دریای خزر جدا می نماید (رحیمی، ۱۳۸۱). این ناحیه جزئی از البرز خاوری محسوب شده و از خصوصیات کلی ساختاری البرز تبعیت می کند. با توجه به گستردگی این مجموعه، محدوده‌ی حدفاصل محمدآباد کتول (جنوب فاضل آباد) و سرکلته (جنوب غرب کردکوی) مورد بررسی قرار گرفت (شکل ۱-۱).

۱-۶-۲ توپوگرافی

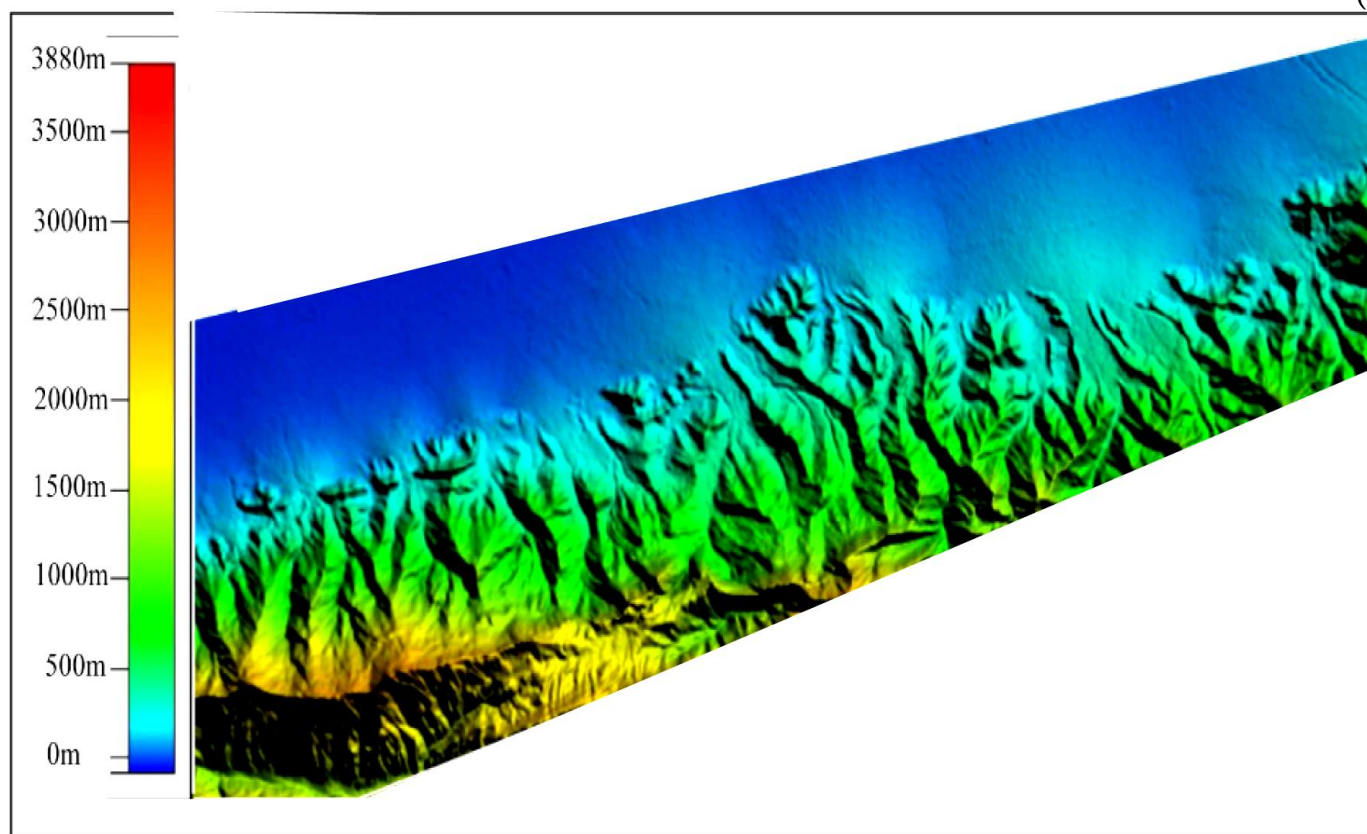
منطقه گرگان از نظر توپوگرافی به سه بخش زیر قابل تقسیم است (شکل ۱-۲، الف و ب) (شاهپسندزاده، ۱۳۷۱): ۱- جلگه گرگان: شامل خلیج کم عمق گرگان بوده که به وسیله شبه جزیره "میان کاله" از دریای مازندران جدا می شود. ۲- کوهپایه‌های لسی: رسوبات مخروط افکنه‌ای جنوب شرق و جنوب غرب گرگان به وسیله تپه‌هایی با پرتگاه‌های لغزش لسی قطع شده‌اند. این تپه‌ها ۵۰ تا ۱۰۰ متر ارتفاع داشته و به تدریج به رشته کوه‌های جنوبی خود متصل می شوند. ۳- کوه‌ها: خط الرأس رشته کوه‌های البرز در گرگان، حد طبیعی میان استانهای گلستان و سمنان است. مرتفع‌ترین قله رشته جبال البرز در منطقه مورد مطالعه، شامل قله‌های شاه کوه با ارتفاع ۳۷۵۰ متر و قله شاهوار با ارتفاع ۳۹۴۰ متر می باشند. نواحی اطراف بندر ترکمن با ارتفاعی حدود ۲۵- متر، پست‌ترین نقطه در این ناحیه هستند. قسمت اعظم ناحیه مورد مطالعه در بخش کوهستانی و به میزان کمتر در بخش کوهپایه‌ای قرار می گیرد.

نقشه زمین شناسی ناحیه مورد مطالعه

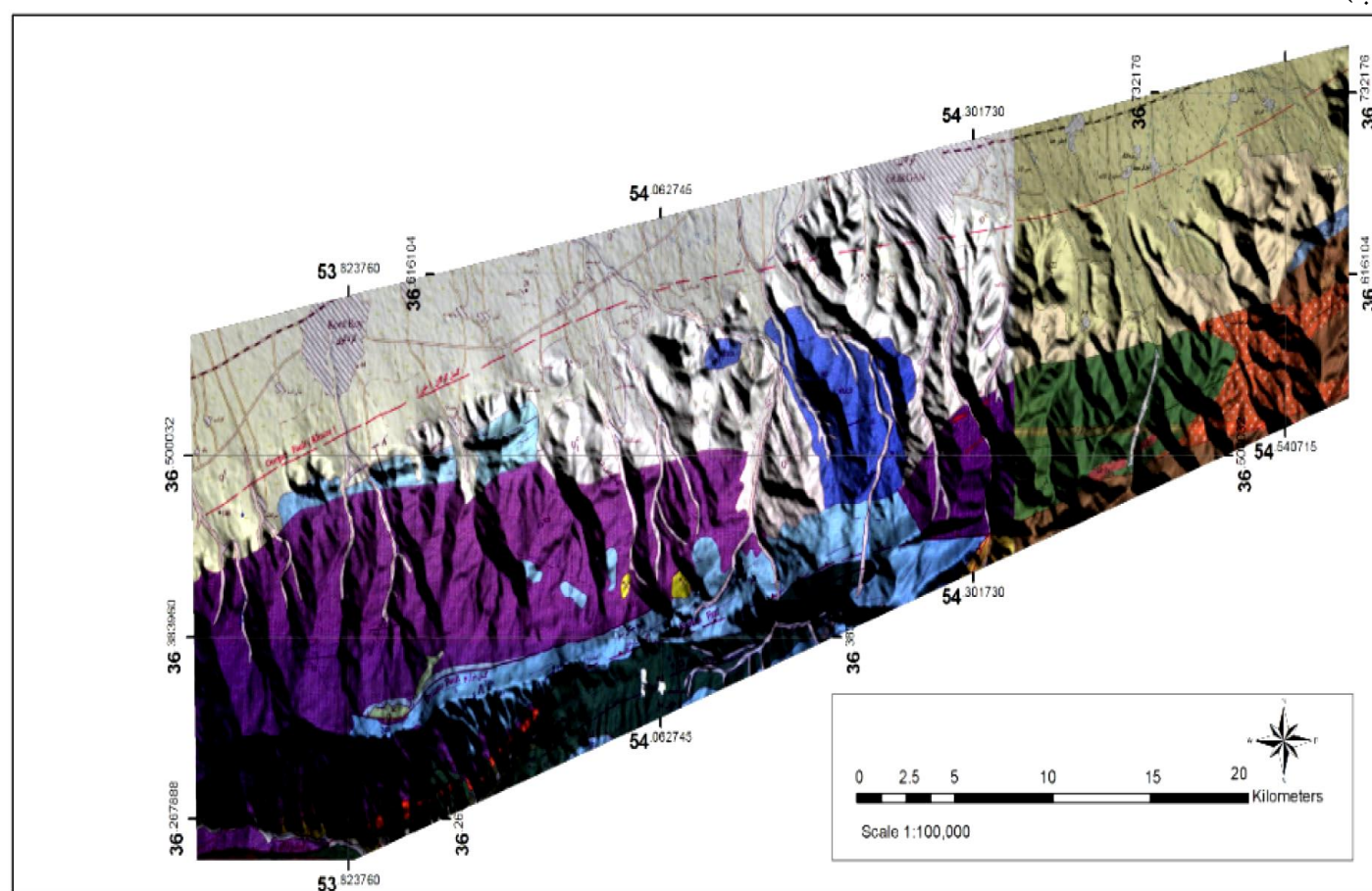


شکل ۱-۱: نقشه زمین‌شناسی ناحیه مورد مطالعه (براساس نقشه‌های ۱:۱۰۰۰۰۰ علی‌آباد، گرگان و کردکوی، نقشه ۱:۲۵۰۰۰۰ گرگان (تهیه شده توسط سازمان زمین‌شناسی) و نقشه ۱:۱۰۰۰۰۰ شیبست‌های گرگان (تهیه شده توسط شاه‌پسندزاده، ۱۹۹۳).

(الف)



(ب)



شکل ۱-۲: (الف) نقشه ارتفاعی و (ب)، نقشه برجسته ناحیه مورد مطالعه.

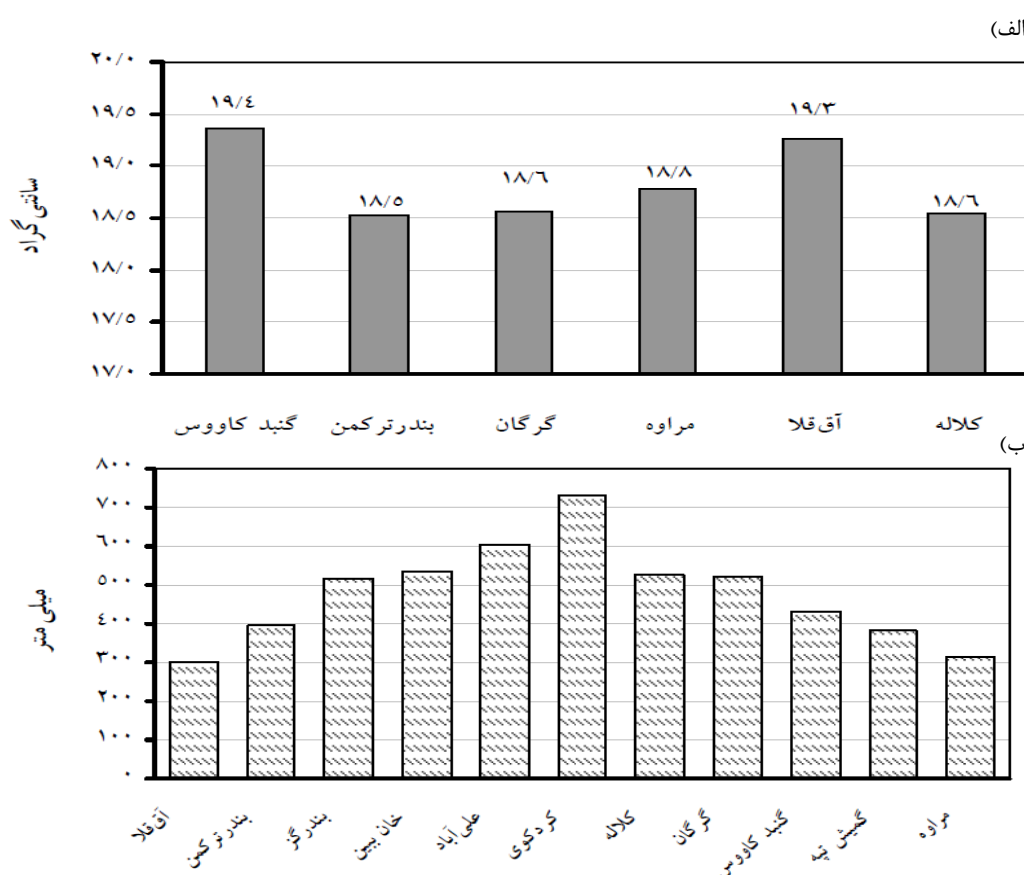
۱-۶-۳- پوشش گیاهی

رشته کوه‌های البرز مانند سدی از ورود رطوبت دریای مازندران به نواحی ایران مرکزی جلوگیری می‌کنند. توقف اجباری رطوبت در دامنه‌های شمالی البرز با تولید بارندگی‌های فراوان، سبب پوشیده شدن این نواحی از جنگل‌های انبوه و مراتع سرسبز و خرم شده است. این جنگل‌ها در استان گلستان از گلوگاه در غرب تا گلی‌داغ در شرق به طول ۲۶۰ کیلومتر امتداد دارند. گونه‌های با ارزشی چون: بلند مازو، راش، توسکا، افرا، آلوکک، بارانک، ملج، نم‌دار، شیردار، گردو و غیره، در این جنگل‌ها یافت می‌شوند. گونه بلند مازو درخت غالب جنگل‌های شرق استان بوده و گونه‌های با ارزشی چون سرخدار، سرونوش و زربین نیز در این جنگل‌ها دیده می‌شوند. تراکم درختان با کاهش میزان بارندگی، تبخیر و تعرق در نواحی پست، کمتر شده به طوری که در دشت‌های مجاور کوهپایه‌ها، اراضی کشاورزی گندم، جو، برنج، پنبه، توتون و دانه‌های روغنی گسترش یافته است. در بخش‌های شمالی استان، به علت کاهش نزولات جوی و خشکی نسبی هوا، پوشش جنگلی کمتر شده که در این نواحی درخت‌ها و درختچه‌های کاج، سرو، کچب، ارس، زمه و انواع بوته‌ها و گل‌سنگ‌ها دیده می‌شوند. در این مناطق معمولاً غلات، برنج، دانه‌های روغنی و سیب زمینی کشت می‌شوند.

۱-۶-۴- آب و هوا

بر اساس تقسیمات اقلیمی ایران، آب و هوای منطقه گرگان در بخش‌های شمالی به صورت معتدل‌خزری بسیار مرطوب تا معتدل خزری و در بخش‌های جنوبی به صورت مدیترانه‌ای با باران بهاره است. میانگین دما در زمستان‌ها ۸ درجه سانتی‌گراد و در تابستان‌ها به ۲۶ درجه سانتی‌گراد می‌رسد. میانگین بارندگی سالانه حدود ۵۳۴ میلی‌متر می‌باشد (شکل ۱-۳، الف و ب). نزولات جوی تا اواخر پائیز به شکل باران و تا شروع فصل بهار به شکل برف بوده، به طوری که به علت سنگینی این نوع بارش‌ها، راه‌های ارتباطی منطقه به ویژه در فصل زمستان و بهار به شدت لغزنده و خطرناک است. حداکثر بارش ماهانه در نواحی پست، در آذر ماه و در ارتفاعات، در فروردین ماه رخ می‌دهد. میانگین

رطوبت در فصول سرد ۷۸ درصد و در فصول گرم ۷۱ درصد است. بادهایی که از نواحی غربی می‌وزند گرم و باران‌زا بوده در صورتی که بادهایی که از نواحی شرق و شمال شرقی می‌وزند ضمن سردی هوا موجب ریزش برف می‌شوند (سالنامه آماری استان گلستان، ۱۳۸۵). با توجه به موارد فوق بهترین زمان جهت انجام عملیات صحرایی در بخش‌های شمالی استان نیمه دوم فصول بهار و پائیز و در بخش‌های جنوبی استان از نیمه دوم فصل بهار تا اواخر فصل پائیز می‌باشد.

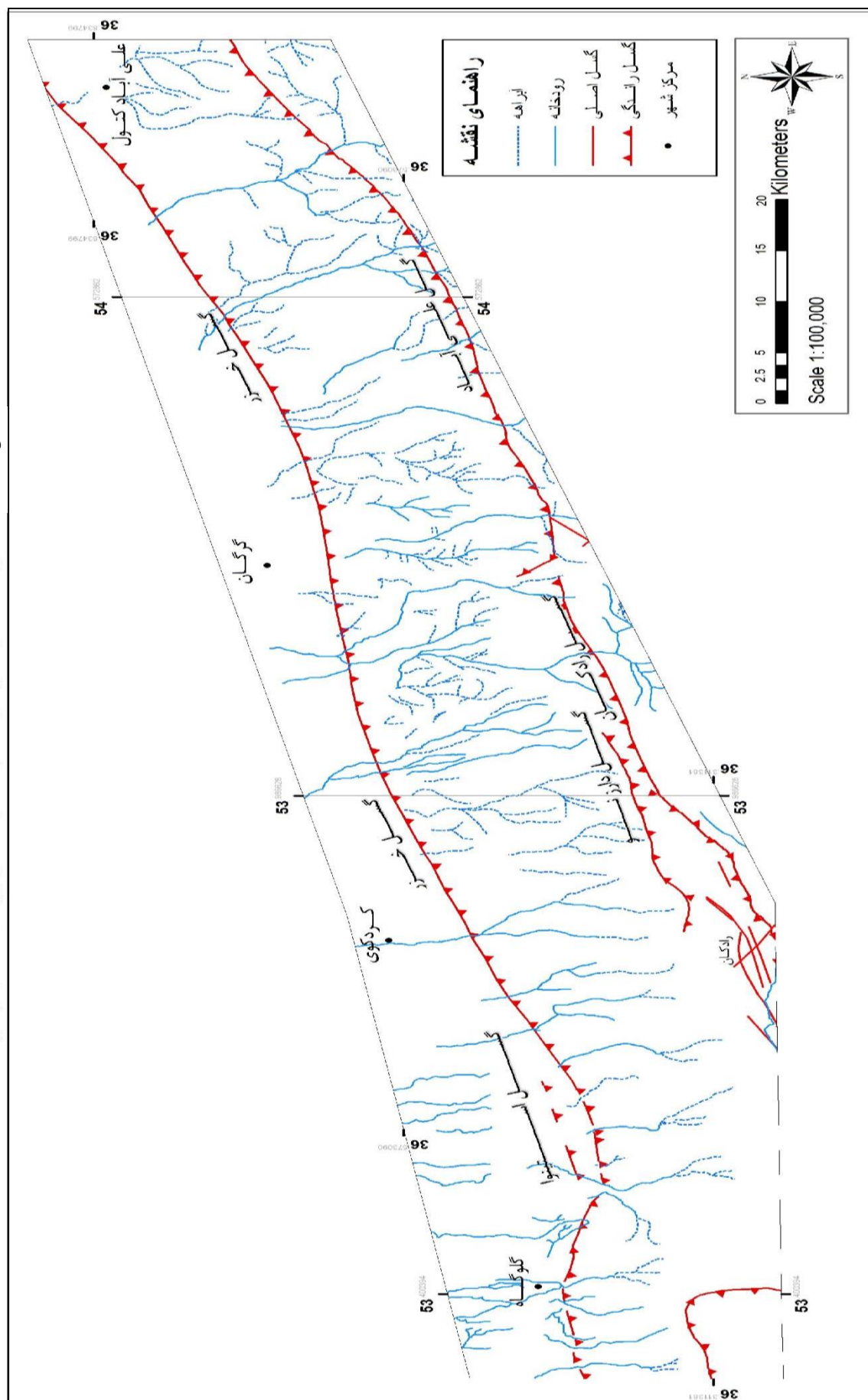


شکل ۱-۳: الف- متوسط دمای سالانه، ب) میزان بارندگی سالانه برخی شهرهای استان گلستان در سال ۱۳۸۵ (برگرفته از سالنامه آماری ۱۳۸۵ استان گلستان).

۱-۶-۵- رودخانه‌ها و منابع آبی

کل استان گلستان جزو حوضه آبریز دریای خزر بوده و به لحاظ وضعیت خاص اقلیمی دارای رودهای پرآب متعددی است. این رودخانه‌ها اکثراً به موازات یکدیگر جریان دارند (شکل ۱-۴). از مهمترین رودخانه‌های جاری در این استان می‌توان گرگانرود، قره‌سو، رودخانه نکا و گرمابدشت را نام برد.

شکل ۱-۴: نقشه رودخانه‌ها و گسل‌های محدوده مجموعه دگرگونی شیست‌های گرگان



۱-۷- منابع معدنی

در استان گلستان هم اکنون ۵۹ معدن مشغول به فعالیت می‌باشند. منابع معدنی استان عبارتند از: تیتانیوم، مس، آهن، بوکسیت، لاتریت، سرب، روی، گچ، تالک، آزبست و فلوریت.

۱-۸- صنعت

از واحدهای تولیدی - صادراتی استان می‌توان به موارد زیر اشاره نمود:

شرکت کامیاب کام، صنایع غذایی گلستان عصاره، شرکت زمزم گرگان، صنایع غذایی کامنوش، صنعت چوب شمال، صنایع غذایی عالیا گلستان، تعاونی توحید پوشان گلستان، آراین ماکارون، مهتاب موتور گرگان، کشت و صنعت خاور دشت، گل پودر گلستان، صنایع غذایی گلدشت و صنایع غذایی مهر و آبان.

۱-۹- کشاورزی

استان گلستان از شرایط آب و هوایی مناسبی برخوردار است و در کنار تولیدات کشاورزی دارای قابلیت‌های طبیعی متنوعی نظیر کوه، جنگل، دریا و صحرا می‌باشد. کل اراضی زیر کشت استان بیش از ۶۸۰ هزار هکتار بوده، که بالغ بر ۳۱۰ هزار هکتار از آن، اراضی کشت آبی می‌باشند. از جمله محصولات زراعی و باغی تولیدی این استان می‌توان به برنج، گوجه فرنگی، نخود فرنگی، لوبیا چیتی، بادام زمینی، سویا، برنج، توتون، هندوانه، گندم، جو، ذرت دانه‌ای، نخود، عدس، ماش، پنبه، خربزه، خیار، سیب زمینی و پیاز اشاره نمود.

۱-۱۰- پراکندگی جمعیت

گلستان نام جدید سرزمینی تاریخی است که در طول تاریخ و تا سده هفتم هجری به نام ایالت گرگان و از آن پس تا آغاز سده دهم به نام استرآباد و در نوشته‌های دوران اولیه اسلامی به نام (جرجان) و از

اسفند ۱۳۱۶ گرگان نامیده شده است. پیشینه تاریخی این سرزمین به ۷ هزار سال پیش و در غار کیارام واقع در روستای فرنگ (بخش گالیکش) به دوران پارینه سنگی بر می گردد. استان گلستان در دوران تمدن اسلامی دانشمندانی هم چون عبدالقاهر جرجانی و سید اسماعیل جرجانی و بزرگانی چون سید محمد باقر داماد استرآبادی (میرداماد)، میرفندرسکی و شاعر بزرگ پارسی فخر الدین اسعد گرگانی سراینده دیوان وزین ویس و رامین را در دامان خود پرورانده است.

آثار باستانی باقی مانده از ادوار مختلف نشانگر سابقه و پشتوانه تاریخی شهرنشینی در این استان می باشد به طوری که قدمت سکونت مردم در این منطقه را می توان به هزاره سوم و چهارم پیش از میلاد نسبت داد. در حال حاضر در این ناحیه اقوام مختلف با دین و زبان های مختلف زندگی می کنند. اقوامی چون فارس، کرد، ترکمن، لر، بلوچ، سیستانی، و قزاق های مهاجر از کشور قزاقستان مردمی هستند که در کنار هم جمعیت استان گلستان را تشکیل می دهند. این استان در مقایسه با دیگر نواحی کشور، از تراکم جمعیتی بالایی برخوردار است (۷۱-۱۰۰ نفر در کیلومتر مربع) که وجود شرایط مساعد طبیعی، هوا و خاک خوب برای کشاورزی باعث این تراکم جمعیتی بالا شده است.

ساکنین منطقه مورد مطالعه در بخش های شمالی بیشتر فارسی زبان هستند، ولی در بخش های جنوبی معمولاً به زبان محلی صحبت می کنند. بزرگترین شهرهای نزدیک به منطقه مورد مطالعه، علی آباد، فاضل آباد، گرگان و کردکوی بوده که شهرستان گرگان با بیش از ۴۰۱,۳۳۹ نفر جمعیت در بخش مرکزی آن قرار گرفته است. از جمله روستاهای منطقه می توان به توسکستان، زیارت، رادکان و ناهارخوران اشاره نمود. اهالی شهرها عمدتاً به خدمات عمومی، اجتماعی و شخصی پرداخته، در صورتی که شغل اصلی اهالی روستاها کشاورزی، دامداری، شکار و جنگل داری است (جدول ۱-۱).

۱۱-۱- راه های ارتباطی

جهت دسترسی به منطقه مورد مطالعه می توان از راه های فرعی رو به جنوب منشعب از جاده آسفalte اصلی بهشهر - کردکوی - گرگان - علی آباد استفاده نمود. به علاوه، راه دستیابی به بخش های جنوبی

ناحیه مورد مطالعه، جاده آسفalte تهران - دامغان - چایرلو و یا مسیر خاکی بیشه بنه-رادکان - مچن می باشد (شکل ۱-۵).

جدول ۱-۱: خانوار و جمعیت ساکن در شهرستان ها بر حسب ساکن و غیر ساکن: آبان ۱۳۸۵ (منبع: سالنامه آماری ۱۳۸۵ استان گلستان).

شهرستان	جمع		ساکن در نقاط شهری		ساکن در نقاط روستایی		غیر ساکن	
	خانوار	جمعیت	خانوار	جمعیت	خانوار	جمعیت	خانوار	جمعیت
کل استان	۳۸۰۲۴۴	۱۶۱۷۰۸۷	۱۹۶۶۰۷	۷۹۵۱۲۶	۱۸۳۱۲۳	۸۱۹۵۸۴	۵۱۴	۲۳۷۷
آزادشهر	۲۱۲۰۴	۸۹۴۷۷	۱۱۵۹۵	۴۸۳۱۶	۹۶۰۸	۴۱۱۶۰	۱	۱
آق قلا	۲۲۸۳۳	۱۰۹۹۰۳	۷۰۷۳	۳۳۴۹۰	۱۵۷۵۸	۷۶۴۰۱	۲	۱۲
بندر گز	۱۲۰۶۷	۴۶۲۲۶	۶۷۴۴	۲۵۵۶۶	۵۳۲۳	۲۰۶۶۰	۰	۰
بندر ترکمن	۲۵۳۳۷	۱۲۳۱۸۱	۱۵۷۷۵	۷۴۸۸۱	۹۵۶۲	۴۸۳۰۰	۰	۰
رامیان	۱۹۵۹۴	۸۲۳۵۲	۷۳۸۴	۳۰۳۴۳	۱۲۲۱۰	۵۲۰۰۹	۰	۰
علی آباد	۲۹۹۶۳	۱۲۵۰۷۹	۱۴۸۴۳	۵۹۸۸۲	۱۵۱۲۰	۶۵۱۹۷	۰	۰
کردکوی	۱۷۶۲۵	۶۷۸۲۳	۷۶۱۵	۲۹۳۵۲	۱۰۰۱۰	۳۸۴۷۱	۰	۰
کلاله	۳۱۶۳۱	۱۵۳۲۶۱	۷۶۰۹	۳۴۷۷۲	۲۳۹۱۲	۱۱۷۸۶۷	۱۱۰	۶۲۲
گرگان	۱۰۵۲۰۹	۴۰۱۳۹۹	۷۵۵۶۷	۲۸۹۴۹	۲۹۶۳۵	۱۲۰۴۴۳	۷	۷
گنبدکاووس	۶۳۹۵۵	۲۸۹۶۴۷	۳۱۰۸۱	۱۳۱۱۰۸	۳۲۴۸۰	۱۵۶۸۰۴	۳۹۴	۱۷۳۵
مینودشت	۳۰۸۲۶	۱۲۸۷۳۹	۱۱۳۲۱	۴۶۴۶۷	۱۹۵۰۵	۸۲۲۷۲	۰	۰

۱۲-۱- ساختار پایان نامه

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

- فصل اول: مقدمه

- فصل دوم: مروری بر مطالعات پیشین

- فصل سوم: زمین شناسی و سنگ شناسی

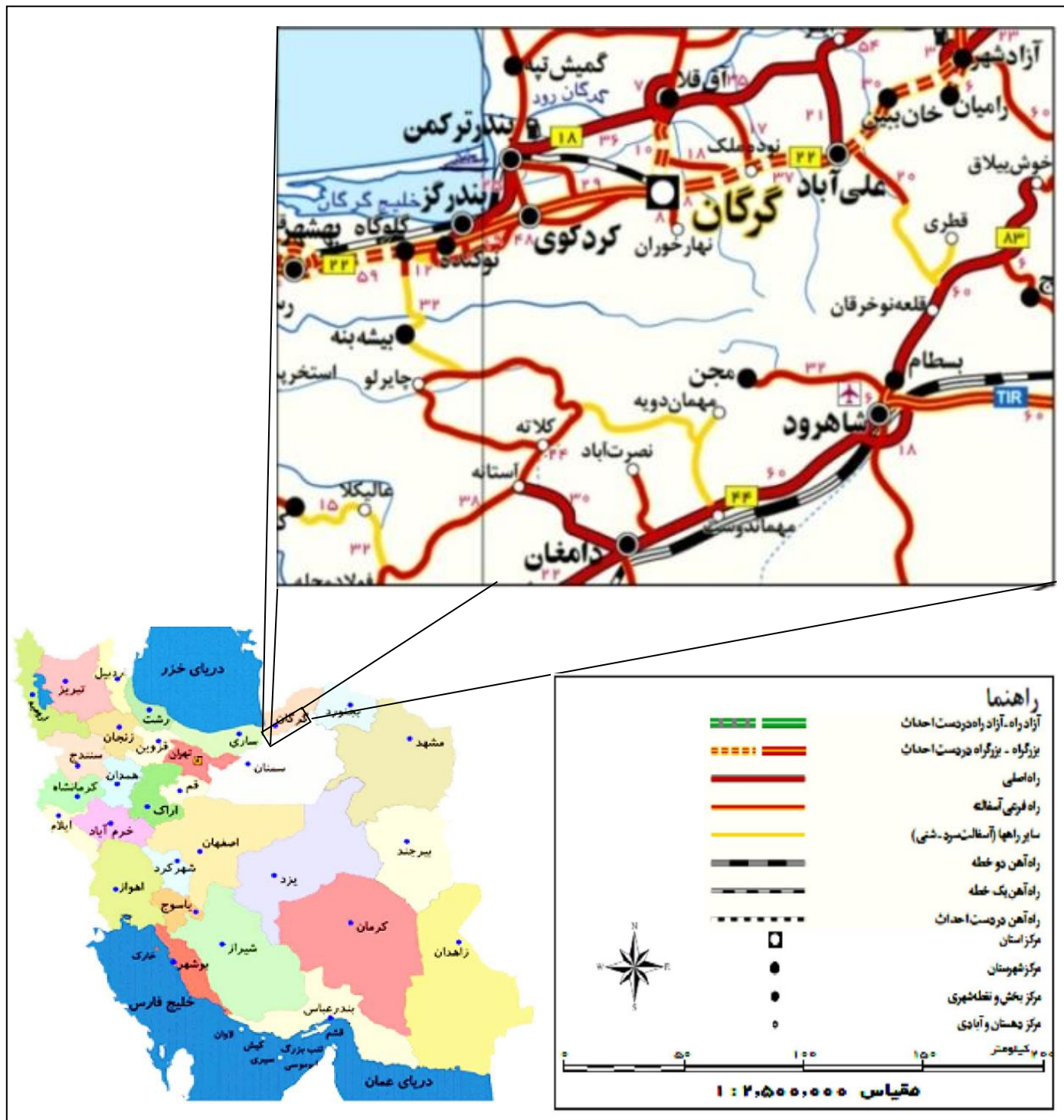
- فصل چهارم: ژئوشیمی و آلودگی آلاینده های فلزی سنگین در خاک ها

- فصل پنجم: نمونه گیری و آزمایش ها

- فصل ششم: تحلیل نحوه توزیع و گسترش آلودگی طبیعی فلزات سنگین در خاک های سطحی

محدوده مطالعاتی

- فصل هفتم: جمع بندی، نتیجه گیری و پیشنهادها
در انتها نیز منابع و مراجع مورد استفاده آورده شده است.



شکل ۱-۵: راههای دسترسی به منطقه (www.gitashenasi.ir).

فصل دوم

مروری بر

مطالعات پیشین

۲-۱- کلیات

مبحث پیش رو تحت عنوان مروری بر مطالعات گذشته در دو بخش ارائه می‌شود، در بخش نخست مروری بر مطالعات و تحقیقات انجام گرفته در ناحیه مورد مطالعه خواهیم داشت و در ادامه به تحقیقاتی با موضوعات و شرایط مشابه با این تحقیق اشاره خواهد شد.

۲-۲- مروری بر مطالعات انجام گرفته در ناحیه مورد مطالعه

مجموعه دگرگونی گرگان به سبب وضعیت سنگ‌شناسی و موقعیت زمین‌شناسی خاص خود از دیرباز توجه زمین‌شناسان را به خود جلب کرده است. در بحث پیش رو به مطالعات و فعالیت‌های انجام گرفته بر روی این مجموعه بدون اظهار نظر در محتوای نظریات ارائه شده پرداخته خواهد شد. تیتز (Tietze, 1877) اولین زمین‌شناسی است که در نوشتار خود به وجود مجموعه دگرگونی گرگان اشاره کرده است. به دنبال وی زمین‌شناسان دیگری نظیر اشتال (Stahl, 1911)، تامپسون و هولکیس (Thompson & Holchkiss, 1938) با مطالعات بسیار مقدماتی در منطقه گرگان و گنبد کاووس و ترسیم نقشه‌های مقدماتی در مقیاس ۱:۲۵۰۰۰۰، موقعیت زمین‌شناسی این مجموعه را مشخص کردند.

گانسر (Gansser, 1951a) با مطالعه منطقه گرگان برای اولین بار نام شیست‌های گرگان را بر این مجموعه نهاد و آن را مجموعه‌ای از آمفیبولیت، گنایس‌های هورنبلاند دار، کلریت شیست و متا دیاباز همراه با رگه‌های فراوان کوارتز معرفی کرد. وی با تهیه نقشه‌های توپوگرافی و داده‌های موجود در نقشه ابتدائی تامپسون و هولیکس (Thompson & Holchkiss, 1938)، نقشه زمین‌شناسی منطقه گرگان را با مقیاس ۱:۱۰۰۰۰۰ تهیه نمود. گانسر (Gansser, 1951b) در گزارش بعدی خود، مجموعه دگرگونی گرگان را یک مجموعه افیولیتی دگرگون شده با رخساره شیست سبز دانسته که در بخش شرقی به صورت دگر شیب در زیر توالی قرمز رنگ قاعده‌ای رسوبات دونین جای گرفته و سن قبل از دونین را برای مجموعه دگرگونی گرگان تعیین نمود.

اشتوکلین (Stocklin, 1955) با مطالعه بخش غربی این مجموعه (در نزدیکی روستای رمدان)، آن را متشکل از توالی ضخیمی از شیست، فیلیت و کلریت شیست توصیف کرد که بدون ناپیوستگی مستقیماً در زیر طبقات آهکی مزوزوئیک قرار می‌گیرد. از این رو وی سن شیست‌های گرگان را قبل از ژوراسیک در نظر گرفت.

هوبر (Hubber, 1957) با مطالعه این مجموعه، توصیفی از سنگ شناسی آن ارائه نمود. بنا به نظر وی شیست‌های گرگان در بخش زیرین خود از سریسیت - کلریت شیست و شیست‌های سبز (توف‌های دگرگون شده) و در بخش بالایی از اسلیت‌های خاکستری رنگ واجد کانی‌های پیریت و فنوبلاست‌های کلریت با منشأ رسوبی تشکیل شده‌اند. ایشان وجود یک دگرشیبی میان مجموعه دگرگونی گرگان و طبقات کنگلومرای ژوراسیک زیرین (قاعده سازند شمشک) را در ۶ کیلومتری جنوب شرق گلوگاه و همچنین یک دگرشیبی میان طبقات کوارتزیتی تتاکولیتس دار در بالا و سنگهای دگرگونی گرگان در زیر را گزارش نمود.

هوبر (Hubber, 1957) سنگهای گابرویی و دیابازی مجموعه دگرگونی گرگان (دره ناهارخوران) را یک مجموعه افیولیتی در نظر گرفت. در ضمن به پوشیده شدن این مجموعه با یک ناپیوستگی زاویه دار توسط سنگ ماسه‌های ژوراسیک زیرین در ۶ کیلومتری جنوب شرق گلوگاه اشاره کرد، که قطعات حاصل از فرسایش شیست‌های گرگان، در کنگلومرای قاعده توالی ژوراسیک زیرین مشاهده می‌شود. بربریان و همکاران (Berberian et al, 1973)، دگرگونی این مجموعه را در حد رخساره شیست سبز و از نوع بارووین (Barrovian) دانسته و سنگهایی که هوبر به مجموعه افیولیتی نسبت داده بود را توده‌های آذرین حدواسط و بازیک (دیاباز، گابرو و دیوریت) می‌دانند که قبل از دگرگونی در سنگهای این مجموعه نفوذ کرده و به همراه آنها تحت تأثیر دگرگونی قرار گرفته‌اند. بنابر نظر ایشان شیست‌های گرگان عمدتاً شامل: فیلیت، شیست همراه یا بدون مقادیر جزئی مرمر هستند. این سنگهای دگرگونی درجه پائین، از سریسیت - کلریت شیست‌های نشأت گرفته از دگرگونی دیابازها، گدازه‌های آندزیتی پورفیری (دره توسکستان) در بخش‌های قاعده‌ای، و اسلیت‌های خاکستری رنگ

پیریت دار (دره گلوگاه) به همراه کوارتزیت و سربیسیت - کوارتزیت‌های تنناکولیتس دار (دره‌های جعفرآباد، گلوگاه و توسکستان) در بخش‌های فوقانی آنها تشکیل شده‌اند. سنگهای مذکور از دگرگونی سنگهای رسوبی شامل شیل، سیلتستون، سنگ ماسه‌های کوارتز آرنایتی، سنگ آهک و سنگ آهکهای دولومیتی، توفهای بازی و سنگهای درونی حدواسط حاصل شده‌اند. به طور کلی طبق نظر ایشان، پاراژنز کانی شناسی سنگهای دگرگونی گرگان بیانگر دگرگونی نوع باروین در حد رخساره شیست سبز است. این گروه محققین، به وجود قطعاتی از مجموعه دگرگونی گرگان در کنگلومرای قاعده سازند شمشک اشاره کرده و سن این مجموعه را قبل از رتین تعیین نموده‌اند (دره‌های ناهار خوران، تیرتاش و گلوگاه).

ژنی (Jenny, 1977) با مطالعه سنگهای دگرگونی گرگان، آنها را مجموعه‌ای از سنگهای دگرگونی با رخساره شیست سبز و زیر رخساره کوارتز - آلبیت - مسکوویت - کلریت شیست، که در درجه حرارتی حدود ۲۵۰ درجه سانتی‌گراد تشکیل شده‌اند، می‌داند. وی بیان می‌دارد که این مجموعه در بخش شرقی خود در زیر یک توالی از سنگهای ایگنیمبریت، کوارتزیت و شیست قرار گرفته است. همچنین با استفاده از روش پتاسیم - آرگون برای سه نمونه از متا دیابازهای این مجموعه، سن ۲۳۲، 398 ± 214 و ۱۷۵ میلیون سال پیش، و سن سنگهای دگرگونی دره توسکستان (سربیسیت - کلریت - شیست‌ها) را 1278 ± 300 و 985 ± 100 میلیون سال پیش تعیین کرد. ضمناً با آنالیز چند نمونه از دیابازهای موجود در این مجموعه سری ژئوشیمی آنها را آلکالن تولییتی دانسته است. ژنی (Jenny, 1977b) با تأکید بر مطالعات قبلی خود، سن شیست‌های گرگان را پرکامبرین در نظر گرفته است. صالحی‌راد (Salehi rad, 1979) بر اساس خصوصیات چینه نگاری و ساختمانی، منطقه گرگان را به چهار زون با مرزهای گسلی تقسیم نموده است. این زون‌ها به ترتیب از جنوب به شمال شامل: شاه کوه، چمن ساور، شیست‌های گرگان و فرونشست خزر (دشت گرگان) هستند. وی شیست‌های گرگان را در دو مقطع چینه نگاری (توسکستان و درازنو) مورد بررسی قرار داده است و توده‌های گابرو - دیوریتی موازای سطوح شیستوزیته سنگهای دگرگونی گرگان و گابرو - سینیتی ناشی از

تفریق آنها را در این مجموعه (به ترتیب در ۸۰۰ متری جنوب دره ناهار خوران و ۵ و ۲ کیلومتری روستای توسکستان) گزارش کرده است. وی این توده‌ها را معادل گرانیت دوران دانسته و با این بیان که گرانیت دوران در ناحیه زنجان در سنگهای سازند کهر نفوذ کرده است، سعی داشته تا مجموعه دگرگونی گرگان را معادل سارند کهر در البرز معرفی نماید و معتقد است که شیست‌های گرگان یک مرحله دگرگونی در حد رخساره شیست سبز را تحمل کرده‌اند.

دلالوی و همکاران (Delaloye, 1981) دگرگونی‌های گرگان را مجموعه‌ای متشکل از کلریت - سربست شیست به همراه گدازه‌های مافیک و دیابازهای دگرگون شده‌ای می‌دانند که در خود میان لایه‌هایی از کوارتزیت، مرم‌های دولومیتی و فیلیت را به نمایش می‌گذارند. ایشان به دلیل وجود سنگهای کربناتی دگرگون شده، سن آرکن را برای این مجموعه در نظر گرفتند.

هوشمندزاده و همکاران (۱۳۶۷) با مطالعه سنگ‌شناسی شیست‌های گرگان و بررسی درجه دگرگونی آنها (پاراژنز کانی‌شناسی دگرگونی) و سازندهای محمدآباد، لالون، شیرگشت و بازالت‌های سیلورین زیرین (سازند سلطان میدان)، نتیجه گرفتند که این واحدهای سنگی با ضخامتی بیشتر از ۲۰۰۰ متر احتمالاً در یک حوضه رسوبی در حال فرونشست و تحت رژیم آواری - آتشفشانی شکل گرفته‌اند. از نظر ایشان بین سازند محمدآباد و شیست‌های زیر آن به لحاظ سنگ‌شناسی تفاوتی وجود ندارد و با استناد به کندونت‌های به دست آمده از میان شیست‌های گرگان و تتناکولیت‌های سنگهای آهکی نادگرگونه آن، بیان می‌دارند که تمامی این مجموعه در زمان پالئوزوئیک تشکیل گردیده است. ضمناً ایشان با توجه به پراکندگی و مغایرت سنین تعیین شده به روش پتاسیم - آرگون جهت شیست‌های گرگان و بازالت‌های سیلورین پیشین، نتیجه گیری نمودند که استفاده از سنین پرتوسنجی جهت پذیرفتن سن پراکامبرین برای شیست‌های گرگان، نامناسب است.

قاسمی (۱۳۶۹) با مطالعه بخشی از سنگهای دگرگونی گرگان در منطقه چهار ده، این سنگها را متشکل از فیلیت، سربست شیست، متا ولکانیک، کوارتزیت و مرم می‌داند که در خود میان لایه‌هایی از آندزیت و بازالت‌های دگرگون شده را جای داده است. وی سن این مجموعه را با توجه به وضعیت

ساختاری، قبل از رتین - لیاس در نظر گرفته و به حضور توده‌های گابرو و گابرو دیوریتی به فرم لایه ای در داخل شیست‌ها، در برخی نقاط نظیر روستای کنداب اشاره کرده است.

کنگی (۱۳۷۱)، بخشی از سنگهای دگرگونی گرگان را در حاشیه رودخانه نکا مورد بررسی قرار داده است. وی جهت راندگی واحدهای کرتاسه فوقانی و سازند لار را بر روی سنگهای دگرگونی گرگان از جنوب به سمت شمال در نظر گرفته و بر اساس چین‌ها و گسل‌های رانده‌ای که در جبهه ورقه‌های ساختاری آهک‌های مارنی و مارن‌های کرتاسه فوقانی دیده می‌شوند (به دلیل شکل پذیری و عدم مقاومت واحدهای سنگی کرتاسه فوقانی، ناپایداری سنگهای فوق در اثر فرسایش ناشی از رودخانه نکا و آب و هوای مرطوب منطقه مورد مطالعه)، جهت حرکت آنها را از شمال به جنوب و تحت تأثیر نیروی ثقل (پدیده زمین لغزش) تصور نموده است.

شاه‌پسندزاده (۱۳۷۱) به بررسی سنگ‌شناسی، وضعیت ساختمانی، محیط رسوبی و جایگاه تکتونیکی این مجموعه پرداخته است. وی مجموعه سنگهای دگرگونی را مرتبط با فعالیت یک قوس ماگمایی حاشیه قاره دانسته که در یک حوضه جلو قوسی از نوع باقیمانده و یا فزاینده تشکیل شده‌اند و در اثر تصادم ریز قاره ایران مرکزی و صفحه توران در تریاس فوقانی - ژوراسیک زیرین (کوهزایی تصادمی سمیرین) و قبل از آن، تغییرات ساختاری به فرم دو نسل چین خوردگی هم محور (با الگوی تداخلی همگرا - واگرا که در بیشتر قسمت‌ها راندگی گسلی با جهت شمال به جنوب داشته‌اند) و سه نسل راندگی (با هندسه‌ای از نوع دپلکس‌های انباشته طاق‌دیس نما) را متحمل شده‌اند. همچنین ایشان بر اساس خصوصیات سنگ‌شناسی، محیط رسوبی و موقعیت چینه نگاری، مجموعه سنگهای دگرگونی گرگان را به دو بخش زیر تفکیک نموده:

- متاولکانیک‌های محمدآباد؛ که در دره‌های علی‌آباد، الازمن، محمدآباد، جعفرآباد و قرن‌آباد رخنمون داشته و عمدتاً از متا بازالت، متا آندزیتیک بازالت و فیلیت‌ها یا اسلیت‌های توفی تشکیل شده‌اند که از نظر خصوصیات چینه شناسی و موقعیت چینه نگاری، معادل سازند سلطان میدان بوده و با یک

ناپیوستگی فرسایشی بوسیله سازند پادها پوشیده می‌شوند. این سنگها قبل از دونین فوقانی و تحت تأثیر متاسوماتیسم آب دریا، دگرگونی ضعیفی در حد پائین رخساره شیست سبز را تحمل کرده‌اند.

- سنگهای دگرگونی گرگان: در دره‌های توسکستان، نهارخوران، استینوا، گلوگاه و تیرتاش رخنمون دارند و به طور عمده از گدازه‌های بالشی متا بازالتی، متا بازالت، متا آندزیت، متا گابرو، برش متا ولکانیکی، ماسه سنگهای دگرگون شده، متا اپی کلاستیک، کنگلومرا و فیلیت‌های سیاه رنگ تشکیل شده که دگرگونی آنها یک مرحله و در حد زیرین رخساره شیست سبز بوده و احتمالاً قبل از رتین - لیاس انجام یافته است. این سنگها با یک ناپیوستگی توسط توالی سنگی معادل سازند شمشک پوشیده می‌شوند. وی بر اساس مطالعات پالینولوژی سن دونین فوقانی - کربونیفر زیرین را برای سنگهای دگرگونی گرگان تعیین نموده است. همچنین وی رسوبات اولیه سنگهای رسوبی دگرگون شده این مجموعه را به صورت توریدایت‌های ولکانی کلاستیک و کنتوریت‌ها (متعلق به رخساره‌های توریدایتی A تا F) معرفی کرده و محیط منشأ آنها را قوس ماگمایی می‌داند.

علوی (Alavi, 1996) این مجموعه را بخشی از توالی چین‌های پالئوزوئیک البرز می‌داند که در حین تصادم سمیرین تحت تأثیر تغییرات ساختاری و دگرگونی قرار گرفته است. وی جنس شیست‌های گرگان را متاولکانیک و متاکربنات دانسته و سن پالئوزوئیک تا تریاس را برای آن در نظر می‌گیرد.

از نظر رحیمی (۱۳۸۱) مجموعه دگرگونی گرگان در شکل اولیه خود، مجموعه‌ای از سنگهای آتشفشانی هیدروکلاستیک، پیروکلاستیک و اپی کلاستیک بوده که طی تکوین و تکامل مخروط‌های آتشفشانی در یک جزیره قوسی و در نتیجه فعالیت آنها بر روی پوسته اقیانوسی و در حوضه‌های بین کوهستانی زیر آب، ته نشین شده است. این جزیره قوسی در نتیجه فرورانش پوسته اقیانوسی پالئوتتیس به زیر بخشی از خود (که در حال حاضر پوسته خزر جنوبی را تشکیل می‌دهد) تشکیل شده است. در جریان تصادم جزیره قوسی با حاشیه شمالی ایران در تریاس پسین و قبل از آن، مجموعه دگرگونی گرگان دو مرحله تغییرات ساختاری انقباضی را تحمل کرده، و در طی این تغییرات ساختاری تا رخساره شیست سبز دگرگون شده است. ساختمان‌های حاصل از هر دو مرحله تغییرات

ساختاری (چین‌ها و گسل‌های رورانده) هم محور می‌باشند (روند شرق، شمال شرق - غرب، جنوب غرب دارند).

ولایتی (۱۳۸۱) موضوع رساله‌ی دکتری خود را به مطالعه پالینولوژی شسیت‌های گرگان اختصاص داد و به همین منظور اقدام به برداشت و آماده سازی ۲۵۰ نمونه در هفت پیمایش زمین‌شناسی نمود. وی با ارائه اولین گزارش گرده‌های قارچی در ایران و از شسیت‌های گرگان، حاکم بودن شرایط قاره‌ای، و گرم و مرطوب بودن محیط رسوبی را برای رسوبات دگرگونی شسیت‌های گرگان پیشنهاد نمود و با رد سنین مختلف نسبت داده شده به این مجموعه، سن ترشیاری (میوسن) را برای پرتولیت شسیت‌های گرگان در نظر می‌گیرد.

در سال‌های اخیر قویدل سیوکی (Ghavidel- Syooki, 2008) بار دیگر شسیت‌های گرگان را مورد بررسی قرار داده است. وی با مطالعه پالینولوژیکی تعداد ۱۶۳ نمونه از توالی رسوبی دگرگون شده شسیت‌های گرگان، و تعداد سه نمونه از آهک‌های نادگرگونه روی آنها در ناحیه رادکان (جنوب کردکوی)، مشاهده نمود که در اغلب نمونه‌ها آکریتارکها (Acritarchs)، کیتینوزواها (Chitinozoans)، اسکوله‌کودونت‌ها (Scolecodonts) و برخی بقایای گراپتولیت (Graptolite) فراوان بوده و به خوبی محفوظ مانده‌اند. ایشان بر اساس حضور گونه‌هایی از آکریتارکها و کیتینوزواها که به خوبی شناسایی شده‌اند، سن اردوویسین پسین (کاتین- هیرنانتین) را برای رسوبات دگرگون شده (قبل از دگرگون شدن آنها)، و با توجه به حضور فرامینیفرها در نمونه‌های مطالعه شده‌ی آهک‌های نادگرگون فسیل دار، سن کرتاسه فوقانی را برای آهک‌های مذکور پیشنهاد نمود. بر اساس نظر ایشان، شسیت‌های گرگان با رسوبات نادگرگونه سازند قلی (Ghelli Formation) همزمان بوده و به وضوح از بازالت‌های سازند سلطان میدان قدیمی‌تر می‌باشند. همچنین وی خاطر نشان می‌کند که نتایج حاصل از مطالعات پالینولوژیکی حاکی از این است که سلسله جبال شمال شرقی البرز، طی اردوویسین پسین بخشی از حوضه گندوانا بوده، و یک محیط کم عمق دریایی با شرایط آب و هوایی سرد عرض‌های بالا را برای شسیت‌های گرگان در این ناحیه از البرز پیشنهاد می‌کند. رسوبات محیط کم عمق دریایی به همراه

جریان‌های بازالتی شیست‌های گرگان نشانگر تأثیر پذیری حاشیه شمالی گندوانا، از رویدادهای ولکانیکی مرتبط با ریف‌ت اردوئیسین پسین (Late Ordovician rift)، حاصل از فرآیندهای باز شدگی پالئوتتیس، می‌باشند. پر واضح است که این مجموعه حاشیه ریف‌تی، در جریان بسته شدن پالئوتتیس و در اثر تصادم با لورازیا، طی تریاس پیشین (راتین^۱)، دگرگون شده است. ایشان بر اساس مطالعات پتروگرافی، توالی سنگ‌های دگرگونی ناحیه مورد مطالعه را به صورت دو واحد شیستی تحتانی^۲ و واحد متاولکانیک‌ها و متاسدیمنت‌های فوقانی^۳ تقسیم بندی و تشریح نمودند و برای شیست‌های گرگان یک دگرگونی در حد رخساره شیست سبز با بیشینه دمای کمتر از ۲۵۰ درجه سانتی‌گراد را برآورد می‌نمایند. لازم به ذکر است که هم اکنون نظریات ایشان در مبحث سن این مجموعه در مجامع علمی مورد قبول واقع شده است.

زانچی و همکاران (Zanchi et al. 2009) در مطالعه خود تحت عنوان کوهزایی ائو سمیرین در شمال ایران، به بررسی ساختارهای حاصل از این کوهزایی در البرز (در اطراف شهر گرگان و در امتداد دره نکا) پرداخته‌اند. ایشان شیست‌های گرگان را از نظر پالینولوژیکی، ساختاری و پتروگرافی مورد مطالعه قرار داده و بیان می‌دارند که شیست‌های گرگان عمدتاً از اسلیت، فیلیت به انضمام یک توالی ضخیم ولکانوکلاستیک تا ولکانیکی که به واسطه مجموعه‌های کوچک بازیک و اسیدی در جنوب گرگان آشکار می‌شوند، تشکیل شده و با یک ناپیوستگی توسط سازند شمشک پوشانیده می‌شوند. همچنین بر اساس داده‌های پالینولوژیکی یک محیط دریایی و سن نهشتگی اردوئیسین پسین تا سیلورین پیشین را برای شیست‌های گرگان پیشنهاد نموده، و با توجه به داده‌های سن سنجی رادیومتریکی دلالوی و همکاران (Delaloye et al., 1981) سن ائو سمیرین (۲۵۰-۲۰۰ میلیون سال پیش) را برای دگرگونی و تغییر شکل این مجموعه در نظر می‌گیرند. همچنان که ذکر گردید این نتایج مؤید مطالعات قویدل سیوکی (Ghavidel- Syooki, 2008) می‌باشند.

۱-Rhaetian

۲-Lower Schists Unit

۳-Upper mtavolcanics and metasedima

از مطالعات متعدد انجام شده در رابطه با توان معدنی و اقتصادی ناحیه مورد مطالعه و دیگر موضوعات می‌توان به موارد زیر اشاره نمود:

- مطالعه شناسایی تیتانیوم در ناحیه گرگان توسط کوثری و شمسا (گروه اکتشافات سازمان زمین‌شناسی کشور، ۱۳۶۴).

- مطالعات آب خیزداری حوزه گرگان و گنبد، شرکت زرنقش (۱۳۶۶).

- شهرابی (۱۳۶۸)، تهیه نقشه زمین‌شناسی چهار گوش گرگان از انتشارات سازمان زمین‌شناسی کشور.

- شکبیا (۱۳۷۶) بررسی زمین‌شناسی اقتصادی گلستان و پتانسیل، آثار و معادن استان.

- طرح پی جویی و پتانسیل یابی مواد معدنی در شیست گرگان توسط مهندسان مشاور معدنکاو (۱۳۷۸).

- طرح پی جویی و پتانسیل یابی مواد معدنی در شیست گرگان دره توسکستان توسط مهندسان مشاور معدنکاو (۱۳۷۹).

- پی‌گردی فسفات در مجموعه دگرگونی گرگان (شیست گرگان) توسط رضائی و علیجانی (۱۳۸۳).

- کوهپیما و همکاران (۱۳۸۶) با بررسی عوامل مؤثر بر ایجاد لغزش و اثر آن بر بار رسوبی در حوضه های آبخیز استان گلستان بیان نمودند که از میان سازندهای زمین‌شناسی منطقه به ترتیب سازندهای خوش‌یلاق، شیست‌های گرگان و واحدهای کواترنری بیشترین حساسیت را نسبت به لغزش دارا هستند.

- تاجگردان و همکاران (۱۳۸۷) فرسایش و رسوب را در حوزه آبخیز زیارت (جنوب گرگان) به کمک داده‌های ماهواره‌ای و سامانه اطلاعات جغرافیایی (GIS) و با استفاده از مدل MPSIAC مورد بررسی قرار دادند. ایشان طی مطالعات خود از میان نه عامل مورد نظر، شیب را به عنوان اولویت اول در فرسایش حوزه و زیر حوزه‌های زیارت، شناسایی و معرفی نمودند، در حالی که عوامل کاربری و زمین‌شناسی در اولویت‌های بعدی قرار گرفتند.

- از آخرین مطالعات صورت گرفته در این استان پروژه تهیه اطلس آلودگی خاک استان گلستان به سفارش سازمان محیط زیست کشور است که توسط دانشگاه صنعتی شاهرود انجام پذیرفت (حافظی و همکاران، ۱۳۸۹). در این مطالعه، از بخش‌های مختلف استان و با کاربری‌های متفاوت اراضی (صنعتی، کشاورزی، شهری و ...) نمونه برداری شد (با تمرکز بیشتر بر نواحی کشاورزی و صنعتی)، و نواحی پوشیده شده با مجموعه دگرگونی گران، به عنوان نواحی با پتانسیل بالای آلودگی طبیعی فلزات سنگین مطرح شده است. با توجه به این پیشنهاد، تحقیق حاضر به صورت خاص این امر را مورد بررسی قرار خواهد داد.

۲-۳- آلودگی فلزات سنگین در خاک‌ها

لوترموزر (Lottermoser, 2002) بیان نمود که خاک‌ها سطحی شهر Port Macquarie (استرالیا) حاوی مقادیر بسیار بالایی از عناصر Ni, Cr و Fe هستند. وی تمرکز بالای این فلزات سنگین را نتیجه توسعه خاک بر روی سنگ بستر غنی از فلز (ملانژ با ماتریکس سرپانتینی) و تحرک ناچیز فلزات مذکور در نیمرخ خاک می‌داند.

هرناندز و همکاران (Hernandez et al, 2003) به بررسی و مطالعه منشأ و پراکندگی فلزات سنگین در برخی خاک‌ها جنگلی فرانسه پرداختند. این مطالعه ویژگی فلز گیر بودن^۱ خاک‌ها کالکریتی^۲ و آندوسول^۳ و ضعف خاک‌ها اسیدی را در نگهداری فلزات سنگین نشان می‌دهد. نمونه‌های برداشت شده در این تحقیق از خاک فوقانی سنگ بستر شیست، خاصیت اسیدی داشتند و تمرکز Pb و Cr در این خاک‌ها بیش از حد نرمال اروپا و جهانی بود. ایشان بر نقش منابع انسانی در آلودگی خاک به خصوص در مورد مقادیر بالای Pb و Cr تأکید نمودند.

۱-Metal - Trapping

۲-Calcaric

۳-Andosol

تیجانی و همکاران (Tijani et al., 2006) تمرکز زمین‌زادی^۱ فلزات کمیاب را در خاک‌ها و ساپرولیت‌های بالای سه واحد سنگ بستری مختلف (پگماتیت - گنایسی، کوارتزیت - شیستی و گرانیت - گنایسی) حاصل از فرآیندهای هوازدهی و خاکزایی^۲ را در ناحیه Ibadan واقع در جنوب غربی نیجریه که تحت شرایط جنگلی گرمسیری مرطوب قرار دارد، مورد بررسی قرار دادند. ایشان بر پایه نتایج به دست آمده، بر وابستگی، تمرکز و توزیع عناصر فلزی زمین‌زاد در خاک‌ها و نیمرخ‌های هوازده به ویژگی‌های ژئوشیمیایی و کانی‌شناسی سنگ بستر مادر اولیه تأکید کرده و نشان دادند که میزان آزاد شدن فلزات کمیاب از این سنگ‌ها و ورود آنها به محیط زیست به درجه هوازدهی، توسعه فرآیندهای خاک زایی و فرآیندهای توزیع مجدد (که به پتانسیل آبشویی و احیا وابسته هستند) مرتبط است. روندهای عمومی نسبت‌های فلزات سنگین برای واحدهای هوازده (با توجه به سنگ بستر) آشکار نمودند که اغلب فلزات کمیاب (Mn, Pb, Cu, Ni, V, Rb) در واحدهای هوازده بالای سنگ بستر گرانیت - گنایسی و پگماتیته، غنی‌شدگی و در واحدهای هوازده روی سنگ بستر کوارتزیت شیستی تهی‌شدگی (به استثنای Mn, Ba و Cr) دارند و به طور کلی تمرکز فلزات سنگین به صورت کوارتزیت > شیست > پگماتیت > گرانیت - گنایس کاهش می‌یابد.

در جزیره‌ی آتشفشانی Reunion (فرانسه) غلظت فلزات سنگین خاک‌ها بسیار زیاد می‌باشد، در نتیجه دولش و همکاران (Doelsch et al., 2006) تصمیم گرفتند تا منشأ این فلزات را تعیین نمایند. نتایج تحقیقات ایشان نشان داد که بین مقدار عناصر Hg, Zn, Cr, Cu, Ni و خاک‌ها و سنگ‌های ولکانیکی جزیره رابطه نزدیکی وجود دارد و این آشکارا حاکی از این است که تمرکز بسیار بالای فلزات مذکور اصولاً توسط زمینه‌ی پدو - ژئوشیمیایی طبیعی تعیین می‌شود، هر چند که وجود برخی عناصر مانند Cd با ورودی‌های انسان‌زادی (کودهای کشاورزی) در ارتباط هستند.

۱-Lithogenic

۲-Pedogenetic Process

آبادیای و همکاران (Upadhyay et al., 2006) تمرکز فلزات سنگین را در رسوبات رودخانه‌ی Subernarekha (هند) متأثر از منابع زمین‌زادی (لایه‌های سنگی آذرین بازیک) و انسان‌زادی دانستند. این رودخانه بر روی بستری از سنگ‌های آذرین بازیک، شیست، کوارتزیت و گرانیت جاری بوده و در پایین دست آن نیز ناحیه‌ای صنعتی متشکل از معدنکاری آهن، تولید فولاد و دیگر فعالیت‌های وابسته وجود دارد.

جوردن و همکاران (Jordan et al., 2007) اثر زمین‌شناسی را بر ویژگی‌های ژئوشیمیایی خاک در شمال ایرلند مورد بررسی قرار دادند. نتایج حاکی از این بود که خاکها نواحی بازالتی برای عناصری چون Zn, Ca, Co, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, P دارای غلظت‌های بسیار بالاتری از مقادیر میانگین هستند، در حالی که بیشترین مقادیر Pb و Cd در خاک نواحی شیلی یافت شد. دولریت و گرانیت دارای مقادیر بالای کوارتز و فلدسپار بوده ولی عموماً حاوی تمرکزهای پائینی از عناصر کمیاب می باشند. خاکها نواحی مربوط به سنگ‌های رسوبی عمدتاً حاوی تمرکزهای میانه‌ای از بیشتر عناصر بوده اما گلسنگ و شیل‌ها به دلیل اندازه بسیار ریز ذرات سازنده، حاوی مقادیر بسیار بالاتری از اکثر عناصر می باشند. آهک‌ها حاوی تمرکزهای بسیار پائینی از بیشتر عناصر به استثنای Ca و Sr می باشند، با این حال آهک به آسانی هوازده شده و خاکها توسعه یافته روی آنها می توانند از عناصر کمیاب غنی شوند. شیست‌ها، از نظر بیشتر عناصر، حاوی مقادیر میانه‌ای نزدیک به سطح میانگین بودند.

گالان و همکاران (Galan et al., 2008) اثر زمین‌شناسی را بر تمرکز عناصر کمیاب در خاکها جنوب غربی اسپانیا مورد مطالعه قرار دادند. نتایج حاکی از تأثیر سنگ‌شناسی و طبیعت ژئوشیمیایی سنگ بستر به همراه رخداد نوارهای متالوژنیک بر الگوی توزیع عناصر کمیاب در ناحیه مورد مطالعه بود. ایشان دریافتند که تمامی عناصر کمیاب دارای میانگین تمرکزی بالاتر از شاخص‌های موجود هستند، به خصوص در خاکها حاصل از سنگ‌های آذرین اسیدی عناصر As, Pb و Cu بالاترین مقادیر میانگین را داشته، و در خاکها توسعه یافته بر روی سنگ‌های کربناتی بالاترین مقادیر میانگین مربوط عناصر Zn و As, Pb می باشد. همچنین غنی شدگی قابل توجهی در خاکها حاصل از سنگهای بازیک و

الترابزیک در سراسر ناحیه نمونه برداری شده مشاهده گردید. ایشان بر نقش آلودگی‌های انسانزادی به خصوص در نواحی معادن متروکه (که تشخیص میان کانی سازی طبیعی و آلودگی انسانزادی مشکل است)، بر فزونی تمرکز برخی عناصر از مقادیر آستانه، تأکید نمودند.

قشلاقی و همکاران (Qishlaqi et al., 2009) بر مبنای نتایج مطالعه خود با استفاده از روش‌های آماری در مورد میزان تجمع و منابع فلزات سنگین در خاکها کشاورزی مجاور رودخانه خشک (شیراز)، منبع انسانزادی را برای این فلزات ذکر نمودند.

نائل و همکاران (Nael. et al., 2009) به منظور ارزیابی نقش عوامل زمین خاکزایی^۱ بر توزیع و تنوع گونه‌های شیمیایی عناصر کمیاب انتخابی در خاکها جنگلی ناحیه غربی رشته کوه‌های البرز (جنوب فومن)، نمونه‌هایی از خاکها شش سنگ مادر شامل فیلیت، تونالیت، پریدوتیت، دولریت، شیل و آهک را مطالعه نمودند. نتایج نشان دادند که خاکها حاصل از پریدوتیت و دولریت بالاترین میزان مقدار Zn و Pb و Co، Cr، Ni را داشته و مقدار Zn و Pb در خاکها خیلی بیشترین مقدار (حاصل از ظرفیت بالای جذب رس‌ها) است. سرب، روی، مس و منگنز به طور کلی در بیشتر خاک‌ها (به استثنای خاکهای که به شدت تحت آبخوئی قرار گرفته‌اند و همچنین خاکها اسیدی) غنی شدگی نشان دادند، که می‌تواند نشان دهنده‌ی شرکت مستقیم یا غیر مستقیم پوشش گیاهی در غنی شدگی بیولوژیکی این عناصر باشد. ایشان اعلام نمودند که تمرکز عناصر کمیاب در خاکها ناحیه مورد مطالعه عمدتاً در ارتباط با نوع ماده مادری است، در حالی که به نظر می‌رسد که فرآیندهای پدوژنیکی نقش کوچکتری داشته باشند.

دیز و همکاران (Diez et al, 2009) به منظور ارزیابی پتانسیل خطر زیست محیطی عناصر کمیاب در خاک‌ها و مواد مادری آنها با استفاده از روش‌های آماری در منطقه گرانا (اسپانیا)، تمرکز زمینه‌ای این عناصر را مورد بررسی قرار دادند. منطقه مورد بررسی با آب و هوای مدیترانه‌ای، متشکل از سه واحد بزرگ مقیاس زمین‌شناسی شامل زون کربناتی (مرمر، آهک و دولومیت) و زون دگرگونی (میکاشیست، کوارتزیت، شیل و گنایس) و مارن‌ها (رسوبات سخت شده و ناپیوسته و تبخیری‌ها)

۱-Geopedological

می‌باشد. در میان مواد مادری کمترین تمرکز عناصر کمیاب در آهک‌ها و مارن‌ها و مقادیر بالاتر برای اکثر عناصر در میکاشیست‌ها مشاهده گردید. خاکها روی مواد کربناتی که به طور ضعیفی تحت هوازدگی (انتیسول)^۱ قرار گرفته‌اند، کمترین مقدار زمینه‌ای و خاکها بیشتر توسعه یافته (آلفی‌سول) بالای سنگ‌های دگرگونی از بیشترین مقادیر زمینه‌ای عناصر کمیاب برخوردار بودند.

لیاقت و همکاران (۱۳۸۰) به مطالعه غلظت، پراکندگی و منشأ فلزات سنگین در رسوبات دریاچه بختگان فارس پرداختند. ایشان تمرکز فلزات Fe, Cd, Cu, Pb, Zn, Ni و Cr را مورد بررسی قرار داده و پس از نمونه برداری، آنالیز و تجزیه و تحلیل آماری داده‌ها به این نتیجه رسیدند که بخش اعظم تمرکز فلزات سنگین وارده به رسوبات این دریاچه ناشی از تخریب و فرسایش واحدهای زمین‌شناختی اطراف بوده است. این واحدها عمدتاً متشکل از سنگ‌های مافیک و اولترامافیک به همراه رادیولاریت‌های منگنزدار مجاور این دریاچه هستند.

لاهیجانی و همکاران (۱۳۸۴)، تمرکز فلزات سنگین را در دلتای رودخانه سفید رود مورد بررسی قرار دادند. مقادیر کم ضرایب غنی‌شدگی و مقادیر کم انحلال‌پذیری فلزات سنگین بیانگر آن است که این فلزات عمدتاً از منابع طبیعی (فرسایش حوضه آبریز) تأمین می‌شود و اثر فعالیت‌های انسانی در تمرکز فلزات سنگین دلتای سفیدرود ناچیز است. در هر حال رسوبات دلتای سفیدرود از نظر میزان حضور فلزات سنگین (Zn, Cr, Ni, Cu, Pb) غیرآلوده می‌باشند.

سالاری و همکاران (۱۳۸۵) و کرباسی و همکاران (۱۳۸۵) در مطالعات خود، تمرکز فلزات سنگین موجود در رسوبات رودخانه شفا رود (واقع در استان گیلان) را مورد بررسی قرار دادند و اعلام داشتند که غلظت این فلزات توسط واحدهای زمین‌شناسی منطقه کنترل می‌شود. نتایج نشان می‌دادند که به طور کلی غلظت‌های به دست آمده در منطقه نسبت به مقادیر جهانی کمتر بوده و از این رو اثری از آلودگی در رسوبات رودخانه مذکور مشاهده نگردید.

حاجی‌زاده و همکاران (۱۳۸۵) به بررسی تمرکز فلزات سنگین در خاکها منطقه افیولیتی فیروزآباد شاهرود پرداخته و با بیان بالاتر بودن میزان تمرکز این فلزات نسبت به مقادیر میانگین جهانی برای خاکها طبیعی، بر وجود منشأ زمین‌زادی آنها (واحد‌های افیولیتی) تأکید می‌کنند.

لندی و شهریاری (۱۳۸۵) به مطالعه وضعیت آلودگی خاک نسبت به فلزات سرب، روی، کادمیم و مس در حوزه آبخیز سیاهرود مازندران پرداختند. ایشان بیان نمودند که نواحی مورد مطالعه در معرض آلودگی با این عناصر قرار دارند، همچنین وجود منابع انسان‌زادی را برای آنها پیشنهاد کردند.

قلی‌زاده و همکاران (۱۳۸۷) به منظور بررسی اثرات زیست محیطی فلزات سنگین در منطقه روستای نور (مازندران) که از نظر زمین‌شناسی در نتیجه نفوذ توده‌های آذرین نیمه نفوذی در گدازه‌های اسیدی تا قلیائی و سنگ‌های آذرآواری کانی سازی دگرسانی گسترده‌ای به وجود آمده، تعداد ۱۷۰ نمونه از خاکها سطحی برداشت نمودند و با مطالعه آنها نشان دادند که این خاکها به لحاظ تمرکز فلزات سنگین مورد مطالعه به خصوص آرسنیک و سرب دارای آلودگی هستند و این مطلب را به وضعیت زمین‌شناسی فوق‌الذکر مربوط دانستند.

شامحمدی و همکاران (۱۳۸۸) به پهنه‌بندی آلودگی طبیعی خاک در استان زنجان پرداختند. ایشان عنوان نمودند که سنگهای آذرین اسیدی، بالاترین غلظت عناصر V, Zn, Pb, Cr و Cu را نشان می‌دهند. در سنگ‌های آذرین بازیک، عناصر V, Cr, Ni, Zn, Fe, Cu و در انواع حدواسط Cd, Zn, As, Pb, Ni بیشترین غلظت و Fe کمترین مقدار را دارند. شیل‌ها از نظر Pb و Cd بیشترین غلظت و ماسه سنگ و شیل‌ها از نظر Fe غلظت متوسطی دارند، به علاوه سنگ‌های دگرگونی کمترین غلظت Fe را دارا هستند.

فصل سوم

زمین شناسی

و

سنگ شناسی

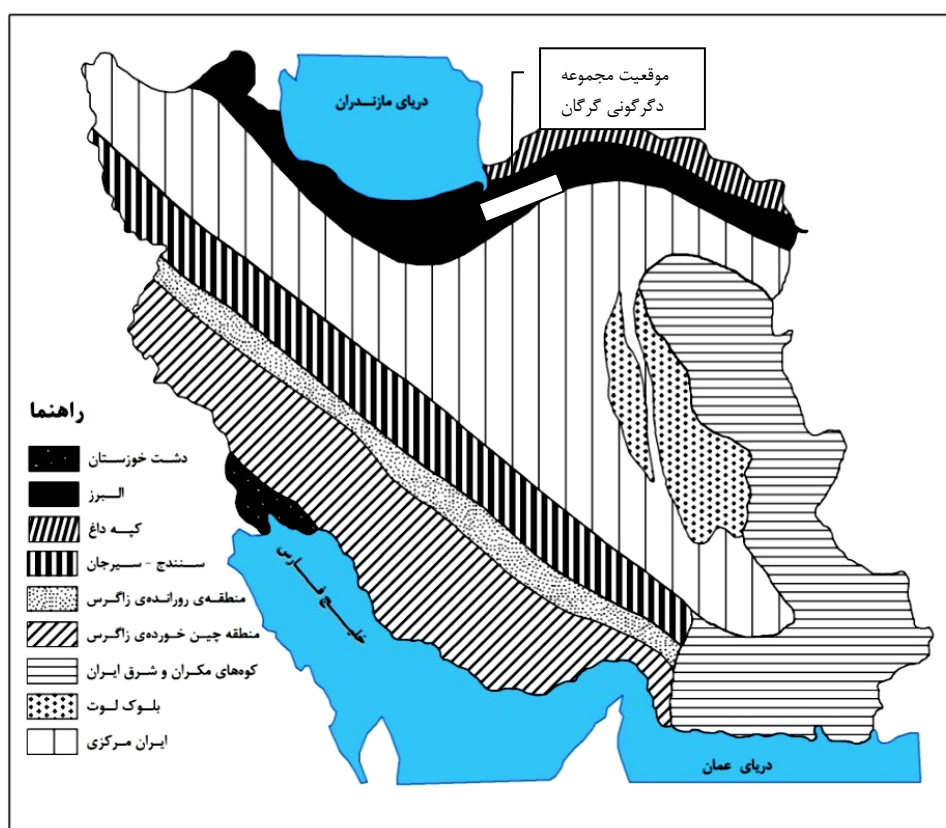
۳-۱- مقدمه

محدوده‌ی مورد بررسی در منتهی‌الیه شمال زون البرز مرکزی (زون گرگان-رشت) و در مجاورت زون‌های ساختاری کپه داغ-هزار مسجد و البرز شرقی واقع شده است و در واقع جزئی از قسمت شمالی نوار کوهزایی آلپ - هیمالیا در آسیای غربی محسوب می‌گردد. بنابراین، گسل‌ها و راندگی‌ها، تغییر شکل‌ها و بعضاً چین خوردگی‌های آن از روند عمومی ساختار کلی البرز تبعیت می‌کنند. بسیاری از محققین، پی سنگ این زون را مجموعه دگرگون شده شیست‌های گرگان به سن پرکامبرین دانسته‌اند و پیدایش آن را به حرکات کالدونین نسبت می‌دهند (نبوی، ۱۳۵۵، درویش‌زاده، ۱۳۷۰ و حمدی، ۱۳۷۴). اما تعیین سن‌های جدید انجام شده به کمک پالینومورف‌ها حاکی از جوانتر بودن پی سنگ این زون و سن اردوویسن بالایی برای آن است (Ghavidel- Syooki, 2008). در این زون، سنگهای ائوسن - الیگوسن وجود ندارند و لایه‌های میوسن به صورت دگرشیب بر روی سنگهای کرتاسه قرار می‌گیرند. جدیدترین واحدهای زمین‌شناسی این زون، لس‌ها، آبرفت‌ها و رسوبات ساحلی دریای مازندران می‌باشند. در ادامه این فصل به تشریح زمین‌شناسی و ویژگی‌های ساختاری منطقه پرداخته می‌شود (شکل ۱-۱). عمده مطالب این فصل بر گرفته شده از مطالعات شاه‌پسندزاده (۱۳۷۱)، درویش‌زاده (۱۳۸۰)، خسرو تهرانی (۱۳۸۲) و قویدل سیوکی (Ghavidel- Syooki, 2008) می‌باشد.

۳-۲- زمین‌شناسی ساختمانی و زمین ساخت

از آنجا که محدوده مورد بررسی در زون گرگان-رشت جزئی از زون ساختاری البرز و یا به عبارتی جزئی از قسمت‌های شمالی نوار کوهزایی آلپ - هیمالیا در آسیای غربی است، لذا روند عمومی ساختارها نیز از روند عمومی ساختارهای کلی البرز تبعیت می‌نماید (شکل ۳-۱). گسل‌های اصلی و سازنده این زون، مشابه سیمای البرز، روند عمومی و کلی خاوری - باختری داشته و واحدهای مختلف را روی یکدیگر رانده‌اند. عمده‌ی این گسل‌ها دارای مؤلفه‌های امتدادی نیز هستند، به نحوی که حد جنوبی زون گرگان-رشت را گسل البرز محدود می‌کند و حد نهایی ارتفاعات با دشت را، گسل‌های

رانده دیگری در مجاورت لس‌ها کنترل می‌کنند. اما در محدوده مورد بررسی گسل‌های امتدادی با مؤلفه معکوس و رورانده نیز دیده می‌شوند و سبب شده‌اند که مجموعه سنگهای دگرگون شده منسوب به شیست‌های گرگان روی تناوب ضخیمی از لس‌ها در شمال و واحدهای سنگی جوان در جنوب، رانده شوند که بعضاً حرکات امتدادی آنها راستگرد می‌باشد. به نظر می‌رسد که چنین حرکات گسلی، مسبب اصلی حالت شیستوزیته در این مجموعه سنگی باشند و با دور شدن از محل راندگی‌های اصلی می‌توان درصدهای متفاوتی از شیستوزیته را مشاهده نمود (شاه‌پسندزاده، ۱۳۷۱).



شکل ۳-۱: تقسیم بندی ساختاری ایران (Stocklin, 1968).

۳-۳- زمین‌شناسی عمومی منطقه مورد مطالعه

همانطور که در بخش‌های پیشین ذکر شد، مجموعه دگرگون شده گرگان به طول ۱۱۰ و عرض ۱۰-۲ کیلومتر، منتهی‌الیه شمالی بخش‌های مرتفع البرز مرکزی را تشکیل می‌دهد. محققین گذشته عمدتاً سن پرکامبرین را به این مجموعه دگرگونی اختصاص داده‌اند (Gansser, 1951; Jenny, 1977).

کنگی، ۱۳۶۹). هوبر (Huber, 1957) سن این مجموعه را قبل از دونین، و بربریان و همکاران (Berberian et al., 1973) و قاسمی (۱۳۶۹) سن آن را رتین-لیاس در نظر گرفته‌اند. مطالعات دیگری بر اساس پالینومورف‌های نمونه‌های دگرگونی (برمبنای ارزش چینه‌شناسی فرم‌های شناخته شده)، سن دونین فوقانی - کربونیفر زیرین (قویدل سیوکی، ۱۳۷۱) و اردوویسین پسین (Ghavidel-Syooki, 2008) را برای سنگ‌های دگرگونی گرگان پیشنهاد نموده‌اند. شاه‌پسندزاده (۱۳۷۱) بر مبنای خصوصیات سنگ‌شناسی، محیط رسوبی و موقعیت چینه‌نگاری، مجموعه سنگ‌های دگرگونی گرگان را به دو بخش از پائین به بالا تحت عنوان متاولکنیت‌های محمدآباد (قبل از دونین) و سنگ‌های دگرگونی گرگان (دونین فوقانی - کربونیفر زیرین) تقسیم کرده‌است، اما قویدل سیوکی (Ghavidel-Syooki, 2008) کل مجموعه را متعلق به اردوویسین پسین می‌داند.

۳-۳-۱- سنگ‌های دگرگونی گرگان (اردوویسین پسین)

این مجموعه شامل گدازه‌های بالشی متابازالتی، گدازه‌های متابازالتی تا آندزیتی، متابرش ولکانیکی، متایگنیمبریت، متاکنگلومراهای اپی‌کلاستیک، ماسه سنگ‌های دگرگون شده، کلریت - سربست، فیلیت‌های سیاه و سبز تیره به همراه سیل‌های متاگابرو، متادیوریت، متا موزو - گابرو، متاکوارتز موزونیت، و متامیکروگرانیت پورفیری می‌باشد. اجزای این مجموعه توسط راندگی‌هایی از شمال به سمت جنوب روی یکدیگر رانده شده‌اند. البته تعیین یک ستون چینه‌شناسی مشخص و دقیق در تمامی طول نوار دگرگونی‌های گرگان با توجه به تغییرات شدید ساختاری توأم با پوشش شدید جنگلی و گسترش وسیع سنگ‌های ولکانیکی و ولکانوکلاستیک مشکل و مبهم خواهد بود. در سری دگرگونی گرگان توسط شاه‌پسندزاده (۱۳۷۱) سه واحد لیتولوژیک - لیتوتکتونیک مشخص شده است، این واحدها از قدیم به جدید به صورت زیر پیشنهاد شده‌اند.

الف - واحد زیرین:

شامل یک توالی از گدازه‌های متابازالتی با ساخت بالشی به همراه فیلیت سبز تا خاکستری تیره‌ای در

بخش فوقانی سری است. طول این بالش‌ها به بیش از ۱/۵ متر رسیده و اکثراً به حالت فشرده مشاهده می‌شوند. لذا با توجه به ابعاد بزرگ و حالت فشرده آنها، به همراه وجود حفره‌های لوله‌ای^۱ احتمالاً به گروه جریان‌های بالشی تعلق دارند. فضای بین گدازه‌های بالشی را متاچرت‌های سبز رنگ (کوارتزیت) به همراه شیشه‌های متبلور پر کرده‌اند. این گدازه‌ها در مناطقی فاقد بافت بالشی بوده و توسط لایه‌های نسبتاً ضخیمی از متاچرت پوشیده می‌شوند

ب- واحد میانی:

شامل یک توالی سنگی از متاپی‌کلاستیک کنگلومرا، ماسه سنگهای دگرگون شده و فیلیت‌های سیاه‌رنگ می‌باشد. در متاپی‌کلاستیک کنگلومراها، دانه‌بندی تدریجی مشاهده شده و معمولاً به طور متناوب با فیلیت‌های مذکور یافت می‌شوند. جریان‌های واریزه‌ای سبب تشکیل برش‌های متاپی‌کلاستیک شده‌اند که دارای قطعاتی زاویه‌دار با ابعاد مختلف در زمینه‌ای متشکل از فیلیت‌های سیاه رنگ می‌باشند. قطعات این برش‌ها را منحصراً سنگهای آتشفشانی و به ندرت قطعاتی از گدازه‌های بالشی با حفرات متحدالمرکز تشکیل می‌دهند.

پ- واحد فوقانی:

شامل یک توالی از سنگهایی نظیر متابرش ولکانیکی، متایگنمبریت، گدازه‌های بازالتی یا بازالت آندزیتی و فیلیت‌های سبز رنگ است. در متابرش ولکانیکی قطعاتی عدسی شکل از سنگهای ولکانیکی شدیداً حفره‌دار در زمینه‌ای از فیلیت‌های توفی سبز رنگ به موازات تورق قرار گرفته‌اند. این سنگها غالباً با مرز عادی توسط فیلیت‌های سبز رنگ پوشیده می‌شوند. در قاعده این سنگها فیلیت‌های سبز رنگ با آثار نهشته‌های آذرآواری موجی^۲ مشاهده می‌شود. به طور کلی تراشه‌هایی از سنگهای متاگابرو،

۱ - Vesicular Pipe

۲-Pyroclastic- surge deposit

مناکوارتز مونزونیت و سیل‌هایی از متامیکرو گابرو و میکرو دیوریت به همراه سنگهای میکروگرانیت در ناحیه مورد مطالعه یافت می‌شوند.

۳-۲-۳- متاولکانیک‌های محمدآباد (قبل از دونین)

متاولکانیک‌های محمدآباد از دگرگونی سنگهای آتشفشانی که ژنی (Jenny, 1977) به نام سازند سلطان میدان نام گذاری کرده، حاصل شده‌اند. این سنگها بر روی سنگهای دگرگونی گرگان واقع شده و دارای سن نسبی قبل از دونین می‌باشد، اما برخی نظریات در این خصوص به صورت زیر است. ژنی (Jenny, 1977) این توالی سنگی در ناحیه گرگان را معادل سنگهای آتشفشانی ناحیه خوش‌یلاق در زیر کنگلومرای قاعده‌ای سازند پادها (در گردنه خوش‌یلاق) دانسته و سن مطلق ۵۰۱-۱۷۷ میلیون سال پیش را بر اساس روش پتاسیم-آرگون برای آن تعیین نموده است. محققین دیگری سن سیلورین را برای این مجموعه قائل هستند (خسروتهرانی، ۱۳۶۴). قویدل سیوکی (۱۳۷۰) ضمن مطالعه سنگهای رسوبی ناحیه خوش‌یلاق و مقایسه آنها با نواحی قلی و حسنکدر با روش پالینولوژی، سن اردوویسین زیرین را جهت سازند سلطان میدان تعیین نموده است. دلالوی و همکاران (Delaloye, 1981) این متاولکانیک‌ها را شامل کلریت - سریسیت شیست، فیلیت، متادیاباز، به همراه کوارتزیت و مرم‌های دولومیتی شده دانسته و با روش پتاسیم - آرگون سن ۲۰۰ میلیون سال پیش را به آنها نسبت می‌دهد. وی تفاوت سنی این سن سنجی‌ها را ناشی از جوان شدگی حادث از دگرگونی تدفینی (همراه با شیب حرارتی زمان تصادم حاشیه غیرفعال پالتوتتیس و حاشیه فعال اوراسیا) در تریاس بالایی می‌داند، ولی فاور (Faure, 1986) این سن‌ها را نشانه زمان دگرگونی ناحیه ای و سرد شدن سنگها می‌داند. به آنچه باید توجه داشت این است که عمده سن سنجی‌های انجام شده به روش پتاسیم - آرگون صورت گرفته؛ این روش جهت تعیین سن مجموعه دگرگونی فوق‌الذکر به دلیل وجود شیشه‌های تبلور مجدد یافته و کانی‌های ثانویه (کلسیت، زئولیت و کانی‌های رسی) مناسب نیست. به نظر می‌رسد اختلافات سنی ایجاد شده حاصل دگرگونی تدفینی رخساره شیست

سبز و سن‌های جوان شدگی آنها و بعضاً حرکات دینامیکی در طول زمان روی آنهاست و با هر یک از این عوامل و افزایش نسبی دمای سنگها، گاز نادر آرگون از سنگها خارج شده و به عبارتی برخی از این سن‌ها نشانه زمان حرکات تکتونیکی عمده منطقه می‌باشد، همان گونه که شدت شیب‌توزیته با دور شدن از گسل‌ها به شدت کاهش می‌یابد.

متاولکانیک‌های فوق، با جهت حرکت از شمال به سمت جنوب بر روی آهک‌های مبارک (دره‌های زرین‌گل، الازمن، محمدآباد و جعفرآباد) و یا آهک‌های خاکستری تیره رنگ و ماسه سنگهای کوارتزآرنایتی سفید خوش‌ییلاق (دره توسکستان) رانده شده‌اند. شدت دگرگونی با افزایش فاصله از گسل‌های رانده به تدریج کاهش می‌یابد. علاوه بر این، شدت برگوارگی در متاولکانیک‌های محمدآباد با دور شدن از سطوح راندگی کاهش یافته، به نحوی که این سنگها به صورت توده‌ای دیده می‌شوند. اما به عقیده شاه‌پسندزاده (۱۳۷۱) متاولکانیک‌های محمدآباد از متابازالت‌ها، متاندزیتیک-بازالت، متادیابازها، اسلیت‌ها و فیلیت‌های توفی تشکیل شده‌اند که تحت دگرگونی ناحیه‌ای و دینامیکی خفیفی به همراه متاسوماتیسم در حد پائین رخساره شیبست سبز واقع شده‌اند. این سنگها در حدفصل علی‌آباد تا توسکستان و در دره‌های علی‌آباد، الازمن، محمدآباد (فاضل‌آباد)، جعفرآباد و قرن‌آباد گسترش دارند.

۳-۳-۳- سازند سلطان میدان (سیلورین)

این سازند متشکل از بازالت‌هایی با سن سیلورین است که در امتداد جاده خوش‌ییلاق - تیل‌آباد به طول ۱۱ کیلومتر و عرض متوسط ۱/۵ کیلومتر رخنمون دارد. ضخامت توده مذکور در این ناحیه ۴۶۸ متر ذکر گردیده است. ترکیب سنگ‌شناسی این بازالت شامل کنگلومراهای قاعده‌ای، گدازه بازالتی توده‌ای، توف و آگلومرا می‌باشد. شیبست‌های قرمز رنگ نیز به صورت بین لایه‌ای در بعضی نقاط آن دیده می‌شود (حسینی، ۱۳۶۱).

۳-۴- سازند پادها (دونین فوقانی)

بنابر مطالعات ژنی (Jenny, 1977 a,b)، سازند پادها در مقطعی واقع در شمال شاهرود، شامل ۱۹۰ متر دولومیت‌های میکرایتی، ماسه‌های گریواکی خاکستری رنگ و ارتوکوارتزیت بوده که با سازندهای سلطان میدان و خوش‌ییلاق دارای همبری عادی هستند. ضخامت این سازند به طرف شمال کاسته شده و ضمن افزایش نسبت ارتوکوارتزیتها به سایر واحدهای سنگی، بین لایه‌هایی از بازالت‌های اولیوین دار، در آنها ظاهر می‌شود. بر اساس مطالعات فسیل شناسی قویدل سیوکی (۱۳۷۰)، سن این سازند فرانسین زیرین (دونین فوقانی) است.

۳-۵- سازند خوش‌ییلاق (دونین فوقانی)

بزرگ‌نیا (۱۹۷۳) مقطع نمونه این سازند را در گردنه خوش‌ییلاق واقع در مسیر جاده شاهرود به آزادشهر معرفی کرده‌است. مقطع مذکور با ضخامتی حدود ۱۳۵۰ متر عمدتاً از سنگهای کربناتی تشکیل شده و به طور هم شیب بر روی سازند پادها و در زیر سازند مبارک قرار می‌گیرد. سازند خوش‌ییلاق در سال ۱۳۷۰ توسط قویدل سیوکی از نظر پالینولوژی مطالعه گردیده است. بنابر مطالعات وی، سن سازند خوش‌ییلاق، فرانسین میانی - بالایی و همچنین در بخش فوقانی سنی معادل فامنین زیرین دارد. بخش قاعده این سازند با کنگلومرا و سنگ ماسه‌های قلوهای قرمز رنگ مایل به قهوه‌ای، ضخیم لایه با قلوه‌هایی از کواتز، سنگهای آتشفشانی محمدآباد و چرت، به طور متناوب ارتوکوارتزیت‌های قرمز تا صورتی مایل به سفید، متوسط تا ضخیم لایه، و چند افق گدازه‌های بازالتی تا آندزیتی هوازده مشخص می‌شود. در بخش فوقانی این سازند آهک‌های دولومیتی زرد رنگ نازک تا متوسط لایه برشی شده دیده می‌شوند.

۳-۶- سازند مبارک (کربونیفر زیرین)

این سازند در مقطع نمونه شامل ۴۵۰ متر آهک‌های متوسط لایه و مارن‌های سیاه‌رنگ بوده که در نزدیکی روستای مبارک‌آباد (واقع در مسیر تهران - آبدلی) توسط آسرتو (Assereto, 1963) معرفی

شده است. در مقطع نمونه، این سازند در زیر واحد کنگلومرایی قاعده‌ی سازند دورود قرار گرفته است. بخش فوقانی این سازند به صورت سنگهای ماسه‌ای ارتوکوارتزیتی متوسط لایه، کرمی رنگ (سطوح هوازده) تا خاکستری (سطوح تازه شکسته شده) دیده شده که با چند افق کنگلومرایی بر روی بخش فوقانی سازند خوش‌یلاق قرار می‌گیرند.

۳-۷- سازند قزل قلعه (کربونیفر میانی - فوقانی؟)

این سازند را ژنی (Jenny, 1977) و ژنی و همکاران (Jenny et al., 1978) برای اولین بار در ناحیه قزل قلعه (البرز شرقی) شناسایی و معرفی کرده‌اند که به طور هم‌شیب بین سازندهای دورود و مبارک قرار می‌گیرد. این سازند شامل ۲۴۲ متر ماسه سنگ، مارن و سنگ آهک‌های ماسه‌ای است.

۳-۸- سازند دورود (پرمین زیرین)

آسرتو (Assereto) برای اولین بار در سال ۱۹۶۴ مقطع اصلی این سازند را در شمال دهکده دورود (واقع در دره شمشک) در محل مسیل دو سیلاب و در بالای جیروند انتخاب نموده است. سنگ‌شناسی بخش زیرین سازند دورود مشابه بخش بالایی سازندهای میلا و لالون بوده ولی بخش میانی آن متشکل از آهک‌هایی با لایه بندی ضخیم و حاوی فسیل فوزولینید می‌باشد. سن پرمین زیرین را به این سازند نسبت می‌دهند. ضخامت کل این سازند در حدود ۱۵۰ متر است. این سازند در حالت عادی در قسمت زیرین به واسطه ناپیوستگی بدون زاویه، روی سازند مبارک و به طور هم شیب زیر سازند روته و نسن قرار می‌گیرد.

۳-۹- روته (پرمین میانی)

این سازند نیز توسط آسرتو در سال (Assereto, 1964) نام‌گذاری و محل مقطع آن قسمت جنوب کوه سربند در دره روته (واقع در بالای دره جاجرود) است. سنگ‌شناسی این سازند آهک‌های تیره خاکستری بیوژنیک با لایه‌بندی متوسط تا توده‌ای است، که به طور هم شیب روی تشکیلات دورود

قرار گرفته، و خود نیز با کنتاکت ناپیوستگی موازی زیر آهک الیتی و برشهای آهکی قرمز نازک لایه مربوط به قاعده سازند الیکا (تریاس زیرین و میانی) قرار دارد. آهکهای روته حاوی فسیلهای فراوانی از بریوزوآ، مرجانها و بازوپایان می‌باشند.

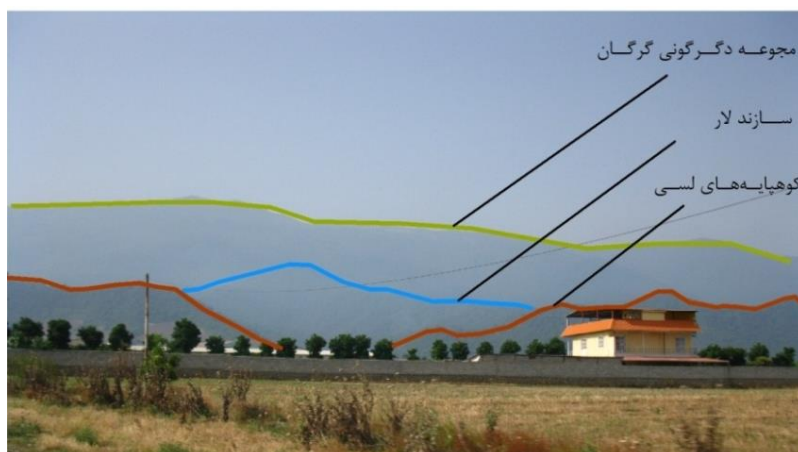
۳-۳-۱۰- توالی سنگی معادل سازند شمشک (رتین - لیاس)

آسرتو (Assereto, 1966) سازند شمشک را در نزدیکی روستای شمشک در البرز مرکزی به صورت مجموعه‌ای متناوب از ماسه سنگ، سیلت، شیل و سنگ رس با چند افق ذغال‌دار معرفی می‌نماید. این مجموعه با ضخامتی بیش از ۱۰۲۷ متر با یک دگرشیبی بر روی سنگهای بخش D سازند جیروود (کربونیفر زیرین) قرار گرفته است. در نقاط دیگر البرز این سازند را بر روی سازندهای تریاس زیرین نیز گزارش کرده‌اند. این سازند را بر اساس شواهد دیرینه‌شناسی به ویژه فسیلهای گیاهی به بالاترین آشکوب‌های تریاس (رتین - لیاس) نسبت می‌دهند.

۳-۳-۱۱- سازند لار (مالم - نئوکومین)

بنابر گزارش آسرتو (Assereto, 1964) این سازند شامل ۲۵۰-۳۵۰ متر آهکهای نازک لایه تا توده‌ای به رنگ خاکستری روشن بوده که در آنها گرهک‌ها و نوارهای مشخصی از چرت‌های سفید تا بنفش مشاهده می‌شود. این سازند با مرز تدریجی بر روی سازند دلیچای قرار گرفته و سنگهای کرتاسه زیرین (سازند تیزکوه) و یا کرتاسه بالایی - ترشیاری با یک ناپیوستگی آن را می‌پوشاند. هوبر سازند لار را به صورت سنگ آهک‌های سفید تا خاکستری روشنی از شهر نکا تا شرق ناودیس زیارت شناسایی کرده است. وی قطعاتی از آمونیت پرس فینتکس (Perisphinctes) را در جنوب بالاجاده و گانسر (Gansser, 1957) قطعاتی از فسیل مذکور را در دره‌ی ناهارخوران و تپه‌های جنوب کردکوی از این سازند گزارش کرده است. این سازند به صورت پرتگاه‌های مرتفع از کردکوی تا ناهارخوران، ارتفاعات منطقه مورد مطالعه را تشکیل می‌دهد. سازند مذکور به صورت یک واحد ساختمانی بر روی

سنگهای دگرگونی گرگان و یا توالی معادل شمشک رانده شده‌اند. این راندگی سبب تبلور مجدد، خرد و برشی شدن سنگهای آهکی لار همراه با توسعه‌ی ریزچین‌های گسلی و ساخت S-C تکتونیت در فیلیت‌های سیاه‌رنگ گرگان شده‌اند. (تصویر ۱-۳).



تصویر ۱-۳: نمایی از مجموعه دگرگونی گرگان، سازند لار و کوهپایه‌های لسی در مسیر روستای بالا جاده (دید به سمت جنوب غرب).

۳-۱۲- واحدهای سنگ چینه‌ای کرتاسه بالایی (سنومانین - ماستریشتین)

هوبر (Huber, 1957) مارن‌های کرتاسه فوقانی را با ضخامتی بیش از ۴۰۰ متر در دره نکا گزارش کرده است. بر اساس مطالعات وی، سنگهای آهکی صورتی رنگ قاعده این واحد سنگی به مارن‌های سیلتي خاکستری رنگی تبدیل می‌شوند. واحدهای سنگی کرتاسه بالایی در اطراف روستای یانسر بررسی و تحت عنوان سازند یانسر معرفی شده‌اند (Salehi-Rad, 1979).

این سازند با ضخامتی حدود ۴۱۵ متر عمدتاً از مارن، سنگ آهک مارنی، تناوب سنگ آهک و مارن و سنگ آهک‌های مارنی تشکیل شده است. این توالی در واقع یک ورقه‌ی رانده را تشکیل داده که بر روی سنگهای دگرگونی گرگان، سازند قزل قلعه و مبارک از شمال به جنوب (بر اساس چین‌های گسلی و میکروپلکس‌ها) جایگزین شده‌اند (شاه‌پسند زاده، ۱۳۷۱) (تصویر ۲-۳).



تصویر ۳-۲: دگرشیبی بین آهک‌های کرتاسه فوقانی و شیست‌های گرگان در شرق روستای رادکان (اقتباس از مهندسین مشاور معدنکاو، ۱۳۷۸).

۳-۴- سنگ‌های آذرین

۳-۴-۱- سنگ‌های خروجی پالئوزوئیک

به جز بازالت‌های سیلورین (بازالت سلطان میدان) در دره فاضل‌آباد، کوه کلب درویش و محور تاکدیس خوش‌بیلاق، سنگ‌های آتشفشانی دوران اول منحصر به گدازه‌های بازیک به ضخامت چند متر بوده که به صورت لایه‌ای در سازند لالون دیده می‌شوند. از دیگر فعالیت‌های آتشفشانی قابل ذکر این دوران می‌توان از گدازه‌های بازیک در داخل شیل‌های اردوویسین (معادل قلی)، سازندهای پادها و خوش‌بیلاق و قاعده سازند دورود نام برد. نمونه‌های هر یک از سازندهای فوق به قرار زیر است:

سازند لالون در کوه چلچلی: دیاباز حاوی الیوین‌های دگرسان شده با بافت اینترگرانولار
قاعده سازند دورود در گلوگاه: دیاباز با بافت افیتیک.

۳-۴-۲- سنگ‌های خروجی مزوزوئیک

در امتداد رودخانه چهارباغ، سنگ‌های بازیک در داخل سازند شمشک به شکل گدازه‌های بازالتی و دایک‌های لامپروفیری یافت می‌شود. لامپروفیرها سنگ‌های آذرین دانه ریزی هستند که در آنها فنوکریست‌های بیوتیت یا کانی‌های آهن‌دار دیگری یافت می‌شود.

۳-۴-۳- سنگهای آذرین درونی

سنگهای آذرین درونی در داخل شیست‌های گرگان وجود دارند. این سنگها به صورت توده‌های نفوذی کوچک و کم و بیش موازی لایه‌های شیستی جای گرفته‌اند. توده‌های مذکور در سه نقطه به قرار زیر یافت شده‌اند.

۳-۴-۳-۱- دره زیارت

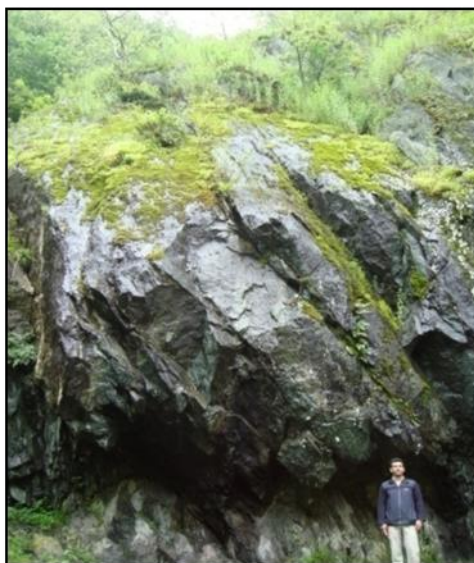
در ابتدای دره زیارت، حدود ۸۰۰ متری بالادست ناهارخوران، دو توده گابرو دیوریتی هر یک به ضخامت حدود ۱۱ متر، کم و بیش موازی لایه بندی، به شکل سیل قرار دارند. در فواصل تقریبی ۲ و ۴ کیلومتری از این محل، دو توده دیگر نیز به صورت دایک و استوک کوچک مشاهده می‌شوند. پوشش گیاهی مانعی برای شناسایی گسترش آن است ولی کلاً چندان بزرگ به نظر نمی‌رسد. ترکیب سنگ‌شناسی آنها گابرو دیوریت است (تصویر ۳-۳).

۳-۴-۳-۲- دره توسکستان

در ۲/۵ کیلومتری جنوب توسکستان در محلی به نام سنگ ورزش (سنگ ریزش) که پوشیده شده از جنگل است، برآمدگی به ارتفاع ۶۰۰ متر از سطح دریا وجود دارد. برآمدگی مزبور ناشی از دو توده نفوذی کوچک بوده که تقریباً تمامی آن به وسیله‌ی خاک‌های سطحی پوشیده شده است. جنس این توده‌ها سینیت است. به سوی غرب و در امتداد آبخیز نیز ظاهراً یک توده‌ی سینیتی در زیر جنگل مدفون است که از ابعاد آن اطلاعی در دسترس نیست.

۳-۴-۳-۳- روستای کنداب

در منتهی‌الیه غربی گستره مورد بررسی، شمال رودخانه نکا، توده دیوریتی کوچکی، سبب ایجاد یک برجستگی در جنگل مجاور روستای کنداب شده است. توده مزبور در طول ۲۰۰ متر قابل رویت بوده و مشابه دیگر توده‌ها در راستای لایه‌بندی جای دارد و جنس آن گابرو - دیوریت می‌باشد.



تصویر ۳-۳: توده نفوذی درون شیست‌های گرگان در محل دره زیارت (دید به سمت شمال غرب).

ژنی (Jenny, 1977) توده‌های نفوذی فوق در داخل شیست‌های گرگان را با نفوذ گرانیت (گرانیت دوران) در سازند کهر در ناحیه زنجان قابل مقایسه می‌داند و در ایگنمبریت‌های موجود در زیر شیست‌های گرگان در علی‌آباد را هم ارز گرانیت دوران دانسته است. با توجه به موارد ذکر شده، به احتمال زیاد توده‌های نفوذی درون شیست‌های گرگان از آنچه که دیده می‌شود به مراتب گسترده‌تر می‌باشند و تشخیص آنها نیازمند جستجویی گسترده در سراسر پهنه شیست‌ها، از علی‌آباد در شرق تا بهشهر در غرب می‌باشد، لیکن نظر به پوشیده بودن بخش اعظم پهنه مذکور این امر باید با تدابیر لازم صورت گیرد (مهندسین مشاور معدنکاو، ۱۳۷۸).

۳-۵- گسل‌ها

سنگهای دگرگونی گرگان تحت تأثیر تغییر شکل ساختاری شدیدی قرار گرفته‌اند. آنها به صورت ورقه‌های راندگی متعددی بر روی یکدیگر (توسط گسل‌های رانده نسل اول) و یا بر روی سازندهای زیرین خود از شمال - شمال غرب به سمت جنوب - جنوب شرق رانده شده‌اند (شاه‌پسندزاده، ۱۳۷۱). گسل‌های این ناحیه بیشتر از نوع روراندگی و معکوس هستند (شکل ۱-۴). از مهمترین این گسل‌ها می‌توان به موارد زیر اشاره کرد:

۳-۵-۱- گسل شمال البرز

این گسل جدا کننده دو پهنه ساختاری گرگان- رشت و البرز است. این گسل فشاری با مولفه راستالغز، گسلی است خم‌دار با راستای تقریبی خاوری- باختری، شیب به سمت جنوب و درازای ۳۰۰ کیلومتر که لرزه‌زا بوده و به گمان زیاد زمین‌لرزه‌ی سال ۱۱۲۷ میلادی، فریم چهارگانه در شمال کیاسر به سبب جنبش این گسل به وقوع پیوسته است. گسل البرز، گسل راندگی است که مرز جنوبی رسوبات نئوژن خزر را تشکیل می‌دهد (قاسمی و مصوری، ۱۳۸۱). این گسل در طول خود سازند شمشک را در فرادیواره جنوبی خود به سوی شمال و بر روی سنگهای کرتاسه بالایی تا میوسن و گاهی سازند الیکا نیز رانده است. در جنوب آمل سنگهای پرمین و تریاس را نیز جابجا کرده است. این گسل، جاده چالوس را در حوالی محمدآباد- ازارک قطع کرده است و در غرب این جاده، بخش‌های مختلف سازند تیزکوه را در مجاورت هم قرار داده و سرانجام در ۲۰ کیلومتری غرب چالوس به صورت مورب به گسل خزر پیوسته است. در حال حاضر گسل البرز به شدت فعال به نظر می‌رسد و احتمال دارد بسیاری از زمین‌لرزه‌های گیلان و مازندران نتیجه‌ی جابه‌جایی در طول این گسل باشد.

۳-۵-۲- گسل خزر

گسل خزر، واقع در یک مرز ساختاری در حاشیه‌ی جنوبی خزر با درازای بیش از ۶۰۰ کیلومتر است. این گسل با راستای خاوری- باختری، شیب به سوی جنوب و ساز و کار فشاری با مولفه راستالغز، در شمال کوه‌های البرز و جنوب دشت کرانه‌ای مازندران از گرگان تا لاهیجان کشیده شده است. فعالیت این گسل را می‌توان از دوره‌ی سیلورین به بعد دنبال نمود. اختلاف ارتفاع شدید و ناگهانی میان دریای خزر (با ارتفاع نزدیک به ۲۸ متر زیر سطح دریا‌های آزاد) و یال شمالی رشته کوه‌های البرز با ارتفاع نزدیک به ۲۰۰۰ متر، فرورفتگی دریای خزر، ریخت‌شناسی دشتهای ساحلی مازندران و گیلان به سبب عملکرد گسل خزر است به طوری که در حفاری‌های نفتی بیش از ۳۰۰۰ متر رسوبات پلیوسن و کواترنری حفاری شده ولی به سنگ کف برخورد ننموده است. گسل در بخشی از خود

موجب رخنمون یافتن نهشته‌های دریایی قدیمی در کنار آبرفت‌های عهد حاضر شده است و در بخشی دیگر شیست‌های گرگان (فرادیواره) را در کنار انباشته‌های کواترنر دشت ساحلی جنوبی خزر (فرودیواره) قرار داده است که ناشی از جابجایی قائم بسیار بزرگ در راستای این گسل است. بررسی داده‌های لرزه‌خیزی نشان می‌دهد که جنبش این گسل سبب رویداد زمین‌لرزه‌های متعددی شده است و گسل خزر، گسلی بسیار لرزه‌زا محسوب می‌شود. زمین‌لرزه‌های ۸۷۴ میلادی گنبدکاووس، ۵ آوریل ۱۹۴۴ گرگان، زمین‌لرزه‌های ۱۹۳۳ گرگان، ۱۹۵۷ سنگ چال، ۱۹۹۰ رودبار به این گسل نسبت داده می‌شوند. گسل خزر از جنوب گنبد کاووس تا رامسر به موازات ساحل کشیده شده است. این گسل در ناحیه علی‌آباد کتول از حدود ۵ کیلومتری جنوب این شهر عبور کرده و با روند شمال شرقی- جنوب غربی در جنوب شیست‌های گرگان قرار دارد و باعث رانده شدن بازالت‌ها و سنگ‌های آذرین بیرونی سازند سلطان میدان و شیست‌های گرگان بر روی رسوبات سازند خوش‌یلاق شده است. از اواخر نئوژن تا عهد حاضر، نهشته‌های دو طرف این گسل حدود ۳۰۰۰ متر اختلاف ارتفاع یافته‌اند. شواهد بدست آمده نیز بیانگر فرونشست دشت خزر و دشت ساحلی در امتداد گسل خزر است. سرعت فرونشست یکنواخت نیست و از شرق به غرب افزایش می‌یابد (نبوی، ۱۳۵۵).

۳-۵-۳- گسل رادکان

گسلی است از نوع راندگی با شیب حدود ۴۰-۳۰ درجه به سمت شمال غربی و با روند تقریباً شرقی - غربی در حدود ۱۵ کیلومتری جنوب کردکوی و بین گسل خزر و البرز قرار دارد که در اثر ساز و کار آن شیست‌های گرگان بر روی واحدهای سنگی کربونیفر زیرین رانده شده‌اند. به احتمال زیاد این گسل تا مرز شرقی ورقه و زیر سازند لار ادامه دارد. طول این گسل حدود ۵۰ کیلومتر است و تا کنون حرکت مخربی نداشته است. گسل رادکان به دلیل پوشش گیاهی در سطح زمین رخنمون ندارد.

۳-۵-۴- گسل درازنو

این گسله با سازوکار رانده به طول تقریبی ۳۰ کیلومتر با روند شرقی- غربی از حوالی روستای زیارت تا قلعه‌ی درازنو در جنوب شهرستان کردکوی کشیده شده است. عملکرد رانده این گسله با شیب به سمت جنوب موجب قرار گرفتن سازند لار در کنار شیست‌های گرگان گردیده و آهک‌های لار در مسیر گسله، حالت پرتگاهی شدیدی را خصوصاً در جنوب شموشک پیدا کرده‌اند.

۳-۵-۵- گسل علی‌آباد

این گسل، موجب راندگی سازند خوش‌یلاق بر روی مجموعه دگرگونی گرگان شده است. طول تقریبی این گسل ۴۰ کیلومتر، شیب آن به سمت جنوب و روندی تقریباً شرقی- غربی دارد. این گسل در قسمت‌های شرقی موجب راندگی سازند خوش‌یلاق بر روی ولکانیک‌های محمدآباد گشته و به سمت غرب با توجه به کاهش گسترش ولکانیک‌های مذکور موجب قرارگیری سازند خوش‌یلاق به صورت رانده بر روی شیست‌های گرگان شده است.

۳-۶- مطالعه پتروگرافی مقاطع میکروسکوپی نمونه‌های شیست‌های گرگان

همان طوری که در بخش‌های قبلی اشاره شد، سنگ‌های والد مجموعه دگرگونی گرگان شامل سنگ‌های رسوبی، آذرین و ولکانی کلاستیکی بوده که متحمل دگرگونی ناحیه‌ای ضعیفی شده‌اند و اثرات این دگرگونی بسته به کانی‌شناسی و مقاومت سنگ‌ها نسبت به عوامل دگرگونی، به صورت‌های مختلفی در آنها ظاهر شده است. به عنوان مثال سنگ‌های آذرین منطقه به دلیل ترکیب کانی‌شناسی خاص و مقاومت خود، به طور موضعی جهت دار شده و یک مرحله دگرگونی با تغییرات محسوس کانی‌شناسی نشان می‌دهند. عوامل دگرگونی در سنگ‌های رسوبی، علاوه بر ایجاد یک تورق آشکار، از نظر ترکیب کانی‌شناسی نیز منجر به دگرگونی خفیف درجه پائین شده‌اند. سنگ‌های آذرین ناحیه مورد مطالعه، دگرگونی ناحیه‌ای را با ظهور کانی‌های فشار و دمای پائین (زیر شیست سبز) نشان می‌دهند. این سنگ‌ها اکثراً در زون‌های برشی تورق بارزی نشان می‌دهند. به طور کلی با توجه به پاراژنز کانی‌شناسی

سنگهای دگرگونی گرگان، درجه دگرگونی در این سنگها نسبتاً ضعیف بوده و در حد زیرین رخساره شیست سبز یا زیر شیست سبز^۱ (زون کلریت) است. به علاوه شدت دگرگونی ناحیه‌ای از شمال به جنوب کاهش یافته، به نحوی که کلریت شیست‌ها و شیست‌های کوارتز - فلدسپاتی بخش‌های شمالی ناحیه به ترتیب به متاولکانیک‌های بازی و ماسه سنگهای دگرگون شده در بخش‌های جنوبی گرگان تبدیل شده‌اند (شاه‌پسندزاده، ۱۳۷۱).

در مبحث پتروگرافی، ویژگی‌های کانی‌شناسی و تحولات قابل مشاهده سنگ در مقیاس میکروسکوپی مورد بررسی قرار می‌گیرد تا از این رهگذر بتوان نام سنگهای مورد مطالعه را به طور دقیق‌تری مشخص نمود و در عین حال عکس‌العمل آنها را در مورد فرآیندهای پترولوژیکی به تفصیل مورد بحث و بررسی قرار داد. علائم اختصاری استفاده شده در تصاویر مربوط مقاطع در جدول زیر فهرست شده، و در تمامی اشکال یکسان می‌باشد (جدول ۱-۳).

جدول ۱-۳: علائم اختصاری مورد استفاده در اشکال این فصل

Qtz	کوارتز	Px	پیروکسن (اوژیت)
Plg	پلاژیوکلاز	Ap	آپاتیت
Chl	کلریت	Ct	کلسیت
Sph	اسفن	Opq	کانیهای اپک
Amp	آمفیبول	Epi	اپیدوت
St	استیلپنوملان	-	-

۳-۶-۱- بازالت اسپیلیتی

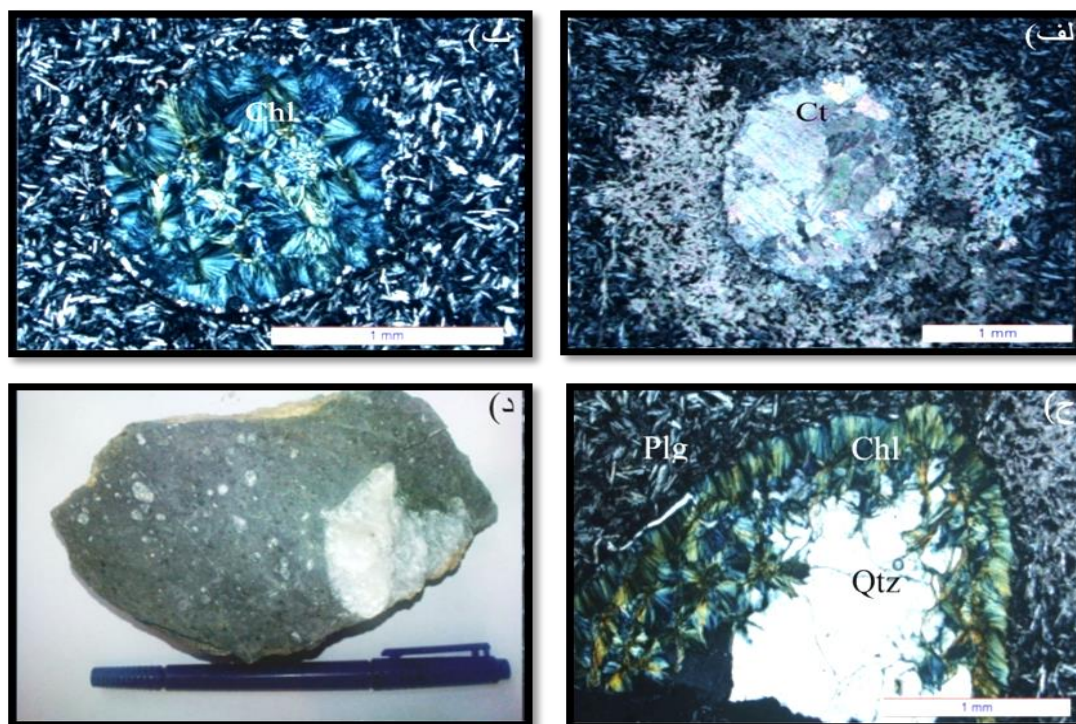
اسپیلیت‌ها، بازالت‌های زیر دریایی هستند که متحمل دگرسانی کف اقیانوسی یا همان دگرگونی بستر اقیانوسی شده‌اند. این سنگها، بازالت‌هایی سدییم دار هستند، که سدییم آنها حاصل از جانشینی متاسوماتیکی به وسیله آب دریاست (زارعی، ۱۳۸۱).

این سنگ در نمونه دستی به رنگ خاکستری تا سبز تیره بوده و بافت بادامکی نشان می‌دهد. حفرات

۱- Subgreen schist

آن به وسیله کانی‌های سفید (کوارتز و کلسیت) و سبز رنگ (کلریت و اپیدوت) پر شده‌اند. این نمونه بسیار محکم بوده و به سختی می‌شکند.

در مقطع میکروسکوپی دارای بافت اینترسرتال بوده، از تیغه‌های پلاژیوکلاز آلبیتی تشکیل شده که فضای بین آنها را شیشه پر کرده است. کانی‌های مشاهده شده در سنگ شامل تیغه‌های پلاژیوکلاز آلبیتی، کلریت، کوارتز و کلسیت می‌باشند. حفرات موجود که در اثر انبساط گازها در گدازه‌های آتشفشانی و نفوذی‌های کم عمق به وجود می‌آیند، به اشکال کروی تا تخم مرغی بوده، که در این نمونه به وسیله کوارتز ثانویه، کلریت و کلسیت پر شده‌اند و بافت حفره‌ای یا آمیگدال را که زیر مجموعه‌ی بافت‌های پورفیری است را به وجود آورده‌اند. بلورهای کلسیت از سمت دیواره به طرف داخل حفرات درشت می‌شوند و رشته‌های کلریت با بافت اسفرولیتی (شعاعی) و به صورت بسیار زیبایی درون حفرات را پر نموده‌اند. کانی کوارتز به صورت زئومورف با خاموشی موجی و حاشیه‌های مضرس دیده می‌شود (تصویر ۳-۴). خاموشی موجی حاکی از اعمال تنش‌های تکتونیکی (دگرگونی ناحیه‌ای) بر سنگ است.



تصویر ۳-۴: تصاویر میکروسکوپی در نور XPL، الف) پر شدگی حفره به وسیله کلسیت، ب) پر شدگی حفره با کلریت‌های اسفرولیتی، ج) پر شدگی حفره توسط کانی‌های کوارتز و کلریت، د) تصویر نمونه دستی برداشت شده از ناحیه جعفرآباد ملک.

۳-۶-۲- متاگابرو

این سنگها که در نقاطی چون دره ناهار خوران مشاهده می‌شوند، در نتیجه ترکیب کانی‌شناسی خاص و مقاومت آنها نسبت به تغییرات جزئی دگرگونی ناحیه‌ای (در حد زیرین رخساره شیست سبز)، اکثراً توده‌ای و فاقد تورق هستند. این سنگها در نمونه دستی به رنگ سبز روشن بوده و هیچ‌گونه جهت یافتگی یا لایه‌بندی نشان نمی‌دهند. کانی‌های تیره رنگ (پیروکسن) با چشم غیر مسلح به آسانی قابل رؤیت می‌باشند که بعضی مواقع جهت یافتگی ضعیفی در آنها دیده می‌شود. این نوع سنگها بسیار محکم بوده و به سختی با چکش شکسته می‌شوند.

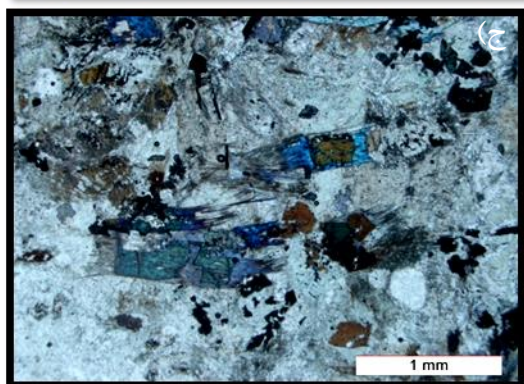
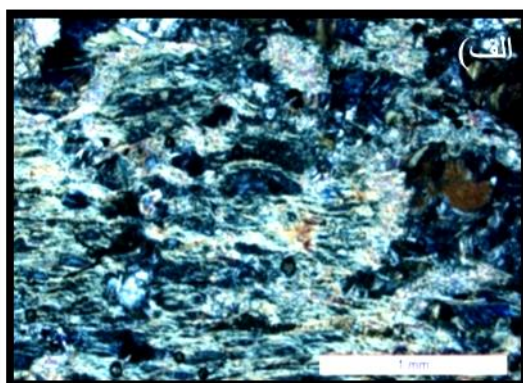
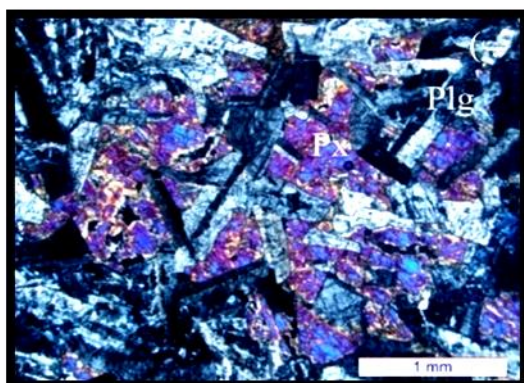
البته در زون‌های برشی، دگرشکلی شدید و کانیهای اولیه (پیروکسن‌ها) شدیداً به آمفیبولهای رشته‌ای تبدیل شده‌اند.

در مقطع میکروسکوپی، این سنگها دگرسانی کمی نشان می‌دهند. بافت اینترگرانولار (بافت حاصل از پر شدگی فضای بین تخته‌های پلاژیوکلاز توسط الیوین یا پیروکسن می‌باشد) و پوئی کیل‌افیتیک^۱ زیبایی نشان می‌دهد. مک بیرنی و نویس (McBirney & Noyes, 1979) خاطر نشان کرده‌اند که بافت پوئی کیل‌افیتیک ناشی از تبلور همزمان دو کانی پیروکسن و پلاژیوکلاز می‌باشد (آسیابان‌ها، ۱۳۷۵) (تصویر ۳-۵ - ب). بررسی برخی از مقاطع حاکی از وقوع برش خوردگی (Shearing) و کرنش بالای سنگهاست به طوری که در زون برشی سنگها به شدت میلونیتی و در حد رخساره شیست سبز دگرگون شده و جهت یافتگی شدیدی در کانیها ایجاد شده است (تصویر ۳-۵ - الف). کانی‌ها شامل: پیروکسن، آمفیبول (اکتینولیت)، پلاژیوکلاز، اپیدوت، کلریت، کلسیت، کانیهای اوپک، کانیهای رسی، آپاتیت و اسفن می‌باشند. بلورهای پلاژیوکلاز به صورت یوهدرال تا سابهدرال، تخته‌ای شکل، با ماکل آلیت می‌باشند. کانی‌های پیروکسن دو جهت رخ و برجستگی بالاتر داشته و بین تخته‌های پلاژیوکلاز را پر نموده‌اند. در برخی مقاطع پیروکسن‌های کلسیک (کلینوپیروکسن) و پلاژیوکلازهای کلسیک به

۱- Poikilophitic

آمفیبول‌های رشته‌ای (اکتینولیت) تجزیه شده‌اند، که به این نوع خاص از دگرسانی، اورالیتی شدن می‌گویند (تصویر ۳-۵ - ج). کانیهای کلینوزوئیزیت دارای برجستگی زیاد، خاموشی موجی، رنگ زرد روشن و فاقد چند رنگی می‌باشند. بلورهای اپیدوت ریز دانه با برجستگی بالا، رنگ تداخلی قوس و قزحی سبز تا زرد روشن با چند رنگی مشخصی از سبز تا زرد می‌باشند. کانیهای کلریت، اپیدوت، کلینوزوئیزیت و ترمولیت - اکتینولیت، نشانگر وقوع دگرگونی برگشتی هستند. در اثر دگرگونی برگشتی بعضی از پیروکسن‌ها به کلریت و برخی از پلاژیوکلازها به کلریت و سربسیت تبدیل شده‌اند (سوسوریتی شدن). آپاتیت به میزان فراوان و به صورت سوزن‌های دراز و یا کوتاه دیده می‌شود. اسفن از تجزیه پیروکسن‌ها به وجود آمده که به رنگ خیلی تیره می‌باشد و حاکی از نوع تیتان اوژیت پیروکسن است. فراوانی آپاتیت و اسفن به ترتیب نشانگر بالا بودن میزان P_2O_5 و TiO_2 و طبیعت آکالین ماگما می‌باشد.

(ب)

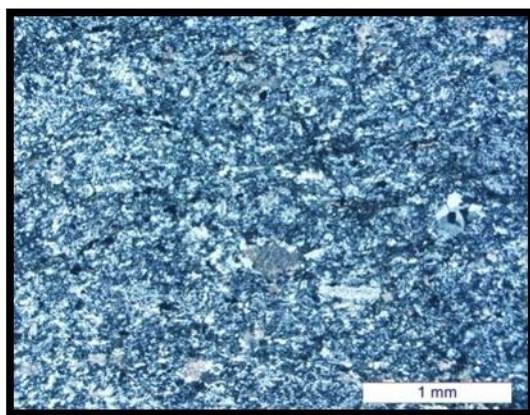


تصویر ۳-۵: (الف) جهت یافتگی کانی‌ها حاصل از دگرگونی، (ب) بافت پوئی‌کیل‌افتیک و کانی‌های پیروکسن و پلاژیوکلاز، (ج) اورالیتی شدن پیروکسن (در مرکز تصویر) (تصاویر در نور XPL می‌باشد).

۳-۶-۳- متاریولیت

این نوع سنگ که در جنوب کردکوی مشاهده شد، در نمونه دستی به رنگ سبز تیره و بسیار ریز دانه می‌باشد.

زمینه در مقطع میکروسکوپی متشکل از کوارتز (به میزان بیشتر)، سربیسیت و کلریت (به میزان کمتر) بوده و دارای دانه‌های کوچکی از کانی‌های اوپک می‌باشد. برخی فنوکریست‌های کوارتز به صورت بی‌شکل و با خاموشی موجی قابل مشاهده هستند، در ضمن فنوکریست‌هایی از کلسیت نیز دیده می‌شود (تصویر ۳-۶).



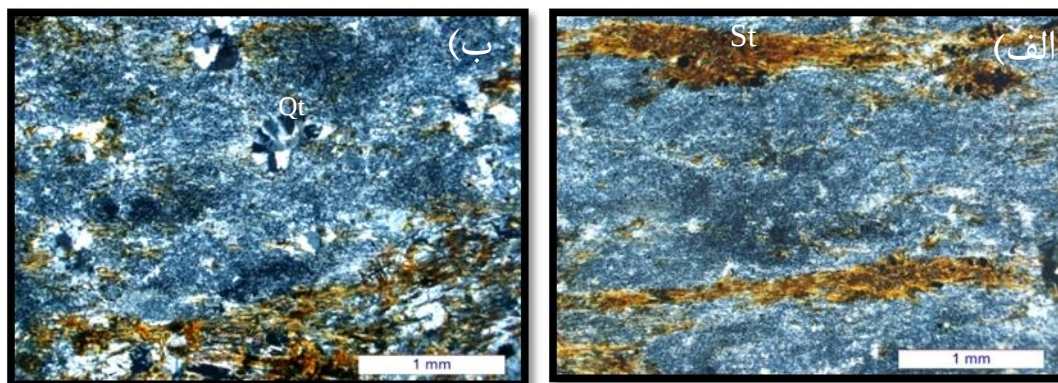
تصویر ۳-۶: تصویر مقطع میکروسکوپی متاریولیت در نور XPL (محل نمونه برداری، جنوب کردکوی)

۳-۶-۴- استیلپنوملان شیست

نمونه دستی این سنگ، رنگ سبز مایل به آبی داشته و شیستوزیته خوبی نشان می‌دهد به طوری که به آسانی در امتداد آن جدایش حاصل می‌کند.

در مقطع میکروسکوپی، کلریت، سربیسیت، کوارتز، کانی‌های اوپک و استیلپنوملان مشخص هستند. بلورهای استیلپنوملان فرم سوزنی داشته و با یک جهت رخ به موازات برگوارگی رشد نموده‌اند و یا به فرم دسته علفی دیده می‌شوند. این کانی با رنگ قهوه‌ای سوخته دارای چند رنگی واضحی از قهوه‌ای تیره تا روشن است (تصویر ۳-۷-الف). کانی مذکور دارای خاموشی مستقیم به موازات کشیدگی کانی بوده و غالباً به همراه کانی‌های دگرگونی کلسیت و کوارتز ثانویه یافت می‌شوند. دانه‌های منفرد کوارتز

به صورت بی‌شکل و با خاموشی موجی دیده می‌شوند (تصویر ۳-۷-ب). کانی‌های اوپک به صورت ذرات ریز پراکنده در زمینه وجود دارند. کانیهای سریسیت و کلریت نیز زمینه را تشکیل می‌دهند.



شکل ۳-۷: استیلپنوملان شیسیت (تصاویر در نور XPL تهیه شده‌اند، موقعیت نمونه دره توسکستان)

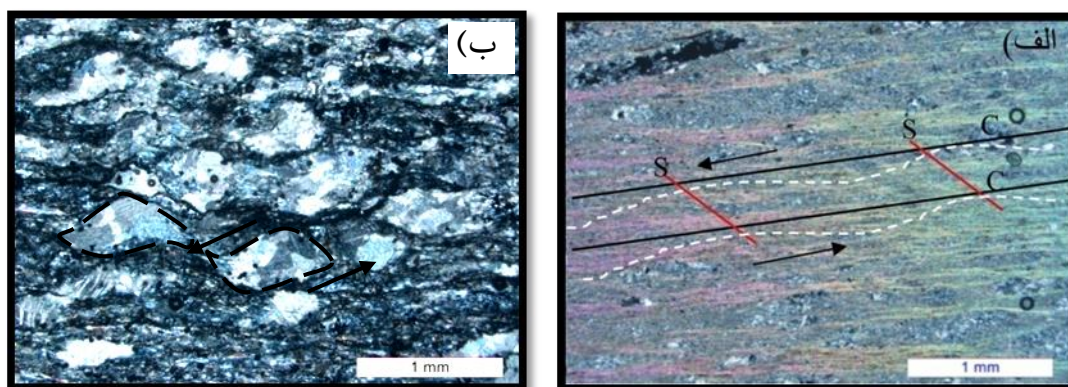
۳-۶-۵- سریسیت شیسیت

نمونه دستی، این سنگ به رنگ سبز بوده و لایه‌بندی موازی (شیستوزیته) نشان می‌دهد که در جهت آن به آسانی شکسته می‌شود. تمرکز کانی‌های فلسی شکل کلریت و سریسیت در سطوح شیسستوزیته سبب جلای ابریشمی در سطوح مذکور شده است. سنگ هنوز بافت پورفیری اولیه خود را حفظ کرده است.

کانیهای سریسیت، کلریت، مسکوویت، فلدسپار، کلسیت، اوپک و کوارتز در مقطع میکروسکوپی مشخص می‌باشند. زمینه از کوارتز و سریسیت و کانی‌های پراکنده اوپک تشکیل یافته است. فنوکریست‌ها به شکل سابه‌درال تا بی‌شکل بوده که سریسیتی شده‌اند، همچنین فنوکریست‌های بی‌شکلی از کلسیت ثانویه نیز قابل رؤیت می‌باشند. مطالعات میکروسکوپی حاکی از وقوع دگرشکلی است. برگوارگی آشکاری حاصل از جهت گیری کانی‌های مسکوویت و کلریت نشان می‌دهد. ساخت قابل مشاهده پورفیروبلاستیک بوده و پورفیروبلاست‌ها از نوع γ (سیگما) و به فرم فلس ماهی^۱ هستند. حداقل دو سری شیسستوزیته در سنگ قابل مشاهده است. برگوارگی به دور پورفیروکلاست‌ها (فلدسپار و کوارتز) چرخیده است. از این مطلب می‌توان وجود یک پروتولیت ریولیتی یا توف ریولیتی را

۱- Mica Fish

استنباط نمود. فابریک‌های $S - C$ نیز مشخص هستند. این فابریک‌ها در خلال برش خوردگی غیر هم محور شدید، زمانی که سنگ کرنش بالایی را متحمل می‌شود، تشکیل می‌شوند. برخورد دو دسته کلیواژ، بافتی ایجاد می‌کند که معمولاً تحت عناوین بافت فلس ماهی، شیبست لکه دار یا قشر صدفی توصیف می‌شوند. از اشکال فلس ماهی می‌توان به عنوان شاخص‌های تعیین جهت برش استفاده نمود و فابریک‌های $S - C$ ، جهت برش را آشکار می‌کنند (قاسمی، ۱۳۷۸). همان طوری که در شکل (۳-۸-الف و ب) نشان داده شده، این سنگ تحت برشی با مؤلفه چپ‌بر قرار گرفته است. فنوکریست‌ها در جهت جریان بوده و از این رو می‌توان سنگ مادر آتشفشانی ریولیت یا توف ریولیتی را برای این نمونه در نظر گرفت.

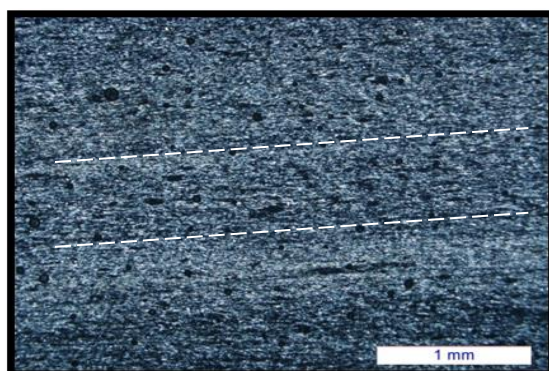


شکل ۳-۸: در تصویر (الف) فابریک‌های C (سطوح موازی حاشیه زون برش) و S (سطوح مایل بر حاشیه زون برش) و رابطه آنها با جهت برش نشان داده شده است. تصویر (ب) از فلس ماهی موجود در این سنگ شیبستی به عنوان شاخص تعیین جهت برش استفاده شده است. تصاویر در نور XPL بوده و شیبست‌زیتته در شکل الف با خط چین مشخص شده است. (محل نمونه برداری، دره‌های ناهارخوران و توسکستان)

۳-۶-۶- فیلیت

فیلیت‌های منطقه مورد مطالعه از دگرگونی سنگهای رسوبی دانه ریز نظیر گل‌سنگها، توف‌ها و یا ترکیبی از این دو به وجود آمده‌اند. تشخیص منشأ فیلیت‌ها بر اساس سنگهای همراه، وجود یا عدم وجود ساختمان‌های رسوبی و رنگ آنها کم و بیش امکان پذیر است (شاه‌پسندزاده، ۱۳۷۱). این سنگها بافت ریز دانه دارند، به طوری که اندازه دانه‌های تشکیل دهنده آنها کمتر از ۰/۱ میلیمتر است.

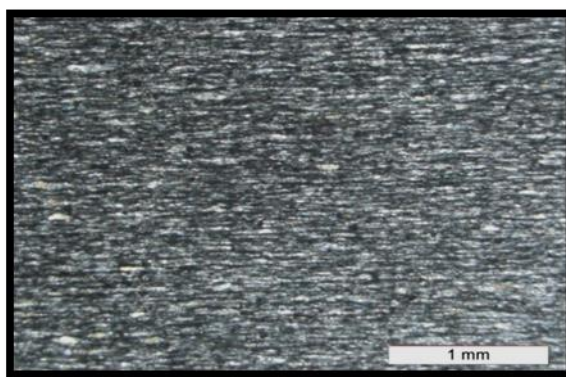
نمونه‌های دستی این سنگ به رنگ سبز تیره تا خاکستری، با لایه‌بندی بسیار ظریفی که حاصل از جهت یافتگی کانی‌هاست بوده و در امتداد لایه‌بندی به آسانی جدایش حاصل می‌کند. کلیواژ اسلیتی زیبایی در مقطع میکروسکوپی قابل مشاهده است. زمینه از کانی‌های رسی، سریسیت و دانه‌های ریز کوارتز به صورت زئومورف با حاشیه‌های مضرس و خاموشی موجی و برخی کانیهای اوپک تشکیل شده است (شکل ۳-۹).



شکل ۳-۹: تصویر مقطع میکروسکوپی فیلیت در نور XPL، کلیواژها با خط چین مشخص شده است. (محل نمونه برداری، جنوب روستای نوچمن جنوب روستای شמושک بالا جنوب و جنوب شرقی روستای بالا جاده).

۳-۶-۷- اسلیت

اسلیت سنگی بسیار ریز دانه است که پائین ترین درجه دگرگونی را به نمایش می‌گذارد (Yardley et al, 1990). این سنگها حاوی ذرات کوارتز، فلدسپار و کانی‌های اوپک با یک ماتریکس ریزدانه از سریسیت و برخی کانی‌های رسی بوده، لامینه‌بندی کوچک مقیاس و کلیواژ اسلیتی نیز در مقطع میکروسکوپی مشهود می‌باشند (شکل ۳-۱۰).



شکل ۳-۱۰: تصویر مقطع میکروسکوپی اسلیت در نور XPL (محل نمونه برداری جنوب روستای قرن‌آباد).

۳-۷- بحث و نتیجه گیری

با توجه به مطالعات گذشته و همچنان که در این فصل آشکار گردید، وجود مواد مادری ولکانیک (ریولیت، بازالت) که نشانگر فوران‌های متناوب در حوضه رسوبی است، به همراه آذرآواری‌ها، شیل‌ها، ماسه سنگها و حتی لایه‌های کربناتی، سنگهای شیست‌های گرگان را تشکیل داده‌اند، توده‌های گابرو دیوریتی نیز درون آنها نفوذ کرده، و این مجموعه متحمل دگرگونی در حد رخساره شیست سبز زیرین به همراه حداقل دو فاز دگرشکلی شده است. حداقل یکی از دگرشکلی‌ها ناشی از عملکرد زونهای برشی است که با میلونیتی کردن سنگها به همراه بوده است.

فصل چهارم

ژئوشیمی و آلودگی

آلاینده‌های فلزی سنگین

در خاک‌ها

۴-۱- کلیات

ممکن است فزونی یا کمبود عناصری خاص در داخل سنگ‌ها، خاک‌ها و یا آب، سبب بیماری‌های خاصی در انسان‌ها و سایر جانداران گردد. اما به هر حال، روابط بین ژئوشیمی محیط زیست و سلامت بشر پیچیده است. با آنکه آنومالی‌های ژئوشیمیایی مؤثر بر سلامتی، به طور طبیعی رخ می‌دهند، اما انسان‌ها نیز می‌توانند از طریق فعالیت‌های خود چون دفع فاضلاب، استفاده بی‌رویه از کودها، آفت‌کش‌ها، حشره‌کش‌ها، مایعات شیمیایی و غیره، به شکل زیانباری بر محیط زیست اثر بگذارند. واژه آلودگی "Pollution" از کلمه لاتین "Polluere" گرفته شده که به معنای خاکی شدن یا آلوده شدن است. آلودگی، ممکن است به صورت تغییرات ناخوشایند فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیکی آب، خاک و هوا تعریف شود که بر زندگی بشر، گیاهان و جانوران مرتبط با آنها، فرآیندهای صنعتی و سرمایه‌های فرهنگی اثر گذار است. منابع آلودگی، اساساً به دو گروه تقسیم بندی می‌شوند: الف) طبیعی^۱ ب) انسان‌زاد^۲. نوع طبیعی شامل آلودگی‌های ناشی از سازندهای زمین‌شناسی، معادن، چشمه‌های معدنی، منابع آب‌های شور و لب شور می‌باشد. علاوه بر این، می‌توان منابع آلودگی را به صورت منابع نقطه‌ای^۳ و انتشاری^۴ نیز تقسیم بندی نمود. از منابع نقطه‌ای، می‌توان به خروجی‌های حاصل از فاضلاب‌های کشاورزی و صنعتی و خروجی‌های حاصل از لندفیل‌ها اشاره کرد. منابع انتشاری در ارتباط با هوازدگی کانیها، فرسایش زمین‌های بکر و جنگل‌ها شامل بقایای گیاهان طبیعی و یا به طور مستقیم یا غیر مستقیم در ارتباط با فعالیت‌های بشر از قبیل فعالیت‌های صنعتی، حمل و نقل، کاربرد کودها، حشره‌کش‌ها و آفت‌کش‌ها در کشاورزی و فرسایش خاک از نواحی تحت کشاورزی، معدنکاری و غیره می‌باشند (Misra et al., 2009). آدریانو (Adriano, 1986) بیان می‌دارد که عنصر کمیاب، عنصری است که در مواد طبیعی نظیر لیتوسفر به میزانی کمتر از ۰/۱ درصد (1000 ppm)

۱- Natural

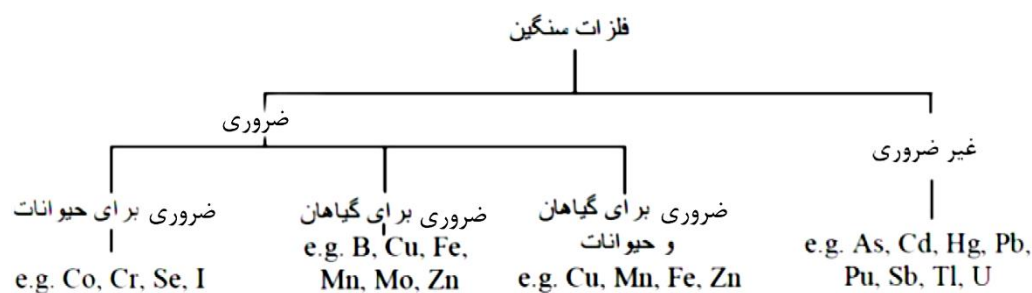
۲- Anthropogenic

۳- Point

۴- Diffuse

حضور دارد. این عناصر شامل فلزات کمیاب، فلزات سنگین، عناصر غذایی کم مصرف (که به میزان کمتر از ۵۰ ppm در گیاه وجود دارند) و مواد معدنی کم مقدار می‌باشند (اوستان، ۱۳۸۳). در واقع، اکثراً میانگین تمرکز آنها کمتر از ۱۰۰ ppm است (Alloway, 1995). لنتج (lenntech, 2004) فلزات سنگین را چنین تعریف می‌کند: هر عنصری که چگالی نسبتاً بالایی داشته و حتی در تمرکزهای پائین هم خواص سمی داشته باشد. آدریانو (Adriano, 2001) بیان می‌دارد که عناصر سنگین به استثنای آرسنیک، بور و سلنیم به تعدادی از فلزات و یون‌های آنها اطلاق می‌شود که غالباً چگالی بالاتر از 6 g/cm^3 دارند. حضور فلزات سنگین در محیط زیست، بسیار مشکل ساز است. این امر به پایداری آنها بر می‌گردد، به این صورت که فلزات سنگین برخلاف سایر آلاینده‌های آلی از طریق شیمیائی یا فرآیندهای زیستی، در طبیعت قابل تجزیه نبوده، در نتیجه، پس از ورود به بدن موجودات زنده، در بافت‌ها ذخیره شده و می‌توانند در طول زنجیره غذایی در اعضای بالاتر زنجیره به مقادیر بسیار بیشتری تجمع یابند. به علاوه، آنها می‌توانند جایگزین املاح و مواد معدنی مورد نیاز بدن جانداران شده و از این طریق موجب به مخاطره افتادن سلامتی آنها شوند (محمدی، ۱۳۸۵). دو گروه اصلی از عناصر کمیاب از نظر سلامتی حائز اهمیت هستند (شکل ۴-۱). عناصر Fe, Mn, Ni, Co, Cr, Cu, Zn, V, Mo, Sn, Se, I, F برای جانوران ضروری می‌باشند (Mills, 1996). در مقابل، عناصری وجود دارند که به طور بالقوه مضر بوده و حتی در سطوح پائین نیز اثرات فیزیولوژیکی زیانبار قابل توجهی دارند. این عناصر شامل فلزات سنگینی از قبیل As, Cd, Pb, Hg و برخی عناصر نوزاد اورانیوم می‌باشند. آلومینیم نیز می‌تواند در مقادیر کم، اثرات فیزیولوژیکی مضر در گیاهان و جانوران به خصوص ماهی‌ها داشته باشد. در واقع تمامی عناصر کمیاب در صورت هضم یا استنشاق در مقادیر قابل توجه (بالا) و مدت زمان کافی، می‌توانند سمی و یا حتی کشنده باشند (Bell, 1998).

ماده سمی به این صورت تعریف می‌شود: در صورتی که یک ماده در غلظت‌هایی بالاتر از یک حد معین، مانع از رشد یا متابولیسم یک ارگانیسم شود، ماده‌ای سمی محسوب می‌گردد (Thorntorn & Plant, 1980).



شکل ۴-۱: نمودار طبقه بندی بیوشیمیایی فلزات سنگین (Mirsal, 2008).

به هر ترتیب، یک قانون وجود دارد، به این صورت که تمامی فلزات (به جزء مولیبدن) در مقادیر pH پائین، بسیار انحلال پذیر و قابلیت دسترسی زیستی زیادی دارند، از این رو مشکلات سمناکی آنها در محیط‌های اسیدی بسیار جدی تر است (Mirsal, 2008).

۴-۲- خاک

خاک جزئی از سیستم حیات است. به دلیل دخالت مستقیم خاک در چرخه زندگی، عده‌ای خاک را نه یک جسم جامد، بلکه موجودی زنده می‌دانند. این فرض، علاوه بر فعل و انفعالات شیمیایی و فعالیت میکروارگانیسم‌هایی که در آن فعالاند، از آنجا قوت می‌یابد که تمامی مواد و عناصری که در خاک وجود دارند، در پیکره‌ی گیاهان نیز وجود داشته و هر آنچه در خاک و پیکره‌ی گیاهان وجود دارد، کم و بیش در پیکره جانوران و انسان نیز موجود است.

تا کنون، تعاریف مختلفی از خاک ارائه شده است. اداره حفاظت خاک ایالات متحده آمریکا آن را به صورت زیر تعریف نموده: "خاک مجموعه‌ای از مواد طبیعی سطح خشکی‌هاست که دارای موجودات زنده بوده و گیاهان در آن رشد می‌کنند و یا می‌توانند رشد کنند". زمین‌شناسان، اغلب خاک را به عنوان محصول هوازدگی سنگها و کانیها در نظر گرفته و مطالعه می‌کنند. در حالی که متخصصین کشاورزی آن را به عنوان محیط رشد گیاه مورد مطالعه قرار می‌دهند (صادقی، ۱۳۸۰).

کانیهای حاضر در خاک، معمولاً حاصل هوازدگی قطعات سنگی (تجزیه شیمیایی) و متشکل از کانیهای ثانویه‌ای چون فیلوسیلیکات‌ها یا کانیهای رسی، اکسیدهای Al, Fe, Mn و بعضی اوقات

کربنات‌ها (CaCO_3) می‌باشند. مواد آلی آن نیز شامل ارگانوسم‌های زنده (مزوفونا و میکرو ارگانوسم‌ها)، مواد گیاهی پوسیده و هوموس کلوئیدی است. در جریان هوازدگی، سنگهای محکم و پایدار، تحت تأثیر عواملی چون تغییرات دما، یخ زدگی و ذوب برف، انحلال و غیره، تجزیه می‌شوند. نرخ و ماهیت هوازدگی شیمیایی، بسیار متنوع بوده و به وسیله متغیرهای فراوانی از قبیل نوع سنگ مادر، توپوگرافی، آب و هوا و فعالیت بیولوژیکی کنترل می‌شود (Islam, 2002). کانیهای انحلال پذیر، طی واکنش اسید کربنیک و آب حل می‌شوند، در حالی که کانیهای نسبتاً غیر قابل انحلال مثل کوارتز به ذرات کوچکتر شکسته می‌شوند. نتیجه نهایی و مهمترین اثر هوازدگی، تشکیل و توسعه افق خاک است. هوازدگی، همچنین منجر به تهی یا غنی شدگی از فازهای کانیایی می‌گردد که نهایتاً بر تمرکز فلزات کمیاب در خاک اثر می‌گذارد (Bruand, 2002). از میان عوامل فوق، آب و هوا مهمترین عامل در توسعه خاک‌ها می‌باشد، به طوری که برخی زمین‌شناسان این ایده را مطرح نمودند که نوع خاک در مناطق با آب و هوای یکسان، صرف نظر از نوع سنگ مادر، مشابه هم می‌باشند. به همین صورت، برای یک سنگ مادر خاص، نوع خاک در شرایط آب و هوایی مختلف تغییر می‌کند. زمان نیز عامل مهمی در نوع خاک است (حافظی مقدس، ۱۳۸۸).

عموماً در مناطق دارای آب و هوای گرم و مرطوب (همچون ناحیه مورد مطالعه)، شرایط ایده آلی برای گسترش هوازدگی شیمیایی و انتشار عناصر وجود دارد. در این مناطق، فرآیندهای هوازدگی فیزیکی و شیمیایی نیز به وفور عمل می‌کنند. در نتیجه، محصولات حاصل، یعنی خاک‌های سطحی، از گسترش زیادی برخوردارند. عوامل مؤثر در گسترش هوازدگی شیمیایی در این گونه مناطق عبارتند از:

- وجود پوشش گیاهی که از زهکشی سریع آب در سطح زمین جلوگیری نموده و موجب نفوذ هر چه بیشتر آب به داخل زمین و بالا رفتن سطح آب‌های زیر زمینی می‌شود. در نتیجه، سنگها تا عمق زیاد و به مدت طولانی از آب اشباع می‌شوند.

– تجزیه ترکیبات آلی و فعل و انفعالات شیمیایی مربوط به تشکیل هوموس که درجه اسیدیته خاک و آب‌های زیرزمینی را افزایش داده و موجب تسریع انحلال سنگهای آذرین، دگرگونی و رسوبی و گسترش حفره‌ها و شکستگی‌ها (به ویژه در سنگ‌های کربناتی) می‌شود.

– عایق گرمایی بودن پوشش گیاهی که مانع هدر رفتن گرمای تولید شده در واکنش‌های شیمیایی حاصل از تجزیه مواد آلی موجود در خاک و افزایش دمای خاک و آب‌های زیرزمینی شده و در نتیجه باعث تسهیل واکنش‌های شیمیایی می‌شوند (گروه اکتشافات ژئوشیمیایی طرح پی جویی، ۱۳۷۸). خاک به عنوان بخشی از اکوسیستم سطحی، نقش مهمی در گردش عناصر ایفا می‌کند. این بخش، وظایفی همچون ذخیره سازی، خنثی سازی، پاکسازی و انتقال عناصر را بر عهده داشته و در واقع، رابط بین بخش‌های زنده و غیر زنده است. خاک به عنوان فیلتر فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیکی و جذب کننده آنچه که وارد آن می‌شود، عمل می‌کند. اگر چه، خاک بزرگترین تصفیه کننده طبیعت است، ولی ظرفیت آن نامحدود نیست و ممکن است بسیاری از مواد سمی که به آن اضافه می‌شوند به حد خطرناک رسیده و انسان، احشام و یا گیاهان را مسموم کند. ممکن است این مواد برای میکروارگانیسم‌های خاک مضر بوده و با از بین رفتن یا کند شدن فعالیت آنها، سرعت تجزیه آنها در خاک باز هم کاهش یابد (صادقی، ۱۳۸۰).

به طور کلی، به هرگونه تغییر در ویژگی‌های اجزای سازنده خاک، به طوری که استفاده از آن را ناممکن سازد، آلودگی خاک گویند (دبیری، ۱۳۸۲).

۴-۳- حضور عناصر در محیط

شکل یا گونه‌ی شیمیایی عناصر، بر توزیع، تحرک و در نهایت سمیت‌زایی آنها مؤثر است. برخی از عوامل مهم کنترل کننده گونه و تحرک عناصر کمیاب شامل: دما، pH، Eh، CEC، فراوانی و گونه لیگاندها، آنیون‌ها و کاتیون‌های اصلی، حضور یا غیاب مواد آلی به صورت معلق یا حل شده، وضعیت زهکشی و فعالیت‌های بیولوژیکی هستند (Tijani et al., 2006, He et al., 2005, Heranandez et

(al., 2003). از بین موارد فوق، دو عامل pH و Eh، انحلال پذیری و تحرک عناصر را مستقیماً تحت کنترل دارند (جدول ۴-۱). انحلال شیمیایی یک عنصر اساساً از تغییرات حالت اکسیداسیون تأثیر می‌پذیرد، در صورتی که واکنش‌های انحلالی شامل، هیدرولیز، کمپلکس‌شدگی با مواد معدنی، کمپلکس شدن با آنیون‌های کوچکتر آلی (نظیر اوگسالات) و جذب/واجذب تحت کنترل pH هستند (Bell, 1998).

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

جدول ۴-۱: روابط کلی میان pH و Eh و برخی عناصر (Plant et al., 1996).

تحرک نسبی	شرایط محیطی			
	اکسیدان	اسیدی	خنثی - قلیایی	احیاء
بسیار زیاد	I	I	I, Mo, U, Se	I
زیاد	Mo, U, Se, F, Ra, Zn	Mo, U, Se, F, Ra, Zn, Cu, Co, Ni, Hg	Fe, Ra	Fe, Ra
میانه	Cu, Co, Ni, Hg, As, Cd	As, Cd	As, Cd	
اندک	Pb, Be, Bi, Sb, Ti	Pb, Be, Bi, Sb, Ti, Fe, Mn	Pb, Be, Bi, Sb, Ti, Fe, Mn	Fe, Mn
بسیار اندک تا نامتحرک	Fe, Mn, Al, Cr	Al, Cr	Al, Cr, Zn, Cu, Co, Ni, Hg	Al, Cr, Mo, U, Se, Cu, Co, Ni, Hg, As, Cd, Pb, Be, Bi, Sb, Ti

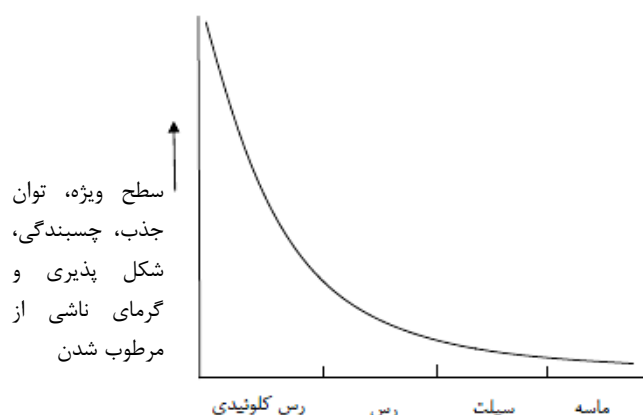
کمترین میزان تحرک فلزات در خاکی با pH و CEC نسبتاً بالا مشاهده می‌شود (Baker, 1993). در صورت وجود ماده آلی در محیط، کمپلکس‌های ارگانومتالیک پایداری تشکیل می‌شوند که سبب افزایش تحرک عناصر کمیاب می‌گردند. تحرک عناصر کمیاب توسط شرایط فیزیکوشیمیایی و

واکنش‌های متقابل سایر اجزای شیمیایی کنترل می‌شود، اما برای هر عنصر به صورت انفرادی متفاوت می‌باشد (Edmunds & Smedley, 1996).

تمامی عناصر طبیعی شناخته شده، در سنگ‌ها حضور دارند، اما ترکیبات شیمیایی و یا معدنی حاوی آنها بین گروه‌های اصلی سنگی متفاوت و متنوع است (جدول ۴-۲). به عنوان مثال تورنتون و پلانت (Thornton and Plant, 1980) نشان دادند که نواحی پوشیده شده از سنگهای آذرین اسیدی یا ماسه سنگ‌ها، به طور کلی حاوی مقادیر پائین‌تری از عناصر کمیاب ضروری مخصوصاً عناصری چون Fe, Mn, Ni, Co, V, Zn, Cr نسبت به نواحی پوشیده شده از سنگهای آذرین الترابازیک یا شیل‌ها هستند. تمرکز عناصر کمیاب در خاکها بکر عمدتاً به نوع سنگ بستر و مواد مادری که خاک از آنها حاصل شده و فرآیندهای خاک‌زایی بستگی دارد (Mitchell, 1974). رابطه میان تمرکز فلزات در خاک‌ها و مواد مادری توسط باوون (Bowen, 1979) مورد بررسی و بعدها به وسیله مارتین و کاتری (Martin and Coughtrey, 1982) مورد بحث قرار گرفت.

مقدار فلز سنگین خاکها حاصل از سنگهای دگرگونی به سنگ والد دگرگون شده بستگی دارد. مقدار سرب و کروم در خاکها مناطق جنگلی فرانسه که بر روی شیست‌ها توسعه یافته‌اند، بیش از حد معمول اروپا و جهانی است (Hernandez et al., 2003)، در حالی که خاک‌های شیستی شمال ایرلند، تمرکز میانه‌ای از اکثر عناصر دارند (Jordan et al., 2007). سنگهای رسوبی تقریباً ۷۵ درصد سنگهای سطح زمین را تشکیل می‌دهند. بنابراین، به لحاظ مواد مادری خاک از انواع آذرین مهم‌تر هستند. از سوی دیگر تمرکز عناصر کمیاب در این سنگها و به طبع خاکها حاصل از آنها به کانی‌شناسی و ویژگی‌های جذبی مواد رسوبی، خمیره و تمرکز فلزات در آبی که رسوبات در آن نهشته شده‌اند، بستگی دارد (Alloway, 1995). خاکها حاصل از مواد هوازده درشت دانه چون ماسه‌ها و ماسه سنگ‌ها و خاکها حاصل از سنگهای آذرین اسیدی چون ریولیت و گرانیت از نظر مقدار عناصر غذایی مهمی مثل مس، روی و کبالت، نسبت به خاکها حاصل از سنگهای رسوبی دانه ریزی چون رس‌ها و شیل‌ها و سنگهای آذرین بازیک، فقیرتر هستند (He. et al., 2005). شیل‌های سیاه یا بیتومین‌دار)

حاوی تمرکزهای بالایی از چندین فلز و شبه فلز از قبیل V, Zn, Ag, As, Cd, Cu, Pb, Mo, U, هستند (Alloway, 1995). در خاک‌ها با بافت دانه ریزتر، آبشویی عناصر کمیاب به خاطر پیوند قوی آنها با کلوئیدهای خاک محدود می‌گردد، در صورتی که در خاک‌ها ماسه‌ای به خصوص تحت شرایط اسیدی، آبشویی می‌تواند عامل مهمی در خروج عناصر باشد (He et al., 2000) (شکل ۲-۴).



شکل ۲-۴: رابطه میزان اندازه ذرات و توان جذب، با کاهش اندازه ذرات خاک، سطح ویژه، توان جذب، چسبندگی، شکل پذیری و گرمای ناشی از خیس شدگی افزایش می‌یابد (Brady, 1984).

مقادیر بالای عناصر کمیاب، گاهی با نواحی کانی سازی فلزی نیز در ارتباط هستند. اکثر کانیهای سنگهای آذرین، زمانی که در معرض هوازدگی شیمیایی قرار بگیرند به میزان قابل توجهی دگرسان می‌شوند (جدول ۳-۴). برخی از عناصر ممکن است در جریان این تغییرات از دست بروند، در صورتی که برخی دیگر ممکن است افزایش یابند. همان طوری که ذکر شد مقدار کل عناصر کمیاب در خاک‌ها، انعکاسی از درجات متفاوت هوازدگی و نوع مواد مادری است، هر چند که اثر مواد مادری بر مقدار این عناصر با توسعه‌ی خاک کاهش می‌یابد (Zhang et al., 2002). کانیهای رسی، محصول هوازدگی سنگ‌ها بوده و اثر مشخصی بر ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی خاک‌ها دارند. شرکت آنها در خصوصیات شیمیایی خاک، ناشی از سطح ویژه نسبتاً بزرگ و بار سطحی پایدار و منفی آنهاست. معمول‌ترین انواع کانیهای رسی شامل کائولینیت، ایلیت، اسمکتیت (مونت موریلونیت) هستند (Alloway, 1995). ارتباط نزدیکی بین مقدار رس و عناصر کمیاب در بسیاری از مطالعات یافت شده است (Mermut et al., 1996, Adriano, 1986).

فصل چهارم: ژئوشیمی و آلودگی آلاینده‌های فلزی سنگین در خاک‌ها

جدول ۴-۲: تمرکز معمول برخی عناصر در انواع سنگ‌ها و میانگین تمرکز آنها در پوسته زمین و خاک بر حسب ppm (a- Bowen, 1979, b- Turekian and Wedepohl, 1961, c- Kabata-Pendias and Mukherjee, 2007, d- Tourtelot, 1971, e- Leckie & Parks, 1978, f- Jordan et al, 2007, g- Carral et al, 1995, مهندسين مشاور معدنكاو، ۱۳۷۹ h-)

عنصر	As	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Mo	Ni	Pb
چگالی (g/cm ³)، 20 °C	۵۷۸	۸/۶۵	۸/۹	۷/۱۹	۸,۹۶	۷/۸۷	۷/۴۴	۱۰/۲	۸/۹	۱۱/۳۵
پوسته (میانگین) ^(a)	۱/۵	۰/۱۱	۲۰	۱۰۰	۵۰	۴۱۰۰۰	۹۵۰	۱/۵	۸۰	۱۴
سنگ‌های آذرین	تراپافیک	۰/۳ ^(d)	۱۵۰ ^(d)	۱۸۰۰ ^(d)	۱۵ ^(d)	۹۴۰۰۰ ^(d)	۱۵۰۰ ^(e)	۰/۳ ^(d)	۲۰۰۰ ^(d)	۱ ^(d)
	بازالتی	۰/۲ ^(d)	۵۰ ^(d)	۲۰۰ ^(d)	۹۰ ^(d)	۸۶۵۰۰ ^(d)	۱۵۰۰ ^(e)	۱/۵ ^(d)	۱۴۰ ^(d)	۶ ^(d)
	گرانیتی	۰/۲ ^(d)	۵۰ ^(d)	۲۰ ^(d)	۱۵ ^(d)	۳۷۰۰۰ ^(e)	۴۰۰ ^(e)	۱/۴ ^(d)	۸ ^(d)	۱۸ ^(d)
سنگ‌های رسوبی	شیل ^(b)	۱۳	۰/۳	۱۹	۹۰	۴۷۲۰۰	۸۵۰	۲/۶	۶۸	۲۰
	ماسه سنگ	۲ ^(d)	۰/۵ ^(d)	۰/۳ ^(d)	۳۵ ^(d)	۹۸۰۰ ^(d)	۳۹۲ ^(e)	۰/۳ ^(d)	۲ ^(d)	۱۲ ^(d)
	کربنات	۱/۷ ^(d)	۰/۵ ^(d)	۰/۱ ^(d)	۴ ^(d)	۳۸۰۰ ^(d)	۸۴۲ ^(e)	۰/۴ ^(d)	۲۰ ^(d)	۹ ^(d)
سنگ‌های دگرگونی	شیست	۱۰۸۴ ^(b)	۷/۱۰ ^(d)	۲۲/۶۸ ^(d)	۲۲/۱ ^(d) ۳۱/۸۹ ^(b)	۳۳۲۰۰ ^(f)	۳۳۶ ^(d)	۰/۹۷ ^(b)	۱۲/۲۹ ^(f)	۳۲/۴۳ ^(b) ۱۷/۱ ^(f)
	گنیس-شیست ^(g)	—	—	۳۴	۳۵	۳۳۰۰۰	۳۹۵ ^(d)	—	۳۸	۵۰
رسوبات ^(a) (میانگین)	۷/۷	۰/۱۷	۱۴	۷۲	۳۳	۴۱۰۰۰	۷۷۰	۲	۵۲	۱۹
خاک ^(a) (میانگین جهانی)	۶	۰/۳۵	۸	۷۰	۳۰	۴۰۰۰۰	۱۰۰۰	۱/۲	۵۰	۳۵

جدول ۴-۴: سری‌های میل ترکیبی فلزات سنگین به سازندگان خاک (Tyler and McBride, 1982)

میل ترکیبی	مواد
Cu > Pb > Zn > Cd	اکسیدهای Al (آمورف)
Cu > Pb > Zn > Cd	گوئیتیت
Pb > Cu > Zn > Cd	اکسیدهای Fe (آمورف)
Cu > Zn > Cd	اکسیدهای Mn
Cu > Pb > Zn	اسید فولویک (pH = 5)
Zn > Cu > Pb	اسید هیومیک (pH = 4-7)
Cu > Pb > Cd > Zn	اسید هیومیک (pH = 4-6)

بخش محلول در آب و قابل مبادله، به عنوان بخش‌هایی که از نظر زیستی قابل دسترسی هستند، لحاظ می‌شوند. در حالی که بخش‌های پیوندهای اکسیدی، کربناتی و مواد آلی ممکن است به طور بالقوه قابل دسترسی زیستی باشند، ولی اجزای باقی مانده در کانیه‌های مقاوم عمدتاً برای گیاهان و میکروارگانیسم‌ها قابل دسترسی نیستند. نسبت این اجزا بین خاک‌ها، متفاوت است و به میزان زیادی قابلیت دسترسی زیستی و تحرک عناصر کمیاب را در خاک تعیین می‌کنند. عوامل دیگری مثل pH، مقدار مواد آلی، مقدار و فرم اکسیدها و کربنات‌ها، خصایص مربوط به بار الکتریکی و ترکیب کانی نیز قابلیت دسترسی زیستی و حمل و نقل عناصر کمیاب را درون خاک و اکوسیستم‌های زراعی کنترل می‌کنند (Fageria, 2002). فرآیندهای شیمیایی کنترل کننده تحرک و قابلیت دسترسی عناصر کمیاب شامل انحلال - رسوب، اکسیداسیون - احیاء، تفکیک - کمپلکس شدن، جذب - واجذب و کی‌لیت شدن^۱ (فرآیندی که طی آن عناصر کمیاب کمپلکس‌های پایداری با لیگاندهای آلی تشکیل می‌دهند) هستند. همه این فرآیندها به یک میزان برای همه عناصر اهمیت ندارند اما همه آنها متأثر از pH و فرآیندهای بیولوژیکی خاک هستند (He Zl, 1998). انحلال - ته نشست، فرآیندی مهم است

۱ - Chelation

که قابلیت انحلال عناصر کمیاب را در خاک‌ها آهکی و خاک‌ها با pH بالاتر از ۷ کنترل می‌کند. فلزات می‌توانند روی سطح کلئیدهای خاک به واسطه جذب غیر مخصوص (از طریق نیروی الکترواستاتیک) و جذب مخصوص (تشکیل پیوندهای شیمیایی بین یون و سطح) جذب سطحی شوند (Harter, 1991). هر دو مورد در خاک‌ها رواج دارند. جذب، عملی وابسته به pH بوده که عموماً با افزایش آن، افزایش می‌یابد. مواد آلی چون اسیدهای هیومیک، اسیدهای فولویک و سایر اسیدهای آلی که در جریان تخریب مواد آلی یا خروج از ریشه گیاهان در محیط ایجاد می‌شوند، می‌توانند به صورت لیگندهایی برای کی‌لیتی شدن عناصر کمیاب در خاک به کار روند. بسیاری از اسیدهای آلی مصنوعی چون ^۱EDTA، ^۲DTPA و ^۳HEDTA برای افزایش تحرک و دسترسی عناصر کمیاب برای گیاهان در گلخانه‌ها یا زمین‌های زراعی مورد استفاده قرار می‌گیرند (Norvell, Marschner, 1995, He, 1998). (1991).

۴-۴- بررسی رفتار ژئوشیمیایی برخی از فلزات در خاک‌ها و اثرات زیست محیطی آنها

۴-۴-۱- آرسنیک

آرسنیک شبه فلزی بلورین، شکننده با سه شکل آلوتروپی خاکستری، سیاه و زرد رنگ می‌باشد. این عنصر به گروه ۱۵ جدول تناوبی تعلق داشته و از نظر شیمیایی با فسفر شباهت دارد. در تماس با هوا به سرعت تیره و اکسیده شده و هنگام حرارت دیدن به تری اکسید آرسنوز (As_2O_3) تبدیل می‌شود. به حالات اکسیداسیون ۳-، ۳+ و ۵+ یافت می‌شود که حالت ۳+، حالت اکسایشی اصلی آن است. رفتار ژئوشیمیایی As^{+5} مخصوصاً در فسفات‌ها بسیار مشابه فسفر است. این امر به شعاع یونی یکسان آنها بر می‌گردد. با وجود این که آرسنیک از نظر بسیاری از خواص سمی با فلزات سنگین مشارکت دارد و

۱ -Ethylene Diamine Tetraacetic Acid

۲ -Diethylene Triamine Pentaacetic Acid

۳ -Hydroxyethyl ethylenetriaminetriacetic Acid

درون فرآیندهای زیست محیطی وارد می‌شود، ولی خود دقیقاً یک فلز سنگین نبوده (Qishlaqi et al., 2009)، و چگالی آن در حالت پایدار (آرسنیک خاکستری) برابر 5.73 g/cm^3 است (Bradli, 2005). این عنصر با انواع بسیاری از نهشته‌های معدنی به خصوص انواع حاوی کانیهای سولفیدی مرتبط می‌باشد. کانیهای رایج آرسنیک، آرسنوپیریت (FeAsS)، اورپیمان (As_2S_3)، رآلگار (AsS) و انارولیت (As_2O_3) و برخی کانیهای پلی‌مورف دیگر هستند (Sracek et al., 2001).

آرسنیک معمولاً در کالکوپیریت، پیریت، گالن و به ندرت در اسفالریت حضور دارد. پیریت‌های غنی از آرسنیک به طور معمول در واحدهای رسوبی غنی از مواد آلی، به خصوص شیل، ذغال‌ها و نهشته‌های توری وجود دارند (Nordstrom, 2000). آرسنیک در برخی رسوبات احيایی دریایی نیز تجمع می‌یابد که ممکن است این رسوبات حاوی تا حدود 3000 ppm از این عنصر باشند.

مقدار آرسنیک سنگهای دگرگونی به آذرین یا رسوبی بودن سنگ اولیه آنها بستگی دارد. حداکثر میزان آرسنیک در سنگ‌های دگرگونی با متوسط 18 ppm در اسلیت و فیلیت وجود دارد (Smedley, 2002). هوازدگی سنگ‌ها ممکن است این عنصر را به صورت نمک‌های اسید آرسنوز و اسید آرسنیک متحرک نماید. تحت شرایط اکسیدی، آرسنات‌ها گونه‌های پایدارتری هستند و تحت شرایط احياء آرسنیت‌ها ترکیبات رایج آرسنیک می‌باشند (Bell, 1998).

تمرکز میانگین آرسنیک در خاک حدود 6 ppm بوده که به طور کلی بسیار بیشتر از مقدار آرسنیک سنگ‌ها می‌باشد. کمترین میزان تمرکز آرسنیک در خاکها ماسه‌ای و خاکها حاصل از سنگهای آذرین و مقادیر بالاتر در خاکها آبرفتی و خاکها غنی از مواد آلی یافت شده است. سمیت و تحرک As^{+3} از As^{+5} در خاک‌ها بیشتر است. به طور کلی هیدروکسید فریک نقش مهمی در کنترل تمرکز آرسنیک در خاک‌ها و محلول خاک‌ها بازی می‌کند. در محلول خاک، اشکال آنیونی این عنصر AsO_2^- , HAsO_4^- و $\text{H}_2\text{AsO}_3^{2-}$ غالب هستند، با این وجود، کاتیون‌های As^{+3} و As^{+5} نیز می‌توانند وجود داشته باشند (Kabata-Pendias and Sadurski, 2004). گونه‌های کاتیونی آرسنیک مخصوصاً As^{+3} و As^{+5} نسبتاً به آسانی بر روی کانیهای رسی، اکسی / هیدروکسیدهای آهن و منگنز و ترکیبات آلی که می‌توانند به

میزان زیادی رفتار آنها را در خاک کنترل نمایند، جذب می‌شوند (Bhattacharya et al., 2002b). بیشترین میزان جذب As^{+5} و As^{+3} به ترتیب در pH ۷ و ۴ روی می‌دهد. کمپلکس‌های آرسنیک با P, Fe, Al, Ca و Mn نیز، اثر مهمی بر رفتار آرسنیک در خاک‌ها دارند (Lund and Fobian, 1991). آرسنات‌های Al, Fe فازهای غالب خاک‌ها اسیدی می‌باشند که نسبت به آرسنات کلسیم که ممکن است در بسیاری از خاک‌ها آهکی فاز غالب باشد، انحلال کمتری دارند. برخی باکتری‌ها، اکسیداسیون آرسنیت‌ها (As^{+3}) را به آرسنات‌ها (As^{+5})، شتاب داده و همچنین متیلی شدن آرسنیک را تحریک می‌کنند. از این رو ممکن است نقشی تعیین کننده در رفتار آرسنیک در خاک‌ها داشته باشند (Dudas, 1987).

آرسنیک عموماً از بازیافت لجن و بخار گاز ناشی از ذوب کانه‌های مس، روی، سرب، طلا و نقره که معمولاً غنی از آرسنیک هستند، تولید می‌شود. این عنصر در کانسارهای غیر فلزی نیز وجود دارد که با توجه به مشکلات زیست محیطی، سودمند نیستند (Loebenstein, 1994). این عنصر در تولید حشره‌کش‌ها، نگهدارنده‌های چوب، ابزار فوتوالکتریک، ظروف شیشه‌ای و باتری‌های سرب - اسید کاربرد دارد. همچنین جهت بهبود بخشیدن به مقاومت در برابر خوردگی و مقاومت کششی، در آلیاژ مس به کار می‌رود. استفاده از کودها، لجن‌ها، حشره‌کش‌ها و آبیاری با آب‌های حاوی این عنصر در کشاورزی، از منابع وارد کننده آن به محیط است، به خصوص در شالیزارهای برنج که میزان زیادی از این مواد، استفاده می‌شوند (Bhattacharya et al., 2002a). گزارش‌های موجود از آلودگی آرسنیک در ایران بیشتر بر منشأ طبیعی تأکید داشته که اغلب در ارتباط با مناطق دارای چشمه‌های آبگرم، سنگ‌های جوان آتشفشانی و مناطق کانی سازی این عنصر است (دهرآزما و عابدی، ۱۳۸۷). تنها منطقه معرفی شده در سطح بین المللی، مناطقی در استان کردستان است که آب آشامیدنی آلوده به آرسنیک می‌باشد. میزان آرسنیک در برخی منابع به $1/4 \text{ mg/l}$ رسیده است. در این منطقه بیماریه‌های کراتوسیسی و قطع اعضای بدن به دلیل قانقاریا نیز گزارش شده است. رودخانه زرشوران در تکاب (آذربایجان غربی) با داشتن تمرکزهایی از آرسنیک بین $40 - 0/28 \text{ } \mu\text{g/l}$ یکی از آلوده‌ترین

رودخانه‌های ایران محسوب می‌شود. این آلودگی از کانیهای رآلگار و اورپیمان موجود در معدن زرشوران نشأت می‌گیرد (مدبری و مر، ۱۳۸۳). خاکها نزدیک یا حاصل از نهشته‌های کانسارهای سولفیدی این منطقه، ممکن است حاوی مقادیر بالایی تا ۸۰۰۰ ppm از آرسنیک باشند. در منطقه پلی متال تکنار (بردسکن، خراسان) و کاشمر (منطقه کوه سرخ) نیز گزارش‌هایی از آلودگی آرسنیک آب آشامیدنی وجود دارد (اعظم، ۱۳۸۵ و پرورش، ۱۳۸۵). WHO (1993) حد مجاز حضور آرسنیک در آب آشامیدنی را کاهش داده و محدوده‌ی ۵۰-۱۰ $\mu\text{g/l}$ را توصیه می‌نماید. همان طوری که ذکر شد وجود تمرکزهای بالای آرسنیک در آب آشامیدنی، نسبتاً نادر بوده و اکثر موارد مشاهده شده در ارتباط با منابع طبیعی کانسارهای سولفیدی از قبیل پیریت و آرسنوپیریت می‌باشند. از این رو ممکن است این آلودگی توسط باطله‌های معدنی تولید شوند.

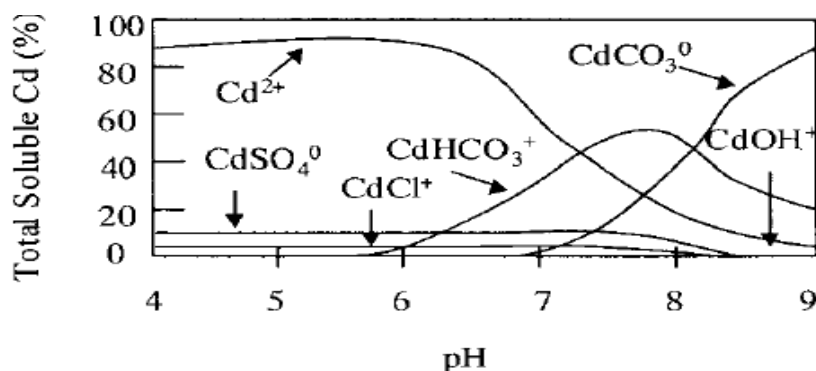
جذب آرسنیک در بدن انسان احتمالاً از طریق غذا به خصوص (غذاهای دریایی) بیشتر از آب آشامیدنی است. با این وجود، آب‌های آشامیدنی به علت این که گونه‌های حاضر در آب‌های زیر زمینی اغلب به اشکال سمی غیرآلی (معدنی) هستند، بیشترین خطر را دارند. مواجهه با آرسنیک ممکن است به واسطه تنفس ذرات حاصل از خروجی‌های صنعتی یا ذرات معلق حاصل از خاک‌ها و مواد زاید غنی از آرسنیک تشدید شود (Smedley et al., 1996).

آرسنیک در مقادیر بالا به عنوان یک ماده سرطان‌زا برای انسان مطرح می‌باشد. سرطان پوست و تعدادی از سرطان‌های داخلی مثل سرطان مثانه، کبد، کلیه‌ها می‌توانند در نتیجه آن باشند (Morton & Dunette, 1994, North, 1992). میزان ۰/۱ گرم از تری اکسید آرسنیک ممکن است برای انسان‌ها کشنده باشد (Jarup, 1992). افزایش یا کاهش رنگدانه‌های پوست، کراتوزیس (شاخی شدن پوست)، ناهنجاری‌های تنفسی، بیماری‌های قلبی - عروقی، فشار خون و مرض قند نشانه‌هایی هستند که در تماس مزمن آرسنیک بیشتر گزارش شده‌اند (Kabata – Pendias and Mukherjee, 2007).

۴-۲-۴- کادمیم

کادمیم، عنصری نرم، شکل پذیر، به رنگ سفید - نقره‌ای، با جلائی فلزی و چگالی 8.64 g/cm^3 می‌باشد (Bradli, 2005). این فلز به ندرت به صورت خالص در طبیعت یافت می‌شود. کانیهای معمول آن شامل گرینوکیت (CdS)، اوکتاویت (CdSe) و مونته‌پونیت (CdO) بوده و کانیهای میزبان آن، کانی‌های سازنده و موجود در کانسارهای سرب و روی، اسفالریت، بیوتیت و آمفیبول‌ها هستند. اسفالریت، اصلی‌ترین حامل کادمیم در فرآیندهای ژئوشیمیایی است (Fairbridge, 1972; Garrett, 1996). از نظر ساختار یونی و الکترونگاتیویته، مشابه روی (Zn) بوده و به گروه کالکوفیل تعلق دارد. با این وجود، میل ترکیبی کادمیم به گوگرد (S) نسبت به روی قوی‌تر بوده و از این رو در یک محیط اسیدی نسبت به روی تحرک بیشتری دارد (Alloway, 1995). با وجود آن که شعاع یونی و ظرفیت کادمیم با کلسیم مشابه است، اما در کانیها جایگزین آن نمی‌شود. تحرک و دسترسی زیستی کادمیم به طور عمده به گونه شیمیایی آن وابسته است (Bradli, 2005). کادمیم در خاک و رسوب عمدتاً در جزء قابل تبادل و به دنبال آن در اکسیدهای آهن و منگنز و جزء باقی مانده ظاهر می‌شود. مابقی آن در جزء کربناتی است در حالی که جزء آلی، تنها سهم کمی از مقدار کادمیم دارد (Hickey and Kittrick, 1984). در آب خاک، بیشتر کادمیم به صورت Cd^{2+} آزاد و CdHCO_3^+ وجود دارد، در حالی که بیشتر کادمیم اضافه شده به خاکها آهکی به سرعت جذب یا در فاز جامد نهشته می‌شود. کمپلکس‌های ارگانو- Cd، کمترین مقدار را دارند. اگر خاک حاوی تمرکزهای بالایی از Cl^- و SO_4^{2-} باشد، کادمیم عمدتاً به صورت کمپلکس‌های کلرو و سولفاتی پدیدار می‌گردد (Bradli, 2005) (شکل ۴-۳).

به استثنای شیل‌های غنی از مواد آلی، مقدار کادمیم در دیگر سنگ‌ها و خاک‌ها حدود 0.2 ppm یا کمتر می‌باشد. در خاک‌های غیر آلوده مقدار کادمیم به میزان بالایی توسط بافت خاک کنترل می‌شود و میانگین آن به ترتیب در خاکها ماسه‌ای سبک و لومی سنگین برابر 0.22 ppm و 0.51 ppm است (Kabata-Pendias and Pendias, 1999).



شکل ۴-۳: توزیع گونه‌های کادمیم بین pH ۴ و ۹ در محلول خاک آهکی شاخص (فشار CO₂ در خاک برابر ۰/۰۱ atm).

در اکثر خاک‌ها، ۹۹ درصد کادمیم در ارتباط با کلوئیدهای خاک است، بنابراین، به میزان بالایی در محلول خاک حضور دارد (Christensen and Huang, 1999). تیلور و پرسپوا (Taylor and Perciva, 2001) بیان داشتند که کادمیم موجود در محلول خاک به آسانی در دسترس گیاهان قرار می‌گیرد. به غیر از چند نهشته فرعی از سولفید و کربنات کادمیم، نهشته معدنی که قسمت اعظم آن از کادمیم تشکیل شده باشد، وجود ندارد. از این رو این عنصر به عنوان یک جزء تشکیل دهنده فرعی و کم مقدار در کانسارهای سولفیدی نظیر سولفیدهای سرب و روی وجود دارد. این عنصر از طریق شستشوی سنگ‌ها و خاک‌ها و استفاده از کودهای فسفاتی و از طریق دفع فاضلاب‌های خانگی و صنعتی به هیدروسفر وارد می‌شود. با این حال تمرکز کادمیم حل شده در آب زیرزمینی و آب سطحی در حدود ۱ μg/l تا بیش از ۱۰ μg/l می‌باشد. تمرکز کادمیم در رسوبات بستر برخی از توده‌های آبی ۱۰۰۰-۱۰۰۰۰ برابر بیشتر از آب رویی است. کادمیم با نقطه جوش ۷۹۰ °C از بیشتر فلزات سنگین فرارتر است، در نتیجه مقادیر قابل سنجشی از کادمیم طی فراوری کانسارهای سرب و روی و عمدتاً به شکل گازی به درون اتمسفر آزاد می‌شود. این گاز به سرعت اکسید شده و سپس به صورت ذرات ریز، بر روی نواحی اطراف نهشته می‌شود. این مورد، منبع اصلی ورود کادمیم به محیط محسوب می‌شود. از دیگر منابع قابل توجه حاوی کادمیم، کودهای فسفاتی و لجن‌های فاضلاب‌ها می‌باشند. برخی از کودهای فسفاتی می‌توانند حاوی تمرکزهایی تا بیش از ۵۰ ppm کادمیم باشند. البته در بسیاری از

کشورها مصرف چنین کودهایی در کشاورزی ممنوع گردیده است (Mortvedt and Beaton, 1995). اکثر آلودگی کادمیم (تا ۹۰ درصد) از منابع مختلف، در عمق ۱۵ سانتیمتری لایه خاک باقی می‌ماند. ترکیبات کادمیم به عنوان استحکام دهنده در محصولات PVC، در دانه‌های رنگی، تولید چندین آلیاژ و امروزه به طور معمول در باتری‌های شارژی نیکل - کادمیم مورد استفاده قرار می‌گیرند. کادمیم فلزی اغلب به عنوان ضد زنگ استفاده می‌شود. تولیدات حاوی کادمیم به ندرت بازیافت شده و غالباً به همراه زباله‌های خانگی انباشته می‌شوند، از این رو محیط زیست را آلوده می‌کنند (به خصوص اگر این زباله‌ها سوزانده شوند) (Jarup, 2003).

انسان، بیشتر از طریق تغذیه و تنفس (دود تنباکو) در معرض کادمیم قرار می‌گیرد، ولی در جوامع غیر سیگاری در اغلب کشورها، مواد غذایی منبع کادمیم به شمار می‌روند. به طور معمول، آب‌های آشامیدنی، حاوی تمرکزهای اندکی از این عنصر هستند، مگر این که منابع آبی تحت تأثیر بخارات آتشفشانی، شستشوی از لندفیل‌ها و آب‌های معدنی قرار گرفته باشند (Hem, 1985). WHO (1993) حد مجاز حضور کادمیم در آب آشامیدنی را $5 \mu\text{g/l}$ تعیین کرده است. یک سیگار حدود $0.1 \mu\text{g}$ کادمیم دارد اما این کادمیم خیلی راحت‌تر در شش‌ها نسبت به روده‌ها جذب می‌شود. کادمیم از طریق جریان خون به کبد و کلیه‌ها انتقال می‌یابد، یعنی جایی که حدود دو سوم کل کادمیم بدن وجود دارد. این عنصر یک سم حاد بوده و نشانه‌هایی چون سرگیجه، استفراغ، سختی در تنفس و کرامپ (گرفتگی عضلات) داشته و در دوزهای بالاتر موجب از دست رفتن هوشیاری می‌شود. مواجه طولانی مدت با این فلز می‌تواند منجر به اختلالات کلیوی، کم خونی، نفخ، از دست رفتن حس بویایی، بیماری‌های قلبی - عروقی و فشار خون شود (Robards & Worsfold, 1991). همچنین شواهدی دال بر ارتباط کادمیم با سرطان‌های ریه، پروستات و کلیه گزارش شده است (Jarup, 2003). بیماری Itai - Itai به عنوان یک بیماری مرتبط با کادمیم مشخص شده که خیلی دردناک بوده و سبب کاهش و شکنندگی استخوان‌ها می‌شود. این بیماری در اطراف رودخانه Zintsu در ژاپن در سال ۱۹۴۵ میلادی رخ داد. فاضلاب معادن ناشی از فراوری سرب و روی و حاوی کادمیم درون سیستم

رودخانه‌ها دفع می‌شدند و این آب آلوده برای مصارف کشاورزی و خانگی مورد استفاده قرار می‌گرفت (Pettyjohn, 1972).

۴-۳-۳- سرب

سرب، فلزی به رنگ خاکستری تا مایل به آبی با جلای براق است. نرم، چکش خوار، شکل پذیر، رسانای ضعیف الکتریسته و در برابر خوردگی (زنگ زدن) بسیار مقاوم است. چگالی آن برابر 11.4 g/cm^3 است. دارای دو حالت اکسیداسیون $+2$ و $+4$ بوده که در اغلب ترکیبات غیرآلی به حالت اکسیداسیون $+2$ وجود دارد (Bradli, 2005).

سرب با میانگین فراوانی پوستره‌ای تقریباً 14 ppm فراوان‌ترین عنصر در میان فلزات سنگین با عدد اتمی بالاتر از ۶۰ می‌باشد. به مقادیر بسیار کم در فلدسپارها وجود دارد ولی فلدسپارهای پتاسیم در بین کانیهای معمول سیلیکاتی دارای بیشترین مقدار سرب هستند. مقدار سرب کانیهای رسی غالباً حدود $10 - 20 \text{ ppm}$ می‌باشد. مقدار سرب در سنگهای آذرین، برای بازالت‌ها 6 ppm و برای سنگهای گرانیتی 18 ppm است (Tourtelot, 1971). در سنگهای دگرگونی و رسوبی نیز در همین محدوده است. تنها سه نوع کانی وجود دارند که به طور معمول جهت استخراج سرب، نهشته‌های مناسبی تشکیل می‌دهند. این کانیها گالن، آنگلیزیت و سروزیت هستند، که به ترتیب سولفید، سولفات و کربنات سرب می‌باشند. گالن کانی اصلی نهشته‌های کانسارهای سولفیدی است، در صورتی که آنگلیزیت و سروزیت به طور معمول از اکسیداسیون گالن در نزدیک سطح زمین تشکیل می‌شوند.

شیمی این عنصر در خاک تحت تأثیر سه عامل اصلی جذب مخصوص به فازهای جامد متنوع، ته نشست از محلول با مقدار ناچیز یا ترکیبات بسیار پایدار سرب و بالاخره، تشکیل کمپلکس‌های نسبتاً پایدار یا کی‌لیت در نتیجه واکنش با مواد آلی خاک است (Bradli, 2005).

تحرك سرب در خاک معمولاً پائین است، اما برخی پارامترهای خاک از قبیل افزایش اسیدیته و تشکیل کمپلکس‌های آلی ممکن است انحلال پذیری آن را افزایش دهند

(Kabata-Pendias and Sadurski, 2004, Bell, 1998). مقدار کربنات خاک‌ها نیز نقش مهمی در کنترل رفتار سرب بازی می‌کند. در خاک‌ها غیر آهکی، انحلال پذیری سرب توسط هیدروکسیدها و فسفات‌های مختلف سرب از قبیل $Pb_3(PO_4)_2$, $Pb_4O(PO_4)_2$, $Pb(OH)_2$ یا $Pb_5(PO_4)_3OH$ که وابسته به شرایط pH هستند، کنترل می‌شود. با افزایش pH، ارتوفسفات سرب، هیدروکسی پیرومورفیت سرب و تتراپلامبیت فسفات تشکیل می‌شوند، همچنان که کربنات سرب در خاک‌ها آهکی تشکیل می‌گردد (Elkhatib et al., 1991). میل ترکیبی سرب با اکسید منگنز ۴۰ بار بزرگتر از میل ترکیبی آن با اکسید آهن است (McKenzie and Aust, 1980). مواد آلی خاک ممکن است به واسطه واکنش‌های جذبی مخصوص، سبب غیر متحرک شدن سرب گردند در حالی که تحرک سرب می‌تواند از طریق کمپلکس شدن با مواد آلی محلول یا اسیدهای فولویک تشکیل شود (Pinheiro et al., 1999, Liu et al., 1999).

مقدار سرب خاک‌ها جوان برجا مشخصاً متأثر از سنگ مادری است که از آن مشتق شده‌اند. چنین ارتباطی برای مقدار سرب خاک‌ها بالغ توسعه یافته بر روی مواد مادر عمیقاً هوازده، بعید به نظر می‌رسد. به طور کلی به دلیل جذب به وسیله مواد آلی خاک و تحرک پائین سرب، این عنصر عمدتاً در نزدیکی سطح خاک تجمع می‌یابد.

سرب در تولید باتریهای اسید - سرب، لحیم کاری، گلوله‌های صنایع نظامی، آلیاژها، صنایع شیمیایی، کابل‌ها و وزنه‌های سربی کاربرد دارد.

در میان منابع متنوع طبیعی و انسانزادی آلودگی سرب، اثر خروجی‌های صنعتی (به خصوص دود حاصل از سوختن ذغال سنگ) و استفاده از بنزین حاوی سرب در گذشته، بیشترین نگرانی‌های زیست محیطی را در بر داشته‌اند. پاترسون (Patterson, 1965) مقدار سرب جذب شده توسط انسان را در برخی نواحی خاص شهری ۳۰ برابر بیشتر از نرخ طبیعی آن ارزیابی نمود. همچنین خاک ممکن است توسط باطله‌های حاصل از فعالیت‌های معدنکاری قدیمی به سرب آلوده شود. WHO (1993) در پاسخ به نگرانی‌های مرتبط با اثرات مزمن سمناکی سرب، حداکثر غلظت مجاز آن را در آب‌های آشامیدنی از

۵۰ $\mu\text{g/l}$ به ۱۰ $\mu\text{g/l}$ کاهش داده، هر چند که تمرکز سرب در آب‌های طبیعی به ندرت فراتر از این حد می‌رود. سرب، مهمترین فلز سنگین از نظر سمناکی بوده و اشکال غیرآلی آن از طریق غذا، آب و هوا جذب می‌شوند (Ferner, 2001). با وجود آن که میزان سرب هضم شده توسط بشر از طریق مواد غذایی بیش از میزانی است که از طریق تنفس هوای شهری به بدن وارد می‌شود، اما سرب استنشاقی بسیار راحت‌تر جذب می‌شود. در واقع ۴۰-۱۰ درصد سرب جذب شده به بدن احتمالاً از طریق تنفس صورت می‌گیرد و مقادیر بالای اتمسفری آن موجب مقادیر بالاتر سرب در خون می‌شود.

در حیوان و انسان، سرب در استخوان‌ها تجمع می‌یابد (Cannon, 1976). آسیب به سیستم عصبی، ممانعت از تشکیل هم (ماده اولیه گلبولهای قرمز)، آسیب کلیه، کم خونی (در اثر عدم تشکیل هم)، اختلال در پیشرفت ذهنی کودکان و کاهش بهره هوشی (IQ)، سرطان‌زایی و اثرات سمی بر ماده ژنتیکی سلول، اختلال در تولید مثل (با افزایش سقط خود به خودی جنین و مرده زایی) از اثرات مسمویت با این فلز سنگین هستند. بهرام (۱۳۸۲) به بررسی بهره هوشی (IQ) کودکان ساکن در مناطق دارای معادن سرب در بخش انگوران استان زنجان پرداخت. مشاهدات وی مؤید تأثیر نقش سکونت در چنین مناطقی بر بهره هوشی بود.

۴-۴-۴- مولیبدن

مولیبدن، فلزی به رنگ سفید نقره‌ای و چگالی $10/22 \text{ g/cm}^3$ می‌باشد. در حالت‌های اکسیداسیون ۲، ۳، ۴، ۵ و ۶ وجود داشته که انواع ۵ و ۶ در طبیعت رواج بیشتری دارند. در این حالات اکسیداسیون، با اکسیدها و گروه‌های حاوی گوگرد و اکسیژن میل ترکیبی دارد. مهمترین ترکیب آن تری اکسید مولیبدن (MoO_3) می‌باشد (Bradli, 2005).

مولیبدن از نظر فراوانی پوسته‌ای، رده ۵۳ را به خود اختصاص داده و میانگین تمرکز آن از ۱ تا ۲/۳ ppm متغیر است (Krauskopf, 1979). تمرکز مولیبدن در سنگهای گرانیتی و رسوبات رسی بالای ۲/۵ ppm ارزیابی شده است. اکسیدهای فرومگنز در رسوبات اقیانوسی دارای مقادیر بالایی از

مولیبدن هستند. مهمترین کانیهای اولیه حاوی مولیبدن، مولیبدنیت (MoS_2)، پوولیت $[(\text{Ca}(\text{MoW})\text{O}_4)]$ ، فری‌مولیبدنیت $[\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3]$ ، ولفنیت (PbMoO_4) ، ایلسمانیت (اکسی - سولفات Mo) و ژوردیزیت (MoS_2 آمورف) هستند و مهمترین کانیهای مولیبدن از نظر اقتصادی، کانیهای مولیبدنیت، فری‌مولیبدنیت و ژوردیزیت می‌باشند.

گزارش‌هایی از مقدار مولیبدن در گرهم‌های منگنز خاک به میزان ۴۱۰ ppm وجود دارد (Kabata - Pendias and Sadurski, 2004). میانگین مولیبدن در واحدهای مختلف خاک از ۱/۳ ppm برای پدزول‌های ماسه‌ای تا ۲/۸ ppm برای کامبی‌سول‌های لومی متغیر است. خاک نواحی خشک و نیمه خشک به خصوص فروسول‌ها، معمولاً حاوی مقادیر نسبتاً بالایی از مولیبدن هستند. این عنصر، رفتار کالکوفیلی و لیتوفیلی دارد و شیمی آن در خاک‌ها عمدتاً در ارتباط با گونه‌های آنیونی است. آنیون MoO_4^{2-} در محدوده pH طبیعی و قلیایی متوسط غلبه دارد در صورتی که HMoO_4^- در pH پائین غلبه دارد (Kabata - Pendias and Sadurski, 2004). مولیبدن در خاک‌ها به اشکال مختلفی وجود دارد، می‌تواند در شبکه بلورین کانیها، جذب شدن به کانیهای اولیه و ثانویه و مواد آلی خاک، حضور در مکان‌های تبادلی و به شکل محلول در آب تثبیت گردد (Bradli, 2005).

مولیبدن به شدت به اکسیدهای آهن و آلومینیم جذب می‌شود و به مقدار کمتر نیز به هالوئیزیت، نانترنیت و کائولینیت جذب می‌شود (Jones, 1956, Jarrel and Dawson, 1978). علاوه بر این، عمل جذب به شدت وابسته به pH می‌باشد و با کاهش آن، افزایش می‌یابد (Reisenauer et al., 1962). رفتار مولیبدن در خاک با دیگر فلزات کمیاب متفاوت بوده و در خاکها اسیدی تحرک ناچیزی دارد (4-5 pH) ولی در خاکها قلیایی (6.5 pH) به راحتی متحرک می‌شود. این فلز در شرایط احیاء، میل ترکیبی بالایی به گوگرد دارد (Kabata - Pendias and Mukherjee, 2007).

مولیبدن، از معدنکاری نهشته‌های کانساری اولیه، عمدتاً به صورت مولیبدنیت و به عنوان محصول جانبی از معدنکاری مس نیز به دست می‌آید. کاربرد اصلی آن در متالورژی برای استحکام آلیاژهاست.

این فلز به میزان گسترده در صنایع الکترونیک و شیمیایی (مثلاً کاتالیزور) مورد استفاده قرار می‌گیرد. مولیبدن برای انسان سمی نیست. از این رو به جای فلزات سمی مثل کروم و یا سایرین، در آلیاژها، ضد زنگ‌ها و رنگ‌سازی مورد استفاده قرار می‌گیرد.

با افزایش pH خاک تا حدود ۷، انحلال پذیری مولیبدن نیز افزایش می‌یابد، بنابراین با افزودن پودر سنگ آهک به خاکها اسیدی، میزان جذب مولیبدن بالا می‌رود. کمبود مولیبدن، اغلب در خاک‌ها اسیدی دیده می‌شود (عباس‌نژاد، ۱۳۸۴). بنابراین گیاهانی که در مناطق با خاکها قلیایی و طبیعی رشد می‌کنند می‌توانند مقادیر بالاتری از این فلز را مجتمع سازند در صورتی که گیاهان مشابه رشد یافته بر روی خاکها اسیدی، حاوی مولیبدن کمتری هستند (Kabata – Pendias and Pendias, 2001).

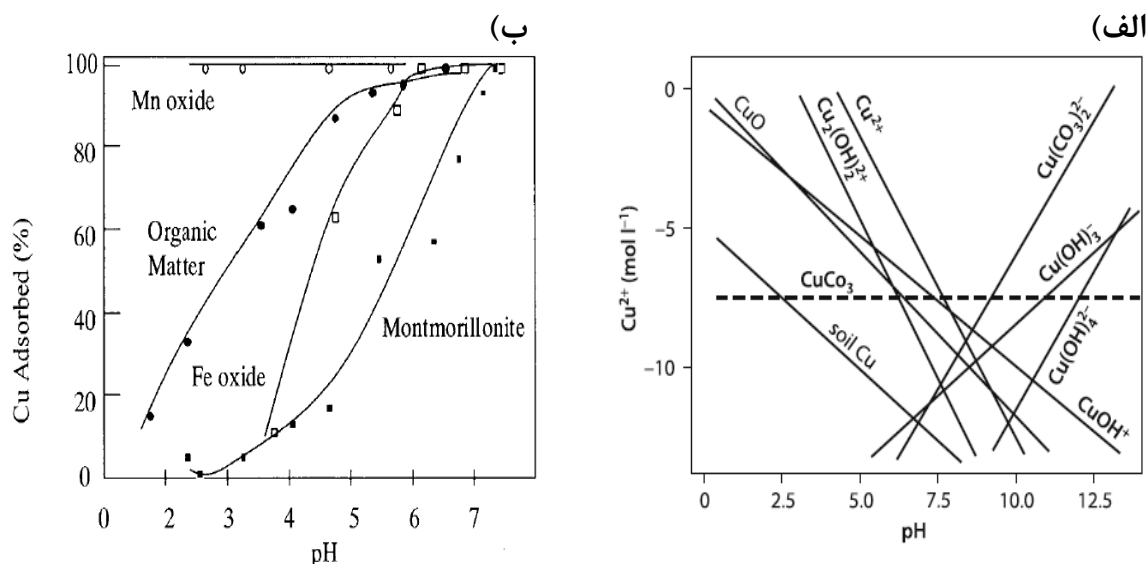
منابع اصلی مولیبدن برای انسان، سبزیجات دارای برگ‌های تیره و گوشت می‌باشد (Combs, 2005). کمبود مولیبدن با نشانه‌هایی همچون تپش قلب، سر درد، حالت تهوع و استفراغ مشخص می‌شود (Turnlung et al, 1993). افزایش مولیبدن در رژیم غذایی انسان بر تمرکز آن در سرم، ادرار و مو اثر گذاشته و احتمالاً با سرطان معده ارتباط دارد. این عنصر در مقادیر بسیار کم در تغذیه حیوانات ضروری است، اما در دوزهای بالا سمی است. از آنجایی که خاکها توسعه یافته بر روی شیل‌های دانه ریز ممکن است حاوی تمرکزهای بالایی از مولیبدن باشند، چارپایانی که از مراتع با مقدار فراتر از ۲۰ – ۱۰ ppm استفاده می‌کنند، در معرض ابتلا به بیماری مولیبدنوزیس هستند. این بیماری از طریق نشانه‌هایی چون از دست دادن اشتها، اسهال، ناهنجاری در مفاصل و گاهی اوقات با مرگ مشخص می‌شود. این بیماری از طریق مکمل مس قابل درمان است. اکثر موارد گزارش این بیماری، در نواحی که به طور طبیعی مولیبدن بالایی دارند و یا در پائین دست چنین مناطقی بوده است. خاکها مرطوب با مقدار بالای مواد آلی (که به عنوان تله‌هایی برای فلزات عمل می‌کنند) نیز ممکن است دارای تمرکزهای بالای مولیبدن باشند (Bell, 1998).

۴-۵- مس

مس فلزی نرم و چکش خوار به رنگ متمایل به قرمز می‌باشد که رسانایی بسیار خوبی برای گرما و الکتریسیته دارد. چگالی آن برابر 8.96 g/cm^3 است. مس در حالات اکسایش $+1$ و $+2$ وجود دارد. در حالت $+2$ با یون‌های Mg^{+2} , Zn^{+2} و Fe^{+2} به صورت ایزومورف می‌باشد. مس اشکال متنوعی از قبیل سولفید، سولفات، کربنات و مس طبیعی دارد (Bradli, 2005) و از نظر فراوانی با میانگین $24 - 55 \text{ ppm}$ ، بیست و ششمین عنصر فراوان پوخته است (Bowen, 1979). مس عنصری کالکوفیل بوده و به تمرکز در سنگهای آذرین مافیک و رسوبات آرژیلیکی تمایل داشته و در سنگهای آهکی به میزان بسیار کمتری وجود دارد.

میل ترکیبی مس با گوگرد بالاست؛ از این رو کانیهای اصلی آن کالکوپیریت (CuFeS)، بورنیت (Cu_5FeS_4)، کالکوسیت (Cu_2S)، کوولیت (CuS)، دیژنیت (Cu_9S_5)، انارژیت (Cu_3AsS_4) و ترژیدروت ($\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$) هستند. گروه دوم، کانیهای اکسیده مس دار هستند که به طور عمده در جریان هوازدگی سولفیدهای مس در معرض فرسایش تشکیل می‌شوند. در این مسیر، مس در کانیهای اکسیدی و کربناتی وارد می‌شود که کانیهای کوپریت (Cu_2O)، تناردیت (CuO)، ملاکیت ($\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$) و آزوریت ($\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$) معمول تر می‌باشند. مس اغلب در ارتباط با اسفالریت، پیریت و گالن می‌باشد و کانسارهای آن غالباً در سنگهای آذرین اسیدی و نهشته‌های متنوع رسوبی یافت می‌شوند (Kabata – Pendias and Mukherjee, 2007). فراوان‌ترین کانی مس، کالکوپیریت با ۳۴ درصد مس می‌باشد (Bradli, 2005). میانگین مقدار کل مس در انواع مختلف خاک در سراسر جهان بین محدوده‌ی $20 - 30 \text{ ppm}$ گزارش شده است (Alloway, 1995). عموماً مس در چند سانتی‌متر بالایی خاک‌ها تجمع می‌یابد، اما به وسیله ترکیبات آلی، کربنات‌ها، کانیهای رسی و اکسی هیدروکسیدهای آهن و منگنز در لایه‌های عمیق‌تر خاک نیز جذب می‌شود (Janssen et al., 1997). مقدار مس ارتباط نزدیکی با بافت خاک داشته و معمولاً در خاکها ماسه‌ای سبک کمترین میزان و در خاکها لومی بالاترین میزان را دارد. علاوه بر بافت، دیگر پارامترهای خاک

شامل pH، پتانسیل اکسیداسیون و احیاء، مواد آلی رفتار مس را کنترل می‌کنند. مهمترین اجزای خاک در جذب مس اکسیدهای آهن و منگنز، مواد آلی خاک، سولفیدها و کربنات‌ها هستند، در حالی که کانیهای رسی و فسفات‌ها اهمیت کمتری دارند (Jenne, 1968). انحلال پذیری مس به ازاء هر درجه کاهش pH، ۱۰۰ برابر افزایش می‌یابد. پس در خاک‌ها اسیدی محلول‌تر است. روند جذب مس به اجزای خاک به این ترتیب کاهش می‌یابد: اکسید منگنز < مواد آلی < اکسید آهن < کانی رسی. شکل (۴-۵ الف) جذب مس را درون اجزای مختلف خاک نشان می‌دهد (McLaren and Crawford, 1973). رفتار مس به میزان زیادی به ترکیبات و گونه‌های آن بستگی دارد (شکل ۴-۴ ب).



شکل ۴-۴: الف) نمودار نمادین انحلال پذیری گونه‌ها و ترکیبات مس به عنوان تابعی از تغییرات pH (اقتباس از Lindsay and McBride vide Kabata-Pendias and Pendias, 2001). ب) جذب مس به اجزای خاک به عنوان تابعی از pH (برگرفته از Adriano, 2001).

این فلز به خاطر ویژگی‌های چند بعدی خود کاربردهای فراوانی دارد. برای تولید مواد رسانا، سیم، شمش و میله، در موتورها، تجهیزات الکتریکی، ساخت کالاهای خانگی، سکه، لوازم هنری و مهمات، در کشاورزی (کود، حشره‌کش و غیره) و صنعت اتومبیل کاربرد دارد (Kabata – Pendias and Mukherjee, 2007). چندین منبع قابل توجه آلودگی خاک به مس شامل: کاربرد کودها، لجن‌ها،

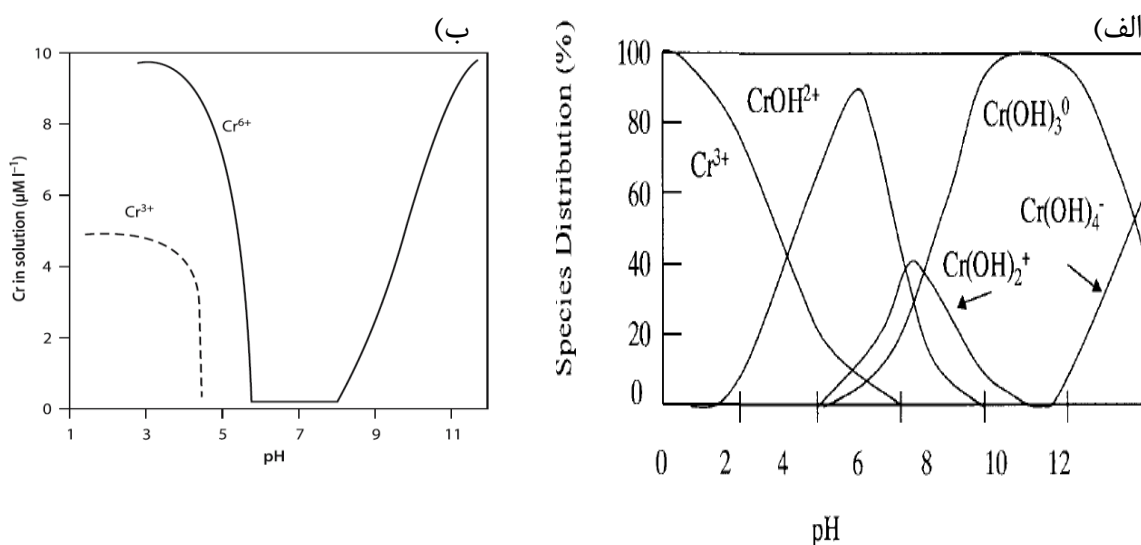
زوائد تولیدات صنعتی و آب‌های آبیاری به خصوص در خاک‌ها کشاورزی است. در خاک‌ها اطراف معادن، سطوح بالایی از مس وجود دارد.

محدوده تمرکز مس در بافت‌های انسان بین ۰/۷ و ۷/۸ ppm گزارش شده که کمترین میزان در ماهیچه‌ها و بیشترین مقدار در کبد وجود دارد (Li, 2000). مهمترین منبع مس در انسان و حیوانات، آب و غذا است. کمبود مس در انسان سبب کاهش رشد، باروری و وزن، کم خونی، ناهنجاری‌های استخوانی و قلبی - عروقی، زوال حافظه و سیستم عصبی، نقص در کراتین سازی مو، کاهش سطح انتقال دهنده‌های عصبی، دوپامین و نورفدرین، و نقص در میلین سازی در ساقه مغز و نخاع می‌شود. مسمومیت با مس در انسان به ندرت روی داده و در ارتباط با جذب طولانی مدت از طریق شیر گاو یا سوء تغذیه شدید در نوزادان و کودکان است (Bradli, 2005). از اثرات فزونی مس می‌توان به موارد زیر اشاره نمود: اختلال در ویژگی‌های پوستی، اختلال در عملکرد آنزیم‌ها و DNA، به خصوص آنزیم‌های حاوی گروه سولفیدریل و آسیب بافت سلولی (Kabata – Pendias and Mukherjee, 2007).

۴-۴-۶- کروم

کروم، فلزی چکش خوار با جلالی نقره‌ای و چگالی $7/2 \text{ g/cm}^3$ است و از نظر فراوانی بیست و یکمین عنصر فراوان پوسته زمین می‌باشد (Bradli, 2005). الگوی توزیع کروم در سنگ‌ها نشان از تمایل این عنصر به تمرکز در سنگ‌های آذرین مافیک و رسوبات رسی دارد. از این رو خاک‌ها حاصل از این مواد نیز مقدار بالایی از این عنصر دارند. مقدار کروم در سنگ‌های الترامافیک بالاتر از ۱۰۰۰ ppm و در انواع فلسیک مثل گرانیت ممکن است به کمتر ۲۰ ppm برسد. تمامی کانیه‌های کروم در برابر هوازدگی شیمیایی مقاوم هستند و در نتیجه‌ی وزن مخصوص بالای خود، معمولاً در انواع گوناگون توده‌های نفوذی و نهشته‌ها تمرکز می‌یابند. از میان این کانیه‌ها، کرومیت (FeCr_2O_4) از نظر اقتصادی حائز اهمیت است (Kabata – Pendias and Mukherjee, 2007). این فلز غالباً در حالت اکسیداسیون

Cr^{3+} یافت می‌شود اما به حالات اکسیداسیون صفر و شش نیز وجود دارد. در خاک‌ها و رسوب‌ها به دو شکل سه ظرفیتی (کاتیون Cr^{3+} و آنیون CrO_2^-) و شش ظرفیتی (آن یون‌های $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ و CrO_4^{2-}) دیده می‌شود. اشکال سه ظرفیتی به آسانی به لیگاندهای حاوی اکسیژن و نیتروژن جذب می‌شوند. شکل (۴-۵-الف و ب) توزیع گونه‌های کروم Cr^{3+} و انحلال پذیری کروم در حالات سه و شش ظرفیتی را به عنوان تابعی از pH نشان می‌دهد. رفتار جذب و ته نشست کروم در خاک توسط عوامل متنوعی از قبیل پتانسیل احیاء، حالت اکسیداسیون، pH، مقدار کانیه‌های رسی خاک، یون‌های رقیب، عوامل کمپلکس کننده و غیره، کنترل می‌شود (Bradli, 2005). ارتباط ژئوشیمیایی کروم با آهن و منگنز مسئول تمرکز بالای آن در گرهکهای فرومگنز، رسوبات کف دریا و کنکرسیون‌های آهنی در خاک است (Kabata – Pendias and Mukherjee, 2007).



شکل ۴-۵: الف) توزیع گونه‌های کروم به عنوان تابعی از pH، جایی که محلول در تعادل با $\text{Cr(OH)}_3(\text{S})$ است. ب) انحلال‌پذیری کروم سه و شش ظرفیتی به در پاسخ به تغییرات pH (بر اساس داده‌های Adriano, 2001). (Bartlett and Kimble, 1976)

بیش از ۸۰ درصد مقدار کل کروم در خاک در بخش باقی مانده غیر متحرک آن حضور دارد. همچنین بین دانه‌بندی و کروم خاک، رابطه‌ای مستقیم وجود دارد به طوری که مقدار بالاتر کروم در خاکها لومی و سیلتی وجود دارد. خاکها ماسه‌ای و لومی سبک حاوی ۲ - ۳۵۰ ppm کروم هستند در

صورتی که خاکها رسی و لومی سنگین حاوی ۱۱۰۰ - ۳۰ ppm کروم هستند (Kabata – Pendias, 2001).

کاربرد اصلی کروم در صنایع شیمیایی (رنگ سازی، دباغی چرم و محافظت چوب)، مواد نسوز و متالورژی است. مقدار کروم خاک سطحی در نتیجه منابع آلاینده گوناگون همچون زائدات رنگسازی، چرم سازی و شهری و غیره، افزایش می‌یابد.

شکل شش ظرفیتی کروم در مقایسه با شکل سه ظرفیتی آن سمی‌تر است. کروم در انسان و حیوانات به عنوان یک ریزمغذی اساسی برای متابولیسم نرمال انرژی مطرح است. منابع غذایی عمده کروم، سبزیجات، تمامی دانه‌های غلات و آجیل‌ها، زرده تخم مرغ، جگر و غذاهای دریایی هستند (Stoecker, 2004). گزارش شده که کروم کنترل کننده‌ی متابولیسم لیپیدها و گلوکوز می‌باشد. با وجود این که کمبود شدید کروم نادر است، اما کمبود خفیف آن نسبتاً رایج بوده و نتایجی از قبیل: افزایش مقدار کلسترول، افزایش مقدار قند خون، عدم کار شریان اکلیلی، برخی تغییرات در آئورت و برخی اختلالات سیستم اعصاب مرکزی و محیطی را در پی دارد (Kabata – Pendias and Mukherjee, 2007).

افزایش دوز کروم ممکن است منتج به از کار افتادگی کلیه و کبد، کم خونی، تحلیل عضلات و ناهنجاری در انعقاد خون شود. زمانی که میزان زیادی از ترکیبات کروم استنشاق شود، سرطان ششها و مجاری تنفسی و احتمالاً معده ممکن است توسعه بیابد (ATSDR, 2002a). اسید اسکوربیک (ویتامین C) و گلوکاتیون، کروم شش را به کروم سه ظرفیتی احیاء می‌کنند، بنابراین ممکن است از اثرات سمی کروم شش بکاهند.

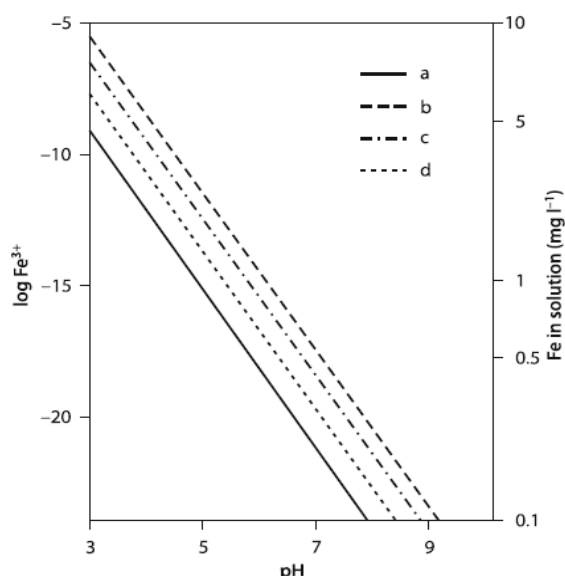
۴-۷- آهن

آهن، وزن مخصوص $7/82 \text{ g/cm}^3$ و پنج حالت اکسایشی (۲، ۳، ۴، ۵ و ۶) داشته که نوع سه ظرفیتی، حالت اکسایشی عمده آن است. آهن مهمترین فلز و یکی از سازندگان اصلی لیتوسفر است.

میانگین غلظت آهن در پوسته‌ی زمین حدود ۵ درصد است. آهن، در رفتار چندین عنصر کمیاب نقش خاصی داشته و دارای موقعیتی حدواسط بین ریز مغذی‌ها و درشت مغذی‌های مورد نیاز گیاهان، حیوانات و انسان‌هاست. ژئوشیمی آهن در محیط‌های خشکی بسیار پیچیده بوده و به میزان زیادی توسط حالت اکسیداسیون آن و در پاسخ به شرایط فیزیکوشیمیایی تعیین می‌گردد. از نظر شیمیایی واکنش پذیر بوده و رفتار شیمیایی آن مشابه سایر فلزات به خصوص کبالت و نیکل است. به علاوه رفتار آن ارتباط نزدیکی با چرخه‌های O, S و C دارد. این فلز ویژگی‌های متنوعی داشته و می‌تواند سیدروفیل، کالکوفیل و لیتوفیل باشد. اکثر کانیهای تشکیل شده در نزدیکی سطح زمین به شکل یون فریک (Fe^{+3}) هستند در حالی که در سنگهای عمیق‌تر، یون فرو (Fe^{+2}) غلبه دارد. نهشته‌های کانساری آهن می‌توانند از سایر کانیهای آهن مثل سیدریت، پیریت و ایلمنیت تشکیل شده باشند. سرنوشت آهن در فرآیندهای هوازدگی به میزان زیادی به سیستم Eh – pH و حالت اکسیداسیون ترکیبات درگیر آهن بستگی دارد. در شرایط قلیایی و اکسیدان، آهن نهشته شده و در شرایط اسیدی و احیاء، ترکیبات آهن متحرک می‌شوند. چند نوع از کانیها و ترکیبات آمورف آهن که دارای مساحت سطحی بزرگی هستند، واکنش‌هایی را با آنیون‌ها و کاتیون‌های متنوعی را میسر می‌سازند. کمپلکس آهن همراه با لیگاندهای آلی اثر مهمی بر سرنوشت این فلز در محیط دارد. توزیع آهن در نیمرخ خاک متغیر بوده و در ارتباط با پارامترهای خاک می‌باشد. به نظر می‌رسد که بافت خاک همبستگی بالایی با تمرکز آهن، داشته باشد به این ترتیب که مقدار آهن با افزایش مقادیر بخش ریز دانه ($<0.075\text{ mm}$) افزایش می‌یابد. عمودی آهن عمدتاً متأثر از لیگاندهای آلی و فرآیند خاک‌زایی است.

کانیهای آهن در خاک شامل سیدریت ($FeCO_3$)، هماتیت (Fe_2O_3)، گوتیت ($FeOOH$)، مگنتیت (Fe_3O_4)، پیریت (FeS_2)، پروتیت ($Fe_{1-x}S$) و ژاروسیت ($KFe_3(OH)_6(SO_4)_4$) هستند (He et al., 2005). ظاهراً گوئیتیت فراوان‌ترین کانی آهن دار خاک‌هاست. در خاک‌ها، آهن عمدتاً به شکل هیدروکسید و اکسیدها، به صورت ترکیبات آمورف، ذرات کوچک، پرکننده‌ی شکاف‌ها و رگه‌ها و یا به

صورت پوشش دهنده‌ی سایر کانیها یا ذرات رخ می‌دهد. تمرکز آهن در دانه‌های سخت شده و گرهک‌ها بیشتر مشاهده گردیده است. به علاوه، آهن غالباً با مواد هیومیک و غیر هیومیک آلی به خصوص در لایه‌های فوقانی خاک، کی‌لیت‌هایی تشکیل می‌دهد. میل ترکیبی یون‌های فلزی به سطح اکسید آهن به قرار زیر است: $Cu > Zn, Co, Pb > Mn > Cd$ (Kabata-Pendias and Pendias, 2001). تمرکز آهن در محلول خاک، در pH معمول خاک در محدوده‌ی $30 - 550 \mu g/l$ می‌باشد اما در خاکها بسیار اسیدی می‌تواند از $2000 \mu g/l$ نیز فراتر رود (شکل ۴-۶). عواملی چون احیای Fe^{+3} به Fe^{+2} ، کی‌لیت و کمپلکس‌های آلی و عوامل انسانزادی از قبیل باران اسیدی، کودهای اسیدی و مقدار بالای مواد آلی ممکن است. تحرک آهن را افزایش دهند؛ که در نتیجه آن، چرخه ژئوشیمیایی و پدوشیمیایی آهن که در ارتباط با تحرک و قابلیت دسترسی گیاهی است، ممکن است به میزان چشمگیری تغییر کند (Zonn, 1982).



شکل ۴-۶: تأثیر pH خاک بر فعالیت Fe^{+3} (لگاریتم غلظت در محلول) که توسط اکسیدهای آهن حاضر در خاک نگهداری شده است: (a) گوئیتیت، (b) $Fe(OH)_3$ به صورت آمورف، (c) $Fe(OH)_3$ به صورت جزء سازنده خاک، (d) تمرکز آهن در محلول خاک (از منابع مختلف و برگرفته از Kabata-Pendias and Pendias, 2001).

امروزه بیش از ۹۰ درصد آهن خام فرآوری شده در کوره‌های ذوب برای تولید فولاد مورد استفاده قرار می‌گیرد.

استفاده اصلی آهن در ابزار آلات مختلف و در صنایع حمل و نقل و ساختمان است. اثرات خوردگی آهن در مقیاس جهانی از منابع مهم این فلز در محیط‌های مختلف محسوب می‌شود. مقدار کل آهن در بافت‌های نرم یک "انسان معمولی" ۵۵ ppm و بیشترین میزان مربوط به پوست (۲۹ ppm) می‌باشد (Li, 2000). کمبود آهن، سبب کم خونی فقر آهن می‌شود که مخصوصاً در کودکان ایجاد کم رنگی و زرد رنگی، کوفتگی و حساسیت به عفونت‌ها را ایجاد می‌کند. دسترسی آهن در غذا به گونه آن بستگی دارد. عموماً ۲۰ - ۵ درصد کل آهن به آسانی در دسترس می‌باشد. در دسترس ترین میزان آهن، نوع آهن پیوند شده با پروتئین است که در مواد غذایی چون شیر مادر، گوشت و مخصوصاً جگر وجود دارد. آهن مواد غذایی گیاهی به خصوص در گیاهان غنی از گلوکوز کمتر در دسترس می‌باشد. بلعیدن مفرط آهن عمدتاً تصادفی بوده و می‌تواند در ارتباط با داروهای حاوی آهن باشد. این امر می‌تواند منتج به هماتوکروزیس، سیدروزیس و آسیب‌های کبد و قلب شود (Plumlee and Ziegler, 2003). دوزهای بالای آهن (۶۰ - ۱۰۰ mg/d) می‌تواند منجر به تهوع، استفراغ، و سوزش و ناراحتی معده گردد. دوزهایی در حد ۳۰۰ - ۱۸۰ ppm وزن بدن، می‌تواند کشنده باشد (Schümann and Elsenhans, 2004).

۴-۸- کبالت

کبالت، در پوسته‌ی زمین در سنگهای مافیک (تا ۲۰۰ ppm) نسبت به سنگهای آذرین اسیدی (۱-۱۵ ppm)، غلظت بسیار بالاتری دارد. فراوانی این فلز در قسمت‌های فوقانی پوسته قاره‌ای به ۱۲ ppm می‌رسد. علاوه بر این، امکان تمرکز در شیل‌های سیاه نیز وجود دارد. کبالت ویژگی‌های سیدروفیلی از خود نشان می‌دهد و می‌تواند با گوگرد، آرسنیک و سلنیم، تشکیل کانی بدهد. معمول‌ترین این کانی‌ها شامل کبالتیت (CoAsS)، اسمالتیت (CoAs₂₋₃)، لپنیت (Co₃S₄) و آرسنوسولفید (CoAsS) هستند. چرخه ژئوشیمیایی کبالت شباهت زیادی به چرخه‌های آهن و منگنز

دارد. در جریان فرآیندهای هوازدگی، Co^{3+} در فاز آبگین ناپایدار بوده و به صورت سولفیدها ته نشست می‌شود و یا این که به هیدروکسیدها جذب می‌شود.

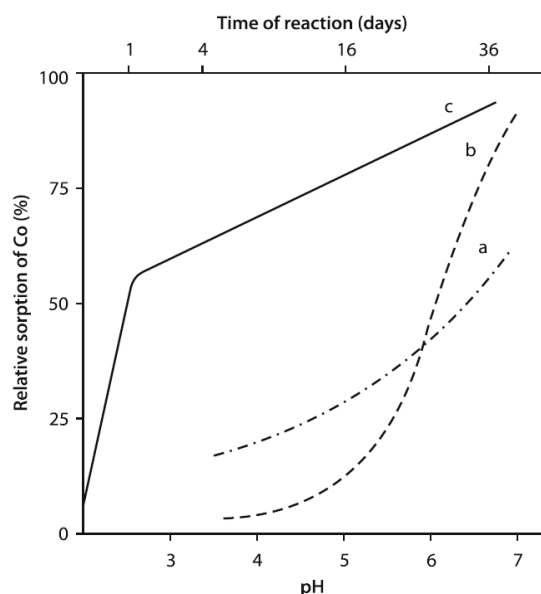
بر هم کنش‌های نسبتاً آسان کبالت با تمامی عناصری که ارتباط ژئوشیمیایی یا بیوژئوشیمیایی با آهن دارند، اثر چشمگیری بر رفتار آن در خاک‌ها و قابلیت در دسترسی زیستی آن می‌گذارد.

مقدار کبالت در خاک‌ها عمدتاً تابع مواد مادر آنهاست. میانگین جهانی کبالت در خاک‌ها بین ۴/۵ و ۱۲ میلی گرم بر کیلوگرم است، که بیشترین مقدار مربوط به خاک‌های سنگین لومی و کمترین میزان را خاکهای سبک ماسه‌ای و خاک‌های آلی دارند. همچنین مقدار و توزیع کبالت در نیمرخ خاکها به فرآیندهای تشکیل خاک نیز بستگی دارد. از این رو، میزان آن در خاکهای مناطق آب و هوایی مختلف، متفاوت است. به طور معمول، مقادیر بالای کبالت در خاک‌های سطحی نواحی خشک و نیمه خشک مانند خاک‌های مصر که حاوی ۱۶/۵ تا ۲۶/۸ ppm از کبالت هستند، یافت می‌شود (Nasseem and Abdalla, 2003). خاک‌های با مقادیر کم کبالت، در نواحی پوشیده از یخ قسمت‌های شمالی قاره‌های مختلف، مثل دشت‌های ساحلی اقیانوس اطلس در آمریکا گزارش شده‌اند. مقادیر بالای کبالت با منشأ طبیعی در خاک‌های روی سنگ‌های سرپانتینی (۲۵۰ - ۱۰ ppm) و در خاکهای اطراف نهشته‌های کانساری (۸۵ - ۱۳ ppm) مشاهده شده‌اند (Kabata – Pendias and Pendias, 2001). چندین عامل، توزیع کبالت را در خاک‌ها تحت کنترل دارند. از این میان، هیدروکسید و اکسیدهای آهن و منگنز مهمتر هستند. اکسیدهای آهن میل بالایی برای جذب انتخابی کبالت دارند. مقدار کبالت همیشه در افق B خاک که آهن متمرکز می‌شود، بیشتر است. گرهکهای آهن ممکن است تا حدود ۳۰۰ ppm کبالت را تجمع بدهند. کنکریتهای آهن - منگنز حاوی ۷۰ - ۳۹۰ ppm کبالت هستند. گونه‌ی کبالت در خاک بستگی به چندین عامل دارد که پتانسیل احیا نقش مهمی در این میان دارد. در صورت کاهش Eh خاک به حالت احیایی و کاهش pH آن، ممکن است کبالت جذب یا ته نشست شده به حالت محلول درآید. اکسیداسیون Co^{2+} به Co^{3+} ، مخصوصاً توسط

اکسیدهای منگنز در خاک‌ها، فرآیندی عادی است. در خاک‌ها، جذب کبالت به منگنز با افزایش pH به شدت افزایش می‌یابد و توسط پتانسیل احیایی خاک کنترل می‌شود (شکل ۴-۷).

بافت و مقدار مواد آلی خاک، ممکن است نقشی مهم در رفتار کبالت در خاک‌ها داشته باشند. مقدار کبالت خاک‌ها با بخش ریزدانه رابطه مثبت دارد. با وجود این که خاک‌های غنی از مواد آلی معمولاً مقدار کبالت کمی دارند و دسترسی کبالت برای گیاهان در این گونه خاک‌ها کم است، کی‌لیتهای آلی کبالت ممکن است این دسترسی را آسان کنند.

منبع اصلی تولید کبالت، معادن این عنصر می‌باشند. کاربرد کبالت بسیار متنوع بوده و در چندین صنعت از قبیل تولید فولاد ضد زنگ، تجهیزات هوا فضا، آبکاری و دستگاه‌های مغناطیسی استفاده می‌شود. این فلز همچنین در کاتالیزهای شیمیایی و سنتز برخی مواد سوختی، رنگ‌ها، داروسازی و معالجات پزشکی و به عنوان یک استحکام دهنده در پلاستیک مورد استفاده قرار می‌گیرد. حدود ۲ درصد کبالت استفاده شده در صنایع ذوب فلزات به لجن فاضلاب تخلیه می‌شود. برخی از مقادیر بالای کبالت در خاک‌های کشاورزی آبیاری شده با فاضلاب و همچنین خاک‌های اطراف جاده‌ها مشاهده شده است (Kabata – Pendias and Mukherjee, 2007).



شکل ۴-۷: اثرات pH روی جذب کبالت توسط گرهکهای منگنز (a) گوتیت (b)، و اثرات زمان بر روی جذب کبالت توسط بیرنسیت (c)، (McKenzi, 1975).

کبالت برای انسانها و بیشتر حیوانات به عنوان یک جز ویتامین B₁₂ محسوب می‌شود. برخی ترکیبات آلی کبالت ظاهراً در فرآیندهای پایدار سازی ساختار DNA دخالت دارند (Munno et al., 1996). کمبود کبالت ممکن است موجب کم‌خونی و بی‌اشتهایی شود. بیماران دچار کم‌خونی، نیاز بیشتری به کبالت دارند. هضم بیش از حد کبالت، ممکن است موجب پلی‌سیتیمیا (افزایش گلبول‌های قرمز خون)، کاردیومیوپاتی (بیماری قلب)، کم‌کاری تیروئید، بیماری پانکراس، هیپرپلازی (پریاختگی) مغز استخوان و برخی انواع سرطان‌ها شود (Plumlee and Ziegel, 2003).

۴-۹- نیکل

میانگین فراوانی نیکل در پوسته زمین در حدود ۸۰ ppm برآورد می‌شود، در حالی که در سنگهای الترامافیک به میزان ۲۰۰۰ - ۱۴۰۰ ppm وجود دارد. تمرکز آن با افزایش اسیدیته سنگها از ۲۰ - ۵ ppm در گرانیت‌ها کاهش می‌یابد. سنگهای رسوبی حاوی ۹۰ - ۵ ppm نیکل هستند که بالاترین مقادیر در ارتباط با رسوبات رسی است. نیکل خواص کالکوفیلی و سیدروفیلی داشته و به آسانی با آهن فلزی ترکیب می‌شود. بنابراین، وجود ترکیبات نیکل - آهن در هسته زمین و سنگهای آسمانی متداول است. آلیاژ نیکل - آهن هسته زمین (باریسفر یا NIFE نام دارد)، از نسبت ۱:۱۱ آهن به نیکل تشکیل شده است (Fairbride, 1972).

کانسار اصلی نیکل فلزی عمدتاً از پنتلاندیت ((Ni,Fe)₉S₈) و پیروتیت (Fe_{1-x}Ni) تشکیل شده است. در سنگها، نیکل عمدتاً به صورت سولفیدها، (نیکلریت، NiS)، آرسنیدها (نیکولیت، NiAs) و آنتیمونیدها (اولمانیت، NiSbS) وجود دارد. این عنصر اغلب همراه با آهن و کبالت، سولفیدها و سولفوآرسنیدها را تشکیل می‌دهد، و با چندین کانی آهن‌دار نیز در ارتباط است. غالباً نیکل بعد از هوازدگی همراه با اکسیدهای آهن و منگنز ته‌نشست شده و در گوتیت، لیمونیت، سرپانتینیت و همچنین دیگر کانی‌های آهن وارد می‌شود. همچنین با کربنات‌ها، فسفات‌ها و سیلیکات‌ها نیز ارتباط دارد. گرهکهای منگنز کف اقیانوس اطلس، ممکن است تا ۱ درصد نیکل داشته باشند. مواد آلی

توانایی بالایی برای جذب نیکل از خود نشان می‌دهند، از این رو، احتمالاً این عنصر به میزان زیادی در ذغال سنگ و نفت تمرکز می‌یابد. این تمرکز ظاهراً اثری از ته نشست نیکل به صورت سولفید در رسوبات غنی از ارگانیس‌ها و تحت شرایط احیایی است. بنابراین، بخش مهمی از مقدار نیکل ورودی به محیط، از سوختن سنگ‌های زیستی (بیولیت) است.

غلظت نیکل در خاک‌ها به میزان زیادی به مقدار آن در سنگ‌های والد بستگی دارد. بنابراین، غلظت آن در خاک‌های سطحی، انعکاسی از اثر فرآیندهای تشکیل خاک و آلودگی است. مقدار نیکل در خاک‌های سراسر جهان در محدوده‌ای از ۴۵۰ ppm - ۰/۲ است (Adriano, 2001). پایین‌ترین میزان نیکل (۷/۶ ppm)، در خاک‌های با مقدار رس حدود ۰/۹ درصد و بالاترین میزان (۵۳/۸ ppm)، در خاک‌هایی با ۴/۶ درصد رس وجود دارد. مقادیر به طور طبیعی بالای نیکل، در خاک‌های تشکیل شده روی سنگ‌های بازیک و آتشفشانی به خصوص در خاک‌های حاصل از سنگ‌های سرپانتینی مشاهده شده، جایی که خاک‌ها حاوی ۷۷۰ تا ۷۳۷۵ ppm نیکل هستند (Kabata – Pendias and Pendias, 2001). نیکل خاک، به شدت در ارتباط با اکسیدهای منگنز و آهن است. اکسید و کانیهای آهن حاوی ۱۷۰ - ۱۰۰ ppm نیکل هستند، در صورتی که کانکریت‌های آهن - منگنز این فلز را تا بیش از ۶۸۰ ppm انباشته می‌کنند. کانیهای منگنز موجود در رسوبات، حاوی ۱۰۹۰۰ - ۱۲۰ ppm از این فلز هستند. همچنین کانیهای رسی به خصوص مونت‌موریونیت، ظرفیت بالایی برای ایجاد پیوند با این فلز از خود نشان می‌دهند (Dahn et al., 2003). نیکل در خاک‌ها تحرک اندکی داشته و غالباً در جزء باقیمانده خاک تمرکز می‌یابد. در افق‌های سطحی خاک، نیکل عمدتاً به شکل پیوند شده با مواد آلی وجود دارد. این پیوندها با لیگاندهای آلی ممکن است بسیار قوی بوده و بر تحرک نیکل اثر بگذارند. بنابراین، نیکل ممکن است در خاک‌های با توانایی کمپلکس‌شدگی بالا، کاملاً متحرک شود (مثل خاک‌های غنی از مواد آلی و خاک‌های آلوده). به طور کلی تحرک نیکل با pH رابطه معکوس دارد. بخش مهمی از نیکل صرف تولید آلیاژهای متنوعی جهت صنایع هواپیمایی و آبکاری فلزات مخصوصاً

در آلیاژهایی که در برابر خوردگی و اکسیداسیون مقاومت دارند، می‌شود (ATSDR, 2000a). این فلز به میزان زیادی در اجزای مغناطیسی (نوارمغناطیسی و آهن ربای دائمی) و تجهیزات الکتریکی، در تولیدات سرامیک و شیشه (به عنوان رنگ) و همچنین باتریهای حاوی ترکیبات نیکل – کادمیم، در ابزارهای پزشکی و آشپزخانه‌ای (مثل کارد و چنگال) مورد استفاده قرار می‌گیرد. همچنین، نیکل یک کاتالیزور رایج برای هیدروژنه کردن چربی‌ها و روغن‌ها و برای اکسیداسیون ترکیبات متنوع آلی است. اخیراً نیکل به صورت یک آلاینده جدی مطرح شده که از عملیات فراوری فلز و افزایش سوخت ذغال سنگ و نفت به محیط آزاد می‌شود. به علاوه برخی لجنهای فاضلاب و کودهای فسفاته نیز ممکن است به عنوان منبع مهمی برای نیکل در خاک‌های کشاورزی مطرح باشند. حضور لجن در خاکها، تحرک نیکل را افزایش می‌دهد که ممکن است به خاطر تشکیل کمپلکس با ترکیبات آلی محلول باشد.

میانگین تمرکز نیکل در بافت‌های نرم انسان حدود ۸۸ ppb تخمین زده شده است (Li, 2000). کمبود جذب نیکل می‌تواند برخی اختلالات متابولیسم چربی را تحریک نماید، اما به طور کلی رژیم غذایی انسان حاوی مقادیر کافی از این عنصر است. مهمترین اثرات مسمومیت نیکل شامل اثرات رشدی، ژنوتوکسیک، عصبی، تولیدمثلی و سرطانزایی هستند. در کل ترکیبات محلول نسبت به ترکیبات کمتر محلول، سمناکی بیشتری دارند، ولی به هر ترتیب، آن دسته از ترکیبات نیکل که انحلال پذیری اندکی دارند احتمالاً در مکان ته نشست اثرات سرطانزایی دارند (ATSDR, 2002a).

۴-۱۰-۴ واندیوم

الگوی فراوانی واندیوم در سنگها نشان از تمایل آن به تمرکز یافتن در سنگ‌های آذرین مافیک و سنگ‌های رسوبی رسی دارد. این عنصر حالات اکسیداسیون متنوعی دارد اما تحت شرایط هوازدگی عمدتاً به صورت V^{5+} وجود دارد. در حالت اکسیداسیون، V^{5+} با دیگر کاتیونها از قبیل As^{5+} و Mo^{5+} رابطه‌ی ایزومورفی نشان داده، در حالی که V^{2+} رفتاری مشابه با Fe^{2+} از خود بروز می‌دهد. مهمترین

کانی‌هایی که وانادیوم تشکیل می‌دهد شامل، وانادینیت $(\text{Pb}_5\text{Cl}(\text{VO}_4)_3)$ ، روزکولیت $(\text{KV}_2(\text{OH})_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10}))$ ، موتارمیت $(\text{Pb}(\text{Cu,Zn})(\text{VO}_4)(\text{OH}))$ و پارتونیت با ترکیب متغیر VS_2 ، VS_4 و V_2S_5 هستند. وانادیوم به طور عادی در ترکیب حدوداً ۷۰ کانی وجود دارد. بیشتر کانی‌های حاوی وانادیوم منشأ ثانویه دارند. وانادیوم اغلب اوقات با کانی‌های اولیه همچون پیروکسن، هورنبلاند، بیوتیت و مگنتیت، در ارتباط است. تحرک این عنصر در جریان هوازدگی، به کانی‌های میزبان آن و شرایط $\text{pH} - \text{Eh}$ بستگی دارد و در نهایت وارد کانی‌های رسی و هیدرواکسیدهای آهن می‌شود. برخی یونهای وانادیوم مثل VO_4^{3-} ، به راحتی بر روی سطح کانی‌های رسی مستقر می‌شوند و اغلب همراه با فسفات‌ها در آپاتیت‌های ثانویه وجود دارند (Kabata – Pendias and Mukherjee, 2007). این فلز خواص لیتوفیلی دارد و اغلب در رسوبات بیتومن‌دار و ذغال‌سنگ‌ها متمرکز می‌شود. مقدار میانگین این عنصر در ذغال‌سنگ حدود ۵۸ ppm و در خاکستر آن ۲۰۸ ppm برآورد می‌شود. با این حال برخی غلظت‌های بالای وانادیوم در خاکستر ذغال‌سنگ ($> 1000 \text{ ppm}$)، نفت خام (تا ۱۳۰۰ ppm)، خاکستر نفت خام (تا ۲۲۰۰۰ ppm) و آسفالت (تا ۶۰۰۰ ppm) نیز گزارش شده است (Kabata – Pendias, Pendias, 1999). غلظت بالای وانادیوم در رسوبات آلی متأثر از چندین فرآیند جذبی توسط چربی‌ها و کولین‌ها (مواد شیمیایی حاضر در ویتامین B) و جانشینی Mg^{2+} توسط یونهای وانادیل VO^{2+} است (Piispanen and Lahdesmaki, 1983).

میزان وانادیوم در خاک‌ها ارتباط نزدیکی با نوع سنگ والد آن خاک دارد. میانگین تمرکز وانادیوم در خاک‌ها، از ۱۰ ppm در خاک‌های ماسه‌ای، تا ۵۰۰ ppm خاک‌های آهکی متغیر است. سطوح پایین وانادیوم عمدتاً در خاک‌هایی با بافت سبک مشاهده می‌شود. وانادیوم در خاک به طور عمده در ارتباط با اکسیدها و هیدرواکسیدهای آهن و مقدار مواد آلی خاک (SOM) است. ظاهراً رایج‌ترین شکل وانادیوم در خاک‌ها، کاتیون وانادیل (VO^{2+}) است که در خاک‌های اسیدی غلبه داشته و در حالت کمپلکس با اسیدهای آلی متحرک می‌شود. اشکال آنیونی این فلز، VO_3^- ، VO_4^{2-} و H_2VO_4^- ترجیحاً در محلول خاک قلیایی و طبیعی وجود دارند (Kabata – Pendias and Sadurski, 2004). گونه‌های

آنیونی وانادیوم می‌توانند نسبتاً به آسانی به کانیهای رسی، به ویژه همراه با کاتیونهای آهن جذب شوند. این حالت ممکن است توضیحی برای غلظت‌های قابل توجه وانادیوم در کانکریتها و گرهکهای متنوع شکل گرفته در خاک‌ها باشد (تا ۴۰۰ ppm در گرهکهای غنی از آهن و تا ۴۴۰ ppm در گرهکهای غنی از منگنز وجود دارد).

بخشی از تولید وانادیوم مربوط به بازیابی از بقایای نفتی، خاکسترها و کاتالیست‌ها می‌شود که محاسبه میزان آنها ممکن نیست. بخش مهمی از این فلز (در حدود ۸۵ درصد) در صنعت فولاد عمدتاً برای افزایش استحکام مقاومت حرارتی آلیاژها، به خصوص برای تولید ابزار ارتعاش سریع (فتر و موتور) مورد استفاده قرار می‌گیرد. وانادیوم، جزئی از آلیاژهای مورد استفاده در ساخت موتور هواپیماهای جت است (به عنوان یک مهارکننده خوردگی). این فلز به میزان کمتر نیز در تولید برخی مواد شیمیایی، شیشه، حشره کشها، رنگهای نساجی، سرامیک و همچنین در صنایع الکترونیک کاربرد دارد. احتمالاً فراوری صنعتی برخی کانه‌های مشخص همچون سوختن ذغال سنگ‌ها و نفتها، موجب افزایش ته نشست وانادیوم در خاک می‌شوند. با این حال گزارش‌های زیادی از آلودگی وانادیوم در خاک وجود ندارد. همچنین مقادیر بالایی از وانادیوم در خاک‌های نواحی با سطوح بالای مصرف درجای سوخت‌های نفتی وجود دارد (Morrell et al., 1986).

وانادیوم توزیع نسبتاً یکنواختی در بافت‌های پستانداران (۲۰ – ۳۰۰ ppb) دارد (Jorgensen, 2000). عملکرد بیولوژیکی وانادیوم در ارتباط با متابولیسم چربی‌ها، گلوکوز و فسفوترانسفرین است (Salifoglou, 2003). کمبود وانادیوم گزارش نشده اما در صورت عرضه کم، می‌تواند بر سطح چربی‌ها در خون و فرآیندهای استخوان سازی اثر گذار باشد (Kabata – Pendias and Pendias, 1999). وانادیم در حالت اکسیداسیون بالا، سمی است و مخصوصاً بر سیستم عصبی، و فرآیندهای هضمی و تنفسی اثرات سوئی دارد. در صورتی که میزان دریافت روزانه وانادیم ۱۰ تا ۲۰ میلی گرم باشد، برای انسان سمی است (Anke, 2004c). وجود مقادیری حدود ۳۰۰ ppm وزن، ممکن است سبب مرگ احشام جوان شود (Scibior, 2003).

فصل پنجم

نمونه‌گیری

و

آزمایش‌ها

۵-۱- کلیات

در هر مطالعه و تحقیق علمی باید روش و شرایط نمونه برداری و نحوه‌ی صحیح آنالیز نمونه‌ها مورد توجه قرار گیرد تا از این رهگذر بتوان به تحلیلی صحیح و جامع دست یافت. در این بخش کلیه‌ی مواد و روش‌های استفاده شده جهت نمونه برداری و آنالیز نمونه‌های برداشت شده (نمونه‌های خاک و سنگ) از منطقه تشریح شده است. نتایج بدست آمده از آنالیز کمی نمونه‌ها در فصل‌های آینده مورد تجزیه و تحلیل قرار می‌گیرند.

۵-۲- نمونه برداری

۵-۲-۱- برداشت نمونه‌ها

همان طوری که از عنوان تحقیق بر می‌آید هدف از این مطالعه بررسی وضعیت آلودگی طبیعی خاکهای موجود در محدوده شیست‌های گرگان به فلزات سنگین است. در این راستا ۳۵ نمونه برداشت گردید. از این تعداد ۱۸، نمونه سنگ جهت انجام مطالعات پتروگرافی و ۱۷ نمونه خاک برای مطالعات آلودگی خاک (اعماق ۲۰-۴۰ cm) در نظر گرفته شد (جدول ۵-۱)، که در مجموع پس از انجام بررسی‌های اولیه از قبیل مطالعات پتروگرافی، اندازه‌گیری pH، EC و CEC و در نظر گرفتن پراکندگی مناسب، تعداد ۱۵ نمونه شامل ۹ نمونه خاک و ۶ نمونه سنگ برای آنالیز فلزات سنگین انتخاب گردیدند. همچنین در این تحقیق از نتایج آنالیز ۵ نمونه خاک مربوط به طرح اطلس آلودگی خاک گلستان استفاده شد (حافظی و همکاران، ۱۳۸۹). در این مطالعه، نمونه برداری به صورت کاملاً تصادفی و با احتمال ثابت در نظر گرفته شده است. به این منظور نمونه‌هایی به وزن ۲ تا ۳ کیلوگرم از زیر قسمت هوازده (۲۰-۴۰ cm) برداشت شده‌اند (شکل ۵-۱). کل منطقه تحت پوشش گیاهی انبوه جنگلی قرار دارد و خاک سطحی مشتمل بر خاک‌های گیاهی، در منطقه توسعه زیادی دارد. در بعضی مناطق، توسعه خاک سطحی بسیار زیاد می‌باشد و عملاً از رخنمون‌های شیست اثری نیست. حداقل ارتفاع منطقه ۷۰۰ متر و حداکثر ارتفاع آن به بیش از ۲۰۰۰ متر می‌رسد، شیب توپوگرافی در کلیه

مناطق زیاد است و دسترسی به نقاط میانی منطقه را دشوار می‌سازد. با توجه به توضیحات فوق، عملیات نمونه برداری در این بخش با معضلات متعددی همراه بوده و لذا امکان تعیین یک شبکه منظم و طرحی جامع جهت نمونه برداری امکان پذیر نمی‌باشد. لذا سعی گردید حتی المقدور فواصل نمونه برداری‌ها و شرایط مطلوب جهت نمونه برداری (حصول اطمینان از برجای بودن خاک‌ها و عدم اختلاط با گیاه‌خاک و یا اجزای گیاهی) مطابق با استاندارد معمول انتخاب و رعایت شود (شکل ۵-۲).

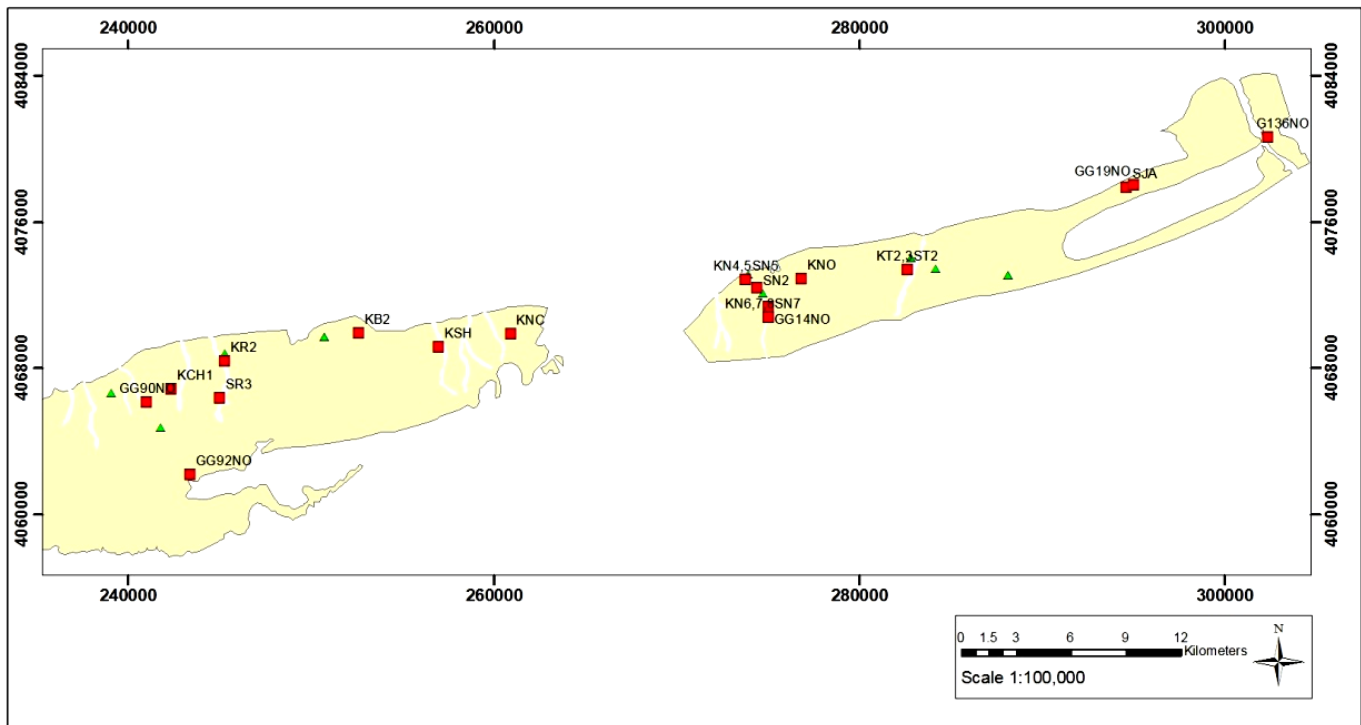


شکل ۵-۱: الف) چگونگی برداشت نمونه، ب) رخنمون شیست‌ها در جنوب روستای بالاجاده، ج) تصویر جهت نشان دادن عمق برداشت نمونه.

جدول ۵-۱: شماره، نوع، و محل نمونه‌های گرفته شده از محدوده مجموعه دگرگونی گرگان (مختصات جغرافیایی به UTM).

شماره نمونه	محل	طول جغرافیایی	عرض جغرافیایی
۱	ST1	دره توسکستان	۲۸۲۸۱۳
۲	KT1	دره توسکستان	۲۸۲۸۱۳
۳	SQA	جنوب روستای قرن آباد	۲۸۸۱۳۰
۴	KQA	جنوب روستای قرن آباد	۲۸۸۱۳۰
۵	SJA ✓	جنوب روستای جعفر آباد	۲۹۴۶۲۱
۶	SN1	دره ناهارخوران	۲۷۳۹۲۴
۷	SN2 ✓	دره ناهارخوران	۲۷۴۴۱۳
۸	KN3	دره ناهارخوران	۲۷۴۷۴۹
۹	ST2 ✓	دره توسکستان	۲۸۲۶۳۱
۱۰	ST3	دره توسکستان	۲۸۲۶۳۱
۱۱	KT2,3 ✓	دره توسکستان	۲۸۲۶۳۱
۱۲	SN4	دره ناهارخوران	۲۷۳۸۰۲
۱۳	SN5 ✓	دره ناهارخوران	۲۷۳۸۰۲
۱۴	KN4,5 ✓	دره ناهارخوران	۲۷۳۸۰۲
۱۵	SN6	دره ناهارخوران	۲۷۵۰۵۴
۱۶	SN7 ✓	دره ناهارخوران	۲۷۵۰۵۴
۱۷	SN8	دره ناهارخوران	۲۷۵۰۵۴
۱۸	KN6,7,8 ✓	دره ناهارخوران	۲۷۵۰۵۴
۱۹	KSA	جنوب غرب روستای سرکلته	۲۳۹۰۶۵
۲۰	KR1	جنوب کردکوی (جاده روستای درازنو)	۲۴۵۲۹۷
۲۱	KR2 ✓	جنوب کردکوی (جاده روستای درازنو)	۲۴۵۲۹۷
۲۲	KR3	جنوب کردکوی (جاده روستای درازنو)	۲۴۵۰۲۲
۲۳	SR3 ✓	جنوب کردکوی (جاده روستای درازنو)	۲۴۵۰۲۲
۲۴	KCH1 ✓	جنوب کردکوی (جاده روستای رادکان)	۲۴۲۳۶۴
۲۵	KCH2	جنوب کردکوی (جاده روستای رادکان)	۴۰۶۷۳۹
۲۶	SSH	جنوب روستای شموشک بالا	۲۵۶۹۹۸
۲۷	KSH ✓	جنوب روستای شموشک بالا	۲۵۶۹۹۸
۲۸	SNC	جنوب روستای نوچمن	۲۶۰۹۴۰
۲۹	KNC ✓	جنوب روستای نوچمن	۲۶۰۹۴۰
۳۰	SNO	جنوب غرب روستای نومل	۲۷۶۸۲۶
۳۱	KNO ✓	جنوب غرب روستای نومل	۲۷۶۸۲۶
۳۲	SB1	جنوب روستای بالا جاده	۲۵۰۷۳۵
۳۳	KB1	جنوب روستای بالا جاده	۲۵۰۷۳۵
۳۴	SB2	جنوب روستای میاندره	۲۵۲۶۳۰
۳۵	KB2 ✓	جنوب روستای میاندره	۲۵۲۶۳۰
۳۶	GG14NO*	دره ناهارخوران	۲۷۵۰۴۵
۳۷	GG19NO*	دره توسکستان	۲۹۵۰۱۴
۳۸	GG90NO*	جنوب شرق روستای سرکلته	۲۴۱۰۲۰
۳۹	GG92NO*	غرب روستای درازنو	۲۴۳۴۰۰
۴۰	G136NO*	جنوب روستای رحمت آباد کتول	۳۰۲۳۷۰

تذکر: ✓ نمونه‌های انتخاب شده جهت آنالیز فلزات سنگین، *نمونه‌های خاک بر گرفته از طرح اطلس آلودگی خاک استان گلستان (حروف K و S در ابتدای نام نمونه‌ها به ترتیب بیانگر نمونه از خاک و سنگ می‌باشند).



شکل ۵-۲: موقعیت نقاط نمونه برداری شده (نمونه‌های نهایی جهت آنالیز فلزات سنگین با مربع مشخص شده‌اند).

۵-۲-۲- آماده سازی نمونه‌ها

پس از نمونه‌گیری و برچسب گذاری کیسه‌های پلاستیکی حامل نمونه‌ها، آنها را به آزمایشگاه ژئوشیمی زیست محیطی دانشگاه منتقل شدند. در مرحله آماده‌سازی، نمونه‌های خاک برداشت شده در دمای آزمایشگاه خشک گردیدند. نمونه‌های خاک پس از خرد کردن کلوخه‌ها و عبور از الک ۱۰مش (۲mm) توسط هاون آگاتی تا حد ۲۰۰ مش ($63 \mu m$) پودر شدند. نمونه‌های سنگی نیز پس از خردایش (تا حد ۲ میلی متر) به وسیله‌ی سنگ شکن فکی در آزمایشگاه دانشکده معدن دانشگاه صنعتی شاهرود، به منظور پرهیز از ایجاد آلودگی آهن، توسط هاون آگاتی تا حد $63 \mu m$ پودر گردیدند (Galan et al., 2008). نمونه‌ها با استفاده از روش Conning quartering، آنقدر به ۲ و سپس ۴ قسمت تقسیم گردیدند، تا حجم ماده‌ی مورد نظر (حدود ۱۵۰ گرم برای خاک و ۲۵ گرم برای سنگ) بدست آید. از دو قسمت رو به رو، یک قسمت به عنوان شاهد و قسمت دیگر برای انجام آنالیزهای مربوطه مورد استفاده قرار گرفتند.

۵-۳- روش‌های تعیین ویژگی‌های فیزیکوشیمیایی نمونه‌ها

۵-۳-۱- اندازه‌گیری pH

منظور از pH بیان وضع غلظت یونهای H^+ است که مقدار، فعالیت و تأثیر آن در محیط منجر به ایجاد اسیدیته می‌شود. pH، لگاریتم منفی غلظت یونهای H^+ آزاد شده در محیط است. pH نمونه‌های خاک با استفاده از روش استاندارد EPA SW-846 Method 9045 در آزمایشگاه ژئوشیمی زیست محیطی دانشگاه صنعتی شاهرود اندازه‌گیری و تعیین گردید. بر طبق این روش، ۲۰ گرم از پودر همگن نمونه خاک در یک بشر ریخته شد و ۲۰ میلی‌لیتر آب مقطر به آن اضافه گردید. سپس به مدت ۳۰ دقیقه مخلوط شد. بعد از این مرحله، بشر را به مدت یک ساعت رها کرده و بعد از شفاف شدن محلول، pH آن توسط pH متر (مدل Jenway 3510) اندازه‌گیری گردید (جدول ۵-۹). بر اساس مقادیر pH، خاک‌ها را به گروه‌های ۹ گانه زیر طبقه‌بندی می‌نمایند (جدول ۵-۲). بر این اساس خاک‌های منطقه مورد مطالعه در محدوده خنثی تا کمی قلیایی قرار می‌گیرند.

جدول ۵-۲: طبقه‌بندی و توصیف خاک‌ها بر مبنای محدوده pH (Soil Science Society of America, 1987).

شرح	pH
شدیداً اسیدی	$< 4/5$
اسیدی خیلی زیاد	$4/6 - 5/5$
اسیدی زیاد	$5/6 - 6$
نسبتاً اسیدی	$6/1 - 6/5$
خنثی	$6/6 - 7/3$
کمی قلیایی	$7/4 - 7/8$
نسبتاً قلیایی	$7/9 - 8/4$
قلیایی خیلی زیاد	$8/5 - 9$
شدیداً قلیایی	$> 9/1$

۵-۳-۲- اندازه‌گیری EC

هدایت الکتریکی (Electrical Conductivity) با واحدهای دسی زیمنس بر متر (dSm^{-1}) یا میلی موهس بر سانتی‌متر (mmoh/cm) در دمای 25°C بیان می‌شود و مفهومی برای بیان حضور کاتیونها و آنیونها در محلول است. این خاصیت الکتروشیمیایی بر این اساس است که هر قدر غلظت کاتیونها و آنیونهای حامل بار الکتریکی یک محلول افزایش یابد، هدایت الکتریکی (بر عکس مقاومت الکتریکی، اهم) آن بیشتر می‌شود. هدایت الکتریکی تحت تأثیر غلظت کاتیون‌هایی از قبیل Ca ، Mg ، Na و K می‌باشد که با انحلال و شستشو، سبب بالا رفتن EC می‌شوند (رحیمی و همکاران، ۱۳۸۸). خاک‌هایی که هدایت الکتریکی عصاره‌ی اشباع آن‌ها بیش از 4dSm^{-1} ، در دمای 25°C درجه سانتی‌گراد باشد، تحت عنوان خاک‌های شور معرفی می‌شوند (مجللی، ۱۳۷۱). نقش EC در میزان غلظت عناصر سنگین و عناصر کمیاب کاملاً مشخص نیست. برخی معتقدند که بالا رفتن EC به خصوص در خاک‌های شور موجب افزایش جذب سطحی فلزاتی همچون مس و کادمیم و سرب می‌شود (به علت جایگزینی مس و کادمیم به جای سدیم و جایگزینی سرب به جای کلسیم، در موقعیت‌های تبادلی) و بر همین مبنا، عنوان می‌دارند که شوری خاک و حضور کاتیونهای Na^+ و Ca^{2+} روند جذب سطحی خاک را تغییر داده و رفتار شیمیایی این خاک‌ها را تحت تأثیر قرار می‌دهد (کشاورزی و همکاران، ۱۳۸۶). در خاک‌های شور، مس قابلیت دسترسی زیستی بالاتری دارد (Doner, 1978). EC نمونه‌های مطابق با روش اراخاک از طریق عصاره‌گیری نسبت ۱ به ۵ خاک به آب، توسط دستگاه EC سنج (مدل Jenway) در آزمایشگاه محیط زیست دانشگاه صنعتی شاهرود تعیین گردید (جدول ۵-۹). روش کار به این صورت می‌باشد که در یک ارلن ۲۵۰ ml، ۱۰ mg خاک خشک شده در هوای آزاد، و ۵۰ ml آب مقطر ریخته می‌شود. سپس به مدت ۶۰ دقیقه بر روی میز مخصوص تکان داده می‌شود. پس از آن محلول به یک بشر ۵۰ ml یا ۱۰۰ ml منتقل شده و پس از صاف شدن محلول، بلافاصله EC اندازه‌گیری می‌شد، دمای محلول نیز یادداشت شده و تصحیحات دمایی لازم با توجه به جداول موجود اعمال می‌شد (غازان شاهی، ۱۳۸۵).

۵-۳-۳- اندازه‌گیری CEC

از دیگر آزمایشات انجام شده در تحقیق حاضر اندازه‌گیری ظرفیت تبادل کاتیونی (CEC) نمونه‌های خاک است. به تبادل یک کاتیون از محلول خاک با کاتیونی از سطح کلوئیدهای خاک، تبادل کاتیونی و به مجموع کاتیون‌های قابل تبادل که توسط خاک جذب شده‌اند، ظرفیت تبادل کاتیونی کل گفته می‌شود که آن را با واحد میلی‌اکی‌والان^۱ در صد گرم خاک خشک شده در اتوکلاو نشان می‌دهند. ظرفیت تبادل کاتیونی کل در خاک، مجموع ظرفیت تبادل کاتیونی کلوئیدهای آلی و معدنی خاک است. pH، مقدار و نوع کلوئیدها و بافت خاک بر میزان ظرفیت تبادل کاتیونی آن مؤثرند. هر چه سهم کلوئیدهای نوع هوموس، مونت موریلونیت و ورمیکولیت در خاک بیشتر باشد (جدول ۵-۳)، CEC آن بالاتر خواهد بود و هرچه بافت خاکی رسی‌تر باشد، مقدار کلوئیدها و به تبع آن CEC خاک افزایش خواهد یافت (جدول ۵-۴). این در حالی است که خاک‌های اسیدی، ظرفیت تبادل کاتیونی کمی دارند (اوستان، ۱۳۸۳). CEC یکی از عوامل مهم تعیین‌کننده‌ی میزان مجاز ورود و تجمع فلزات سنگین در خاک‌هاست، به طوری که میزان ورود فلزات در خاک با افزایش CEC افزایش می‌یابد (هودجی و جلالیان، ۱۳۸۳).

جدول ۵-۳: مقدار CEC انواع کلوئیدهای خاک (Miller & Donahue, 1990)

نام کلوئید	CEC (بر حسب ۱۰۰ g / meq)
هوموس	۱۰۰-۳۰۰
ورمیکولیت	۸۰-۱۵۰
مونت‌موریلونیت	۶۰-۱۰۰
ایلیت	۲۵-۴۰
کائولن	۳-۱۵
هیدروکسیدهای آهن، منگنز و آلومینیم	۴

^۱- اکی‌والان: وزن اتمی تقسیم بر ظرفیت

جدول ۴-۵: ارتباط انواع بافت خاک‌ها با ظرفیت تبادل کاتیونی (Miller & Donahue, 1990)

نام بافت	CEC (بر حسب g / ۱۰۰ meq)
ماسه‌ای	۱ - ۵
لوم ماسه‌ای ریز	۵ - ۱۰
لوم و لوم سلیتی	۱۰ - ۱۵
لوم رسی	۱۵ - ۳۰
رسی	بیش از ۳۰

ظرفیت تبادل کاتیونی خاک به روش‌های متعددی تعیین می‌شود. نمونه‌های خاک جهت تعیین ظرفیت تبادل کاتیونی به آزمایشگاه خاک شرکت مهندسی کشاورزی زیباسازان شرق کیانا واقع در مشهد ارسال گردیدند (جدول ۴-۵). در این آزمایشگاه از روش پیشنهادی چاپمن (Chapman, 1965) که CEC به کمک استات آمونیم در pH=۷ و در سه مرحله اندازه‌گیری می‌شود، استفاده گردیده است.

۴-۳-۵- ضریب غنی‌شدگی (Enrichment Factor)

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

$$EF = \frac{\left[\frac{C_{1Me+n}}{C_{1n}} \right]}{\left[\frac{C_{2Me+n}}{C_{2n}} \right]} \quad (\text{رابطه ۴-۵})$$

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

عنصر مینا عنصری است که تغییرات اندکی در محیط داشته و غلظت آن در محیط متأثر از فعالیت‌های انسانزادی نباشد (Zoller et al., 1974). آلومینیم، آهن، منگنز، لیتیم، تیتانیوم و اسکاندیوم عناصری هستند که غالباً به عنوان عنصر مینا در نظر گرفته می‌شوند. به عنوان مثال دراگوویچ (Dragovic et al., 2008)، بر اساس فرمول پیشنهادی زولر (Zoller et al., 1974)، آهن را به عنوان عنصر مینا در نظر می‌گیرند، در حالی که تیجانی (Tigani et al., 2006) و نائل (Nael et al., 2009) تیتانیوم، و شاکری و همکاران (Shakery et al., 2010)، اسکاندیوم را به عنوان عنصر مینا در نظر گرفته‌اند. آلومینیم، آهن، اسکاندیوم و لیتیم شاخص مناسبی برای حضور مواد زمین‌زاد می‌باشند. بنابراین، با توجه به شرایط مذکور، در این تحقیق فلز Al به عنوان فلز مینا در نظر گرفته شد. معمولاً پوسته‌ی زمین را به عنوان محیط مینا در نظر می‌گیرند. جدای از این مطلب، برخی برای محاسبه شاخص این ضریب از نسبت غلظت فلز مورد نظر در محیط مورد بررسی به غلظت متوسط همان فلز در یک محیط مینا (غالباً شیل) استفاده می‌کنند (دلجانی و همکاران، ۱۳۸۸، Subramanian et al., 1998). بر اساس این فاکتور، می‌توان شدت غنی‌شدگی فلز مورد نظر را در ۶ دسته (جدول ۵-۵) جای داد (Chen et al., 2007). مقادیر $1 < EF < 10$ ، نشانگر آلودگی طبیعی و $EF > 10$ ، حاکی از تأثیر فعالیت‌های انسانی در تجمع فلزات مورد نظر در خاک و رسوب می‌باشد (Nolting et al., 1999, Rey et al., 2009).

جدول ۵-۵: بررسی شدت غنی‌شدگی (chen et al., 2007)

شدت غنی‌شدگی	ضریب غنی‌شدگی (EF)
بدون غنی‌شدگی	$1 >$
غنی‌شدگی اندک	$1 - 3$
غنی‌شدگی متوسط	$3 - 5$
غنی‌شدگی نسبتاً شدید	$5 - 10$
غنی‌شدگی شدید	$10 - 25$
غنی‌شدگی خیلی شدید	$25 - 50$
غنی‌شدگی بینهایت شدید	$50 <$

۵-۳-۵- شاخص زمین انباشتگی (Geo accumulation Index)

به منظور تعیین شدت آلودگی می‌توان از شاخص زمین انباشتگی که توسط مولر (Muller, 1969) پیشنهاد شده، استفاده کرد. این شاخص با علامت I_{geo} نشان داده شده و از طریق رابطه (۲-۵) محاسبه می‌شود:

$$I_{geo} = \log_2 \left[\frac{C_n}{1.5B_n} \right] \quad (\text{رابطه ۲-۵})$$

در رابطه فوق، (I_{geo}) ، شاخص زمین انباشتگی یا شاخص شدت آلودگی، $(\log_2)$ ، لگاریتم در پایه دو، (C_n) ، غلظت فلز در رسوب یا خاک و (B_n) ، غلظت زمینه فلز مورد نظر (میانگین شیل) است. ضریب ۱/۵، به عنوان ضریب تصحیح اثر احتمالی ماتریکس زمینه در رابطه فوق گنجانده شده است (Muller, 1969).

از غلظت متوسط عنصر در شیل به عنوان غلظت زمینه استفاده می‌شود (Goorzadi et al., 2009, ,). Muller, 1969, Abraham & Parker., 2008, Upadhyay et al., 2006, بر اساس این شاخص خاک‌ها را از نظر آلودگی به شش گروه تقسیم بندی نموده است (جدول ۵-۶). این شاخص برای نمونه‌های خاک منطقه (جدول ۶-۷) محاسبه شد و نتایج حاصل در فصل بعد مورد بررسی قرار خواهند گرفت.

جدول ۵-۶: مقادیر شاخص زمین انباشتگی مورد استفاده در تعیین آلودگی خاک (Muller, 1969)

شاخص زمین انباشتگی (I_{geo})	درجه آلودگی (I_{geo} Class)	شدت آلودگی
کمتر یا مساوی صفر	۰	غیر آلوده
۰ - ۱	۱	غیر آلوده تا کمی آلوده
۱ - ۲	۲	کمی آلوده
۲ - ۳	۳	کمی آلوده تا خیلی آلوده
۳ - ۴	۴	خیلی آلوده
۴ - ۵	۵	خیلی آلوده تا شدیداً آلوده
بزرگتر از ۵	۶	شدیداً آلوده

۵-۳-۶- ضریب آلودگی (Contamination Factor) و درجه آلودگی اصلاح شده

(Modified Contamination Degree)

برای بیان وضعیت آلودگی محیط به یک فلز خاص، از ضریب آلودگی نیز، می‌توان استفاده کرد (Shakery et al., 2010, Ahdy & Khaled, 2009, Abraham & Parker, 2008). این ضریب از

طریق رابطه زیر به دست می‌آید (Satyanarayana et al., 1994):

$$C_f = \frac{C_0}{C_n} \quad (\text{رابطه ۳-۵})$$

CF در این فرمول، ضریب آلودگی، C_0 ، غلظت فلز در خاک یا رسوب و C_n ، غلظت همان فلز در ماده مرجع (میانگین شیل) می‌باشد (جدول ۴-۲).

درجه آلودگی (Cd)، برای ارزیابی شدت آلودگی کلی محیط به کار می‌رود و از مجموع ضرایب آلودگی فلزات حاصل می‌شود (Hakanson, 1980) (رابطه ۴-۵):

$$C_d = \sum_{i=0}^n C_f \quad (\text{رابطه ۴-۵})$$

آبراهیم (Abraham, 2005)، با توجه به محدودیت‌های رابطه (۴-۵) ارائه شده توسط هانکanson (Hakanson, 1980)، (از جمله محدودیت تعداد موارد آنالیز شده تا حداکثر ۸ مورد)، درجه آلودگی اصلاح شده (mCd) را معرفی می‌نماید (رابطه ۵-۵).

$$mC_d = \frac{\sum_{i=0}^n C_f^i}{n} \quad (\text{رابطه ۵-۵})$$

در این رابطه mCd ، درجه آلودگی تصحیح شده، CF ، ضریب آلودگی و n ، تعداد عناصر آنالیز شده مورد بررسی می‌باشد. با توجه به مقادیر ضریب آلودگی و درجه آلودگی به ترتیب می‌توان توصیفی از آلودگی مربوط به فلز مورد بررسی و آلودگی کلی محیط (رسوب یا خاک)، ارائه نمود (جدول ۷-۵ و ۸-۵).

جدول ۵-۷: توصیف مقادیر ضریب آلودگی (Satyanarayana et al., 1994).

مقدار CF	$CF < 1$	$1 \leq CF < 3$	$3 \leq CF < 6$	$6 \leq CF$
شدت آلودگی	آلودگی اندک	آلودگی متوسط	آلودگی قابل توجه	آلودگی بسیار زیاد

جدول ۵-۸: توصیف کیفیت محیط بر اساس مقادیر درجه آلودگی اصلاح شده (Abraham, 2005).

مقدار mCd	کیفیت محیط مورد بررسی
$mCd < 1/5$	غیر آلوده تا آلودگی بسیار اندک (very low)
$1/5 \leq mCd < 2$	آلودگی اندک (low)
$2 \leq mCd < 4$	آلودگی متوسط (moderate)
$4 \leq mCd < 8$	آلودگی زیاد (high)
$8 \leq mCd < 16$	آلودگی بسیار زیاد (very high)
$16 \leq mCd < 32$	آلودگی فوق العاده زیاد (extremely high)
$mCd \geq 32$	آلودگی بینهایت زیاد (ultra high)

۵-۴- تعیین غلظت عناصر و فلزات سنگین

به منظور اندازه‌گیری غلظت عناصر و فلزات سنگین موجود در نمونه‌های خاک و سنگ (از قبیل سرب، روی، کادمیوم و غیره)، نمونه‌ها به آزمایشگاه زمین‌شناسی مهندسی دانشگاه تربیت مدرس ارسال گردیده و در آنجا توسط دستگاه طیف - نور سنجی جذب اتمی (Atomic absorption spectrophotometry) مورد آنالیز قرار گرفتند (جدول ۵-۹). روش مذکور بر پایه این مشاهده قرار دارد که اتم‌های یک عنصر می‌توانند تابش الکترومغناطیسی را جذب کنند. این جذب هنگامی رخ می‌دهد که عنصر به حالت اتمی درآید و طول موج نور جذب شده‌ی هر عنصر نیز مختص به آن است (مر و مدبری، ۱۳۸۴). مشخصات دستگاه و روشهای مورد استفاده در آزمایشگاه مذکور به شرح زیر است:

model: Atomic Absorption Spectrometer contraAA 700

Company: Analytikjena

Country: Germany

Technic of flame for elements: Co, Cu, Ni, Pb, Cr, V, Fe, (ppm)

Technic of furnace for elements: Bi, Cd, Mo, Se (ppb)

Technic of hydride for elements: As, Hg (ppb)

۵-۵- کانی شناسی (تهیه‌ی مقاطع نازک سنگی)

جهت مطالعه‌ی کانی‌های موجود در سنگ‌ها و همچنین تعیین بافت، ساخت و نامگذاری آنها می‌توان از مقاطع نازک میکروسکوپی استفاده نمود. در این روش برشی از سنگ به ضخامتی در حدود ۳۰ - ۲۰ میکرون بر روی لام قرار گرفته و در زیر میکروسکوپ پلاریزان، توسط نور عبوری مورد مطالعه قرار می‌گیرد. در این تحقیق ۱۸ نمونه‌ی مقطع نازک، که در کارگاه مقطع دانشگاه صنعتی شاهرود تهیه گردید، مورد مطالعه قرار گرفت. این روش برای مطالعه‌ی سنگهای گرانولار بسیار مفید بوده ولی در مورد مطالعه‌ی کانی‌ها و سنگ‌های رسی قابل استفاده نیست.

۵-۶- تحلیل آماری داده‌ها

چندین روش برای محاسبه مقدار زمینه عناصر کمیاب در خاک‌ها توسعه یافته‌اند. بهترین روشهای شناخته شده به صورت زیر معرفی شده‌اند (Pendias & Kabata – Pendias, 2007):

- GB: مبنای ژئوشیمیایی (Geochemical Baseline)
- GD: اندیس توزیع ژئوشیمیایی (Index of Geochemical Distribution)
- IGL: اندیس بار ژئوشیمیایی (Index of Geochemical Load)
- IPD: اندیس توزیع خاک زادی (Index of Pedogenic Distribution)
- PEF: ضریب غنی‌شدگی ژئوشیمیایی خاک (Pedochemical Enrichment Factor)
- FSP: فاکتور پارامترهای خاک (Factor of Soil Parameters)

- SCV: تغییرپذیری مکانی غلظت (Spatial Concentration Variability)
 - GIS و MA: سیستم اطلاعات جغرافیایی و آنالیز چند متغیره (Geographical Information System and Multivariate Analyses)
- در تحقیق حاضر از روش GIS و MA جهت منشأ یابی فلزات سنگین، تعیین توزیع و ترسیم نقشه‌های مربوط به آنها استفاده شده است.
- آمار، علمی است که با جمع بندی، جدول بندی و آنالیز داده‌ها سروکار دارد. روش‌های آماری قادر به خلاصه کردن و ارزیابی مقادیر داده‌های کوچک و بزرگ و ساده و پیچیده می‌باشند.
- روش‌های آماری ضریب همبستگی (Correlation Coefficient)، تحلیل خوشه‌ای (Clustral Analysis) و تحلیل مؤلفه اصلی (Principle Component Analysis) از روش‌های آماری دو و چند متغیره هستند، که کاربرد زیادی در مطالعه داده‌های چند متغیره به خصوص به منظور تقسیم بندی یا طبقه بندی یک مجموعه از نمونه‌ها دارند. تا کنون در مطالعات گوناگون، از روش‌های مذکور جهت تشخیص رفتار ژئوشیمیایی و منشأ عناصر استفاده شده است (Acosta et al., 2009, Diez et al., 2009, Goorzaadi et al., 2009, Qishlaqi et al., 2009, Dragovic et al., 2008, Galan et al., 2008, Mico, et al., 2006، نعیمی، ۱۳۸۹، پور رحیم و همکاران، ۱۳۸۸، یوسفی و همکاران، ۱۳۸۵، خراسانی پور و همکاران، ۱۳۸۵). آنالیزهای آماری مورد نظر توسط بسته نرم افزاری SPSS.18 و نقشه‌های مربوط توسط نرم افزار Arc GIS. 9.3 تهیه شدند.

جدول ۵-۹: نتایج آزمایشات انجام شده بر روی نمونه‌های خاک و سنگ (مختصات جغرافیایی برحسب UTM)

Name	X	Y	pH	EC(μs/cm)	CEC(meq/100g)	Cd(ppm)	Co(ppm)	Cu(ppm)	Ni(ppm)	Pb(ppm)	Cr(ppm)	Mo(ppm)	V(ppm)	Fe(ppm)	As(ppm)
KT2,3	282631.7	4073354.5	7.64	99.35	27.83	0.07	16.25	15.84	45	12.09	35.52	0.038	164.16	84390	3.4
KN4,5	273802.28	4072835.24	7.55	123	26.52	0.08	26.35	36.68	70.94	17.18	125.2	0.038	224.5	79830	1.9
KN6,7,8	275054.9	4070757.74	7.24	85.56	28.7	0.09	29.57	39.13	75	19.41	127	0.038	256.6	95350	0.5
KR2	245297.67	4068374.8	7.62	426.31	24.78	0.11	33.27	45.29	66.85	10.9	73.69	0.936	249.5	111600	4.2
KCH1	242364.73	4066847.2	7.89	107.4	22.61	0.06	28.16	34.63	49.15	19.01	42.59	0.652	133.75	88330	7.57
KSH	256998.92	4069138.5	7.73	147.86	29.57	0.07	25.83	48.14	54.77	6	57.4	0.183	135.75	81470	2.55
KNC	260940.08	4069841.2	7.64	345.78	26.09	0.12	16.98	26.8	53.68	22.75	59.09	0.316	220.01	73550	4.86
KNO	276826.88	4072865.8	8.05	124.08	26.09	0.15	20.47	28.78	51.2	29.05	53.2	0.362	129.9	83870	5.13
KB2	252630.05	4069902.2	7.95	196.46	27.83	0.15	29.09	38.45	55	12.21	26.66	0.346	170.03	104100	6.9
GG14NO*	275045	4071328	8.08	550	36.8	0.18	21.1	33.4	52.3	18.9	69	0.8	99	50854	13.07
GG19NO*	295014.43	4078005.753	8	520	32.6	0.08	28.1	16.8	50	7.4	7	1	152	91045	2.1
GG90NO*	241020.82	4066140	7.94	430	36.52	0.18	30.5	45.1	49.3	12.2	53	0.8	144	81485	5.18
GG92NO*	243400.73	4062162.5	7.95	550	41.3	0.09	23.1	25.7	58.2	15.7	108	0.8	117	48533	6.21
G136NO*	302370.84	4080606.2	7.13	490	43	0.17	22	22	60.4	21.5	77	0.8	115	52633	8.15
SN7	275,054.90	4,070,757.74	–	–	–	0.0669	24.4	78.47	57.8	5.48	79.8	0.05	127.4	91460	2.3
SJA	294,621.84	4,077,870.82	–	–	–	0.05	31.74	327.7	29.41	4.69	25.1	0.05	296.4	137700	1.98
SN2	274413.313	4072376.968	–	–	–	0.05	63.31	40.58	435.9	0.0644	396.8	0.05	93.75	150800	3.1
ST2	282631.682	4073354.618	–	–	–	0.05	31.35	10.22	6.84	4.36	0.4909	0.05	216.5	172200	1.99
SN5	273,802.28	4,072,835.24	–	–	–	0.05	43.28	19.2	160.7	102.9	20.63	0.05	138.7	177100	3.9
SR3	245022.714	4066327.759	–	–	–	0.05	5.74	9.22	4.31	7.11	0.3789	0.2103	0.6	111300	0.05

تذکر: حروف K و S در ابتدای نام نمونه‌ها به ترتیب بیانگر نمونه از خاک و سنگ می‌باشند، علامت (*) نمونه‌های خاک برگرفته از طرح اطلس آلودگی خاک استان گلستان است.

فصل ششم

تحلیل نحوه توزیع و گسترش
آلودگی طبیعی فلزات سنگین
در خاک‌های سطحی محدوده
مطالعاتی

۶-۱- کلیات

در این فصل، به بررسی پارامترهای شیمیایی اندازه‌گیری شده خاک، روابط همبستگی بین عناصر مورد بررسی (آرسنیک، کادمیم، کروم، کبالت، آهن، نیکل، مس، سرب، مولیبدن و وانادیم) با یکدیگر و برخی پارامترهای شیمیایی خاک (pH, EC, CEC)، و بررسی وضعیت آلودگی حاصل از این فلزات می‌پردازیم. جهت بررسی منشأ و روابط پنهان بین عناصر از آنالیز خوشه‌ای و تحلیل مؤلفه اصلی با نرم افزار SPSS.18، و برای روشن نمودن سطوح آلودگی از مقایسه غلظت‌های عناصر با استانداردهای مختلف، اندیس زمین‌انباشتگی مولر، ضریب و درجه آلودگی اصلاح شده استفاده شده است.

۶-۲- بررسی پارامترهای شیمیایی خاک (pH, EC, CEC)

همان‌طور که قبلاً نیز اشاره شد، عوامل مهم کنترل‌کننده گونه و تحرک عناصر کمیاب شامل: pH, Eh, CEC، درصد مواد آلی به صورت کلوئیدی یا حل شده، فعالیت‌های بیولوژیکی و غیره، هستند (Tijani et al., 2006, Zhenli et al., 2005, Heranandez et al., 2003, Plant et al., 1996, Tyler and McBride, 1982).

کمترین میزان تحرک برای اکثر فلزات در خاکی با pH و CEC نسبتاً بالا مشاهده می‌شود (Baker, 1993). نقش EC در میزان غلظت عناصر سنگین و عناصر کمیاب کاملاً مشخص نیست. برخی معتقدند که بالا رفتن EC به خصوص در خاک‌های شور موجب افزایش جذب سطحی فلزاتی همچون مس و کادمیم و سرب می‌شود (به علت جایگزینی مس و کادمیم به جای سدیم و جایگزینی سرب به جای کلسیم، در موقعیت‌های تبادلی) و بر همین مبنا عنوان می‌دارند که شوری خاک و حضور کاتیونهای Na^+ و Ca^{+2} روند جذب سطحی خاک را تغییر داده و رفتار شیمیایی این خاک‌ها تحت تأثیر قرار می‌دهد (کشاورزی و همکاران، ۱۳۸۶). pH، EC و CEC نمونه‌های خاک در منطقه مورد مطالعه، توسط روش‌های ذکر شده در بخش‌های پیشین (بخش‌های ۵-۳، ۵-۳-۲ و ۵-۳-۳) تعیین و در جدول ۶-۱ ارائه شده‌اند. بر اساس طبقه‌بندی انجمن علوم خاک آمریکا (۱۹۸۷)

(جدول ۵-۲) و با توجه به مقادیر pH خاکهای منطقه، خاک‌های مورد مطالعه در رده خاکهای خنثی تا کمی قلیایی قرار می‌گیرند. بر پایه استاندارد شاخص کیلی (Kelly Indices, 1980) خاکهای منطقه، غیر آلوده هستند. با توجه به مقادیر CEC و بر اساس میلر و دوناهو (Miller & Donahue, 1990) می‌توان اظهار داشت که نمونه‌های خاک برداشت شده، قطعاً فاقد کلوئیدهای دارای CEC بالا مثل هوموس بوده، و مقادیر محاسبه شده می‌توانند در ارتباط با کلوئیدهایی همچون هیدروکسیدهای آهن، آلومینیم، منگنز و یا کائولن باشند (جدول ۵-۳). همچنین بر اساس میزان CEC، می‌توان بافتی لومی رسی تا رسی را برای خاک‌های نمونه گیری شده در نظر گرفت (جدول ۵-۴).

جدول ۶-۱: مقادیر پارامترهای شیمیایی خاک

Name	pH	EC($\mu\text{S}/\text{cm}$)	CEC($\text{meq}/100\text{g}$)
KT2,3	۷/۶۴	۹۹/۳۵	۲۷/۸۳
KN4,5	۷/۵۵	۱۲۳/۰۰	۲۶/۵۲
KN6,7,8	۷/۲۴	۸۵/۵۶	۲۸/۷۰
KR2	۷/۶۲	۴۲۶/۳۱	۲۴/۷۸
KCH1	۷/۸۹	۱۰۷/۴۰	۲۲/۶۱
KSH	۷/۷۳	۱۴۷/۸۶	۲۹/۵۷
KNC	۷/۶۴	۳۴۵/۷۸	۲۶/۰۹
KNO	۸/۰۵	۱۲۴/۰۸	۲۶/۰۹
KB2	۷/۹۵	۱۹۶/۴۶	۲۷/۸۳
GG14NO	۸/۰۸	۵۵۰/۰۰	۳۶/۸۰
GG19NO	۸/۰۰	۵۲۰/۰۰	۳۲/۶۰
GG90NO	۷/۹۴	۴۳۰/۰۰	۳۶/۵۲
GG92NO	۷/۹۵	۵۵۰/۰۰	۴۱/۳۰
G136NO	۷/۱۳	۴۹۰/۰۰	۴۳/۰۰
mean	۷/۷۴	۲۹۹/۷۰	۳۰/۷۳

۶-۳- همبستگی فلزات سنگین با یکدیگر و پارامترهای شیمیایی خاک

ضریب همبستگی^۱ روشی آماری جهت اندازه‌گیری شدت یا میزان ارتباط خطی بین دو متغیر است. ضریب همبستگی را با r نشان داده و به گونه‌ای تعریف شده که دامنه آن بین ۱- تا ۱ تغییر می‌کند. مقادیر نزدیک به ۱ نشان از همبستگی مثبت (با کاهش یا افزایش یک متغیر، متغیر دیگر نیز کاهش یا افزایش می‌یابد)، و مقادیر نزدیک به ۱- نشان از همبستگی منفی بین دو متغیر دارند (با افزایش

۱- Correlation Coefficient

یک متغیر، دیگری کاهش می‌یابد و به عکس)، در حالی که هر قدر این مقادیر به صفر نزدیک‌تر شوند، از قدرت همبستگی بین دو متغیر کاسته می‌شود، به طوری که در نقطه صفر دو متغیر هیچ رابطه‌ای با یکدیگر ندارند. در مطالعه ارتباط بین دو متغیر، باید میان مفهوم همبستگی و رابطه علت و معلولی بین آنها تفاوت گذاشت. وقتی بین دو متغیر ارتباط وجود دارد، لازم نیست حتماً یکی از آنها علت دیگری باشد. به عبارت دیگر اگر همبستگی بین دو متغیر معنی دار باشد، نشان دهنده‌ی رابطه قوی بین آنهاست و دلیل علت و معلولی نیست (حسنی پاک و شرف الدین، ۱۳۸۰). در تعیین همبستگی‌ها در این مطالعه، پس از اطمینان از نرمال بودن توزیع داده‌ها و بررسی مقادیر خارج از رده، از روش همبستگی پیرسون و توسط نرم افزار آماری SPSS. 18، ضریب همبستگی داده‌ها محاسبه گردیدند (Acosta et al., 2009) (جدول ۶-۲). در این مطالعه پارامترهای pH, EC و CEC (به جز در چند مورد از نظر CEC)، برخلاف انتظار، هیچ گونه همبستگی آشکاری با فلزات مورد بررسی نشان ندادند. این موضوع می‌تواند ناشی از تغییرات کم این پارامترها در ناحیه مورد مطالعه باشد (Qishlaqi et al., 2009). در مطالعه حاضر آرسنیک با کادمیم، رابطه معنی دار مثبت ($r = 0.626$, $p < 0.05$)، و با آهن ($r = -0.541$, $p < 0.05$)، و وانادیوم ($r = -0.641$, $p < 0.05$)، رابطه معنی دار منفی نشان داد. رابطه‌ی مثبت آرسنیک و کادمیم وجود یک منشأ مشابه را برای این دو عنصر پیشنهاد می‌کند (Qishlaqi et al., 2009, Hernandez et al., 2003). کمپلکس‌های آرسنیک با Mn و P, Fe, Al, Ca (Lund and Fobian, 1991) و دیگر اجزای خاک از قبیل رس و مواد آلی نقش مهمی در کنترل رفتار آرسنیک در خاک‌ها دارند (Bhattacharya et al., 2002b). از سوی دیگر در خاک‌های اسیدی ترکیبات آرسنیک - آهن و آرسنیک - آلومینیم، اشکال غالب هستند، در صورتی که در خاک‌های قلیایی، گونه‌های آرسنیک - کلسیم در محیط وجود دارند (Kabata - Pendias and Mukherjee, 2007). بنابراین، می‌توان دلیل رابطه منفی آهن با آرسنیک را با توجه به قلیایی بودن خاک‌های منطقه ($pH = 7 - 8$) و انتظار وجود همبستگی مثبت میان آرسنیک، کلسیم و منگنز به نقش بیشتر این عناصر در جذب آرسنیک، ارتباط داد.

جدول ۶-۷: ماتریکس همبستگی پارامترهای شیمیایی و فلزات سنگین مورد مطالعه (همبستگی به روش پیرسون محاسبه شده است).

	pH	Ec	CEC	Cd	Co	Cu	Ni	Pb	Cr	Mo	V	Fe	As
Pearson Correlation													
Sig. (2-tailed)	1												
N	14												
Pearson Correlation		1											
Sig. (2-tailed)	.197												
Ec	.499												
N	14	14											
Pearson Correlation		0.228	1										
Sig. (2-tailed)	.830	.996											
N	14	14	14										
Pearson Correlation		.135	.462	1									
Sig. (2-tailed)	.644	.100	.096										
N	14	14	14	14									
Pearson Correlation		.004	-.146	-.065	1								
Sig. (2-tailed)	.990	.951	.620	.825									
N	14	14	14	14	14								
Pearson Correlation		-.216	-.257	.097	.654*	1							
Sig. (2-tailed)	.961	.458	.374	.741	.042								
N	14	14	14	14	14	14							
Pearson Correlation		-.116	-.050	-.129	.417	.375	1						
Sig. (2-tailed)	.650	.693	.865	.659	.138	.187							
N	14	14	14	14	14	14	14						
Pearson Correlation		-.138	-.039	.353	-.454	-.232	.106	1					
Sig. (2-tailed)	.649	.638	.896	.216	.103	.424	.719						
N	14	14	14	14	14	14	14	14					
Pearson Correlation		-.515	.168	-.084	.077	.272	.822**	.318	1				
Sig. (2-tailed)	.059	.814	.566	.775	.794	.346	.001	.267					
N	14	14	14	14	14	14	14	14	14				
Pearson Correlation		.334	.843**	.359	.300	-.098	-.232	-.150	-.285	1			
Sig. (2-tailed)	.243	.678	.001	.207	.298	.738	.424	.609	.323				
N	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14			
Pearson Correlation		-.487	.568*	-.313	.334	.287	.668**	-.050	.375	-.402	1		
Sig. (2-tailed)	.077	.223	.034	.276	.244	.320	.009	.865	.186	.155			
N	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14		
Pearson Correlation		-.006	.753**	-.293	.589*	.375	.154	-.338	-.288	-.206	.627*	1	
Sig. (2-tailed)	.985	.070	.002	.309	.027	.186	.599	.238	.318	.481	.016		
N	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14	
Pearson Correlation		.351	.394	.626*	-.252	-.079	-.373	.309	-.170	.479	-.641*	-.541*	1
Sig. (2-tailed)	.218	.092	.163	.017	.386	.789	.188	.282	.561	.083	.013	.046	
N	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14

*. Correlation is significant at the 0.05 level (2-tailed).

**. Correlation is significant at the 0.01 level (2-tailed).

وجود رابطه منفی آرسنیک با وانادیم را می‌توان در ارتباط با شباهت رفتار ژئوشیمیایی وانادیم با آهن دانست. در این مطالعه سرب با هیچ یک از عناصر و پارامترهای خاک رابطه‌ی معنی داری نشان نداد. ژئوشیمی آهن در محیط‌های حاکی بسیار پیچیده بوده و به شدت توسط حالت اکسیداسیون آن تعیین می‌شود. لازم به ذکر است که حالت اکسیداسیون آهن، به آسانی در پاسخ به تغییر شرایط فیزیکوشیمیایی تغییر می‌کند. آهن از نظر شیمیایی بسیار فعال بوده و رفتار شیمیایی آن مشابه دیگر فلزات به خصوص کبالت است (Kabata – Pendias and Mukherjee, 2007). شاید این مطلب دلیلی بر همبستگی مثبت آهن با کبالت ($r = 0.589, p < 0.05$) باشد. توزیع آهن در نیمرخ خاک متغیر بوده و در ارتباط با پارامترهای خاک است. به نظر می‌رسد که بافت خاک همبستگی بالایی با تمرکز آهن داشته باشد، به این ترتیب که مقدار آهن با افزایش مقادیر بخش دانه ریز ($< 0.02 \text{ mm}$) خاک افزایش می‌یابد (Kabata-Pendias and Pendias, 2001). با توجه این که ظرفیت کل تبادل کاتیونی خاک، مجموع ظرفیت تبادل کاتیونی کلوئیدهای آلی و معدنی خاک بوده (صادقی، ۱۳۸۰)، و همان طور که ذکر شد مقادیر CEC خاک در این مطالعه، حاکی از حضور بیشتر کلوئیدهای غیر آلی همچون هیدروکسیدهای آهن، منگنز، آلومینیم و کانیهای رسی با CEC اندک بوده، رابطه معنی دار مثبت آهن و CEC ($r = 0.753, p < 0.01$) امری بدیهی می‌باشد.

تحرك وانادیوم در جریان هوازدهی، به کانیهای میزبان آن و شرایط pH – Eh بستگی دارد و در نهایت وارد کانیهای رسی و هیدرواکسیدهای آهن می‌شود. این عنصر حالات اکسیداسیون متنوعی دارد، اما تحت شرایط هوازدهی عمدتاً به صورت V^{5+} وجود دارد. در حالت اکسایشی، V^{5+} با دیگر کاتیونها از قبیل As^{5+} و Mo^{5+} رابطه‌ی ایزومورفی نشان داده، در حالی که V^{2+} رفتاری مشابه با Fe^{2+} از خود بروز می‌دهد (Kabata – Pendias and Mukherjee, 2007). وانادیوم در خاک به طور عمده در ارتباط با اکسیدها و هیدروکسیدهای آهن و مقدار مواد آلی خاک (SOM) است (Kabata – Pendias and Sadurski, 2004)، بنابراین، همچنان که در این مطالعه مشاهده شد ($r = 0.627, p < 0.05$)

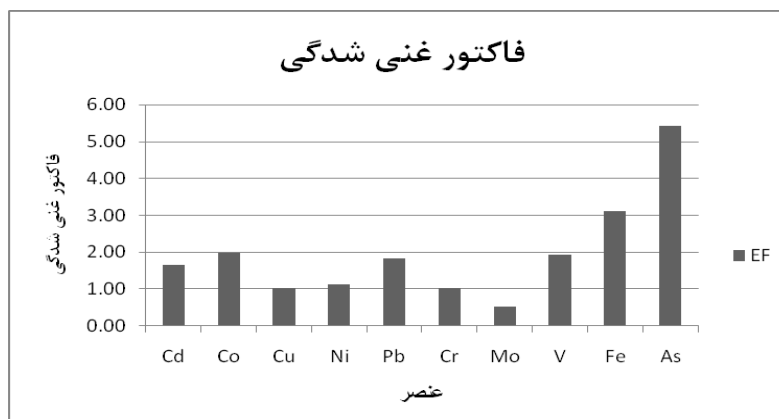
همبستگی آهن و وانادیوم و به تبع آن همبستگی مثبت وانادیوم و CEC ($r = 0.568, p < 0.05$)، امری قابل پیش بینی است.

رفتار مولیبدن در خاک‌ها با دیگر عناصر بسیار متفاوت است. این عنصر در خاک‌های قلیایی به راحتی متحرک می‌شود ($pH > 6.5$)، ولی به هر صورت آنیونهای محلول وانادیم، به آسانی توسط مواد آلی، کربنات کلسیم و همچنین آهن، منگنز و دیگر کاتیونهای فلزی نظیر کاتیونهای سرب، مس و روی در خاک ته نشست می‌شود (Kabata – Pendias and Mukherjee, 2007). بنابراین، همبستگی بالای مولیبدن و CEC ($r = 0.843, p < 0.01$) را می‌توان تحت تأثیر ظرفیت جذبی خاک، به حضور کلوئیدهای غیر آلی همچون هیدروکسیدهای آهن، منگنز، آلومینیم و کانیهای رسی با CEC اندک دانست، به طوری که در بین عوامل کنترل کننده غلظت مولیبدن در خاک، بیشترین سهم را به خود اختصاص داده‌اند. مقدار کروم در خاک‌ها عمدتاً به فراوانی آن در سنگ منشأ بستگی دارد، از این رو مقادیر بالای کروم در خاک‌ها در ارتباط با سنگ منشأ آذرین مافیک و رسوبات آرژیلیکی است (Bradli, 2005). کروم و نیکل به شدت با هم وابستگی دارند ($r = 0.822, p < 0.01$) که دلیلی بر وجود منشأیی مشترک برای این دو عنصر است (Qeshlaqi et al., 2009, Dragovic et al., 2008). از سوی دیگر، نیکل با وانادیوم نیز رابطه مثبتی نشان می‌دهد ($r = 0.668, p < 0.01$) که این موضوع می‌تواند بر وجود منشأیی یکسان دلالت داشته باشد. کبالت در جریان فرآیندهای هوازدگی، به شکل Co^{3+} در فاز آبگین ناپایدار بوده و به صورت سولفیدها ته نشست می‌شود و یا این که جذب هیدروکسیدها می‌شود. به نظر می‌رسد در خاک‌ها رفتار کبالت به میزان زیادی متأثر از تشکیل فاز اکسید منگنز باشد. ظرفیت جذب کبالت به هر دو نوع اکسید بیوژنیک و غیر بیوژنیک منگنز، بسیار بالاست (Tani, et al. 2003)، از سوی دیگر مهمترین اجزای خاک برای جذب مس، اکسیدهای آهن و منگنز، مواد آلی خاک، سولفیدها و کربنات‌ها هستند. در حالی که کانی‌های رسی و فسفات‌ها اهمیت کمتری دارند (Jenne, 1968)، بنابراین، می‌توان رابطه مثبت مس و کبالت ($r = 0.654, p < 0.05$)

را حاصل رفتار مشابه این دو عنصر دانست، هرچند که در برخی مطالعات وجود منشأ مشترک را برای این عناصر محتمل دانسته‌اند (Hernandez et al., 2003).

۴-۶- ضریب غنی‌شدگی (EF)

بر اساس این ضریب می‌توان مقدار یک عنصر را نسبت به مقدار طبیعی خود سنجید و همان طور که در بخش‌های قبلی (بخش ۳-۵-۴) ذکر گردید، جهت ارزیابی غنی‌شدگی یک محیط توسط محیطی دیگر مورد استفاده قرار می‌گیرد (Loska et al., 1995، دلیجانی و همکاران، ۱۳۸۸). محاسبه این ضریب روش مناسبی جهت تعیین منشأ طبیعی و انسان‌زاد آلودگی می‌باشد (Adamo et al., 2005). ضریب غنی‌شدگی (رابطه ۵-۱) برای نمونه‌های خاک محاسبه شده (جدول ۳-۶)، و مقادیر غنی‌شدگی میانگین غلظت عناصر مورد بررسی، به صورت نمودار نشان داده شده‌اند (شکل ۱-۶).



شکل ۱-۶: میانگین غنی‌شدگی فلزات سنگین در ناحیه مورد مطالعه.

مقادیر ضریب غنی‌شدگی برای کادمیم، کبالت، مس، نیکل، سرب، کروم، مولیبدن، وانادیم، آهن، و آرسنیک به ترتیب برابر با ۱/۶۵، ۱/۹۹، ۱/۰۴، ۱/۱۲، ۱/۸۲، ۱/۰۴، ۰/۵۴، ۱/۹۵، ۳/۱۲، و ۵/۴۳ است. بر اساس طبقه بندی چن و همکاران (Chen et al., 2007) در خاکهای منطقه، مولیبدن بدون غنی‌شدگی، آرسنیک و آهن غنی‌شدگی متوسط و سایر عناصر مورد بررسی غنی‌شدگی اندکی نشان می‌دهند (جدول ۵-۵). همچنین با توجه به این که مقادیر $EF < 10$ می‌باشند، طبیعی بودن منشأ این عناصر مورد تأیید قرار می‌گیرد (Nolting et al., 1999, Rey et al., 2009).

جدول ۳-۶: مقادیر ضریب غنی‌شدگی فلزات مختلف در نمونه‌های خاک در نقاط نمونه برداری شده (مختصات محل نمونه‌ها به UTM است).

شماره نمونه	X	Y	Cd	Co	Cu	Ni	Pb	Cr	Mo	V	Fe	As
KT2,3	۲۸۲۶۳۱/۷۰	۴۰۷۳۳۵۴/۵۰	۱/۰۱	۱/۲۹	۰/۵۰	۰/۸۹	۱/۳۷	۰/۵۷	۰/۰۴	۱/۹۳	۳/۲۷	۳/۶۱
KN4,5	۲۷۳۸۰۲/۲۸	۴۰۷۲۸۳۵/۲۴	۱/۱۶	۲/۱۰	۱/۱۷	۱/۴۱	۱/۹۵	۱/۹۹	۰/۰۴	۲/۶۵	۳/۱۰	۲/۰۱
KN6,7,8	۲۷۵۰۵۴/۹۰	۴۰۷۰۷۵۷/۷۴	۱/۳۰	۲/۳۵	۱/۲۴	۱/۴۹	۲/۲۱	۲/۰۲	۰/۰۴	۳/۰۲	۳/۷۰	۰/۵۳
KR2	۲۴۵۲۹۷/۶۷	۴۰۶۸۳۷۴/۸۰	۱/۵۹	۲/۶۵	۱/۴۴	۱/۳۳	۱/۲۴	۱/۱۷	۰/۹۹	۲/۹۴	۴/۳۳	۴/۴۵
KCH1	۲۴۲۳۶۴/۷۳	۴۰۶۶۸۴۷/۲۰	۰/۸۷	۲/۲۴	۱/۱۰	۰/۹۸	۲/۱۶	۰/۶۸	۰/۶۹	۱/۵۸	۳/۴۳	۸/۰۳
KSH	۲۵۶۹۹۸/۹۲	۴۰۶۹۱۳۸/۵۰	۱/۰۱	۲/۰۵	۱/۵۳	۱/۰۹	۰/۶۸	۰/۹۱	۰/۱۹	۱/۶۰	۳/۱۶	۲/۷۰
KNC	۲۶۰۹۴۰/۰۸	۴۰۶۹۸۴۱/۲۰	۱/۷۴	۱/۳۵	۰/۸۵	۱/۰۷	۲/۵۸	۰/۹۴	۰/۳۴	۲/۵۹	۲/۸۵	۵/۱۵
KNO	۲۷۶۸۲۶/۸۸	۴۰۷۲۸۶۵/۸۰	۲/۱۷	۱/۶۳	۰/۹۲	۱/۰۲	۳/۳۰	۰/۸۵	۰/۳۸	۱/۵۳	۳/۲۵	۵/۴۴
KB2	۲۵۲۶۳۰/۰۵	۴۰۶۹۹۰۲/۲۰	۲/۱۷	۲/۳۱	۱/۲۲	۱/۰۹	۱/۳۹	۰/۴۲	۰/۳۷	۲/۰۰	۴/۰۴	۷/۳۲
GG14NO	۲۷۵۰۴۵/۰۰	۴۰۷۱۳۲۸/۰۰	۲/۶۰	۱/۶۸	۱/۰۶	۱/۰۴	۲/۱۵	۱/۱۰	۰/۸۵	۱/۱۷	۱/۹۷	۹/۸۶
GG19NO	۲۸۴۱۹۵/۰۳	۴۰۷۳۴۱۱/۲۰	۱/۱۶	۲/۲۳	۰/۵۳	۰/۹۹	۰/۸۴	۰/۱۱	۱/۰۶	۱/۷۹	۳/۵۳	۲/۲۳
GG90NO	۲۴۱۰۲۰/۸۲	۴۰۶۶۱۴۰/۰۰	۲/۶۰	۲/۴۳	۱/۴۳	۰/۹۸	۱/۳۹	۰/۸۴	۰/۸۵	۱/۷۰	۳/۱۶	۵/۴۹
GG92NO	۲۴۴۴۰۰/۷۳	۴۰۶۲۱۶۲/۵۰	۱/۳۰	۱/۸۴	۰/۸۲	۱/۱۶	۱/۷۸	۱/۷۲	۰/۸۵	۱/۳۸	۱/۸۸	۶/۵۹
G136NO	۳۰۲۳۷۰/۸۴	۴۰۸۰۶۰۶/۲۰	۲/۴۶	۱/۷۵	۰/۷۰	۱/۲۰	۲/۴۴	۱/۲۲	۰/۸۵	۱/۳۶	۲/۰۴	۸/۶۴
میانگین	-	-	۱/۶۵	۱/۹۹	۱/۰۴	۱/۱۲	۱/۸۲	۱/۰۴	۰/۵۴	۱/۹۵	۳/۱۲	۵/۴۳

ضریب غنی‌شدگی) قابل بررسی است.

جدول ۴-۶: مقایسه میانگین غلظت عناصر مورد بررسی در خاک و سنگهای منطقه با متوسط پوسته و خاک جهانی

	Cd(ppm)	Co(ppm)	Cu(ppm)	Ni(ppm)	Pb(ppm)	Cr(ppm)	Mo(ppm)	V(ppm)	Fe(ppm)	As(ppm)
میانگین در سنگ	۰/۰۵	۳۳/۳۰	۸۰/۹۰	۱۱۵/۸۳	۲۰/۷۷	۸۷/۲۰	۰/۰۸	۱۴۵/۵۶	۱۴۰۰۹۳/۳۳	۲/۲۲
میانگین در خاک	۰/۱۱	۲۵/۰۶	۳۲/۶۲	۵۶/۵۶	۱۶/۰۲	۶۵/۳۱	۰/۵۱	۱۶۵/۰۹	۸۰۵۰۲/۸۶	۵/۱۲
میانگین پوسته*	۰/۱۱	۲۰	۵۰	۸۰	۱۴	۱۰۰	۱/۵۰	۱۳۵	۴۱۰۰۰	۱/۵۰
میانگین خاک*	۰/۳۵	۸	۳۰	۵۰	۳۵	۷۰	۱/۲	۹۰	۴۰۰۰۰	۶

* برگرفته از Bowen, 1979

۵-۶- آنالیز خوشه‌ای (CA)

روش آنالیز خوشه‌ای شامل یک فرآیند طبقه بندی غیرکنترلی برحسب اندازه‌گیری شباهت و یا فاصله

بین موارد مورد نظر، به منظور خوشه بندی آنهاست (Firas et al., 2003).

در این آنالیز، می‌توان نمونه‌ها یا متغیرها را دررده‌هایی مشابه گروه‌بندی نمود. این روش، باید کاملاً

عددی باشد و تعداد کلاس‌های آن مشخص نباشد. آنالیز خوشه‌ای بنا به دلایل زیادی امروزه در

مبحث تجزیه و تحلیل داده‌ها کاربرد دارد، از آن جمله می‌توان به این موارد اشاره نمود:

- تجزیه خوشه‌ای می‌تواند در پیدا کردن گروه‌های واقعی مؤثر باشد.

- تجزیه خوشه‌ای می‌تواند برای کاهش داده‌ها مفید واقع گردد.

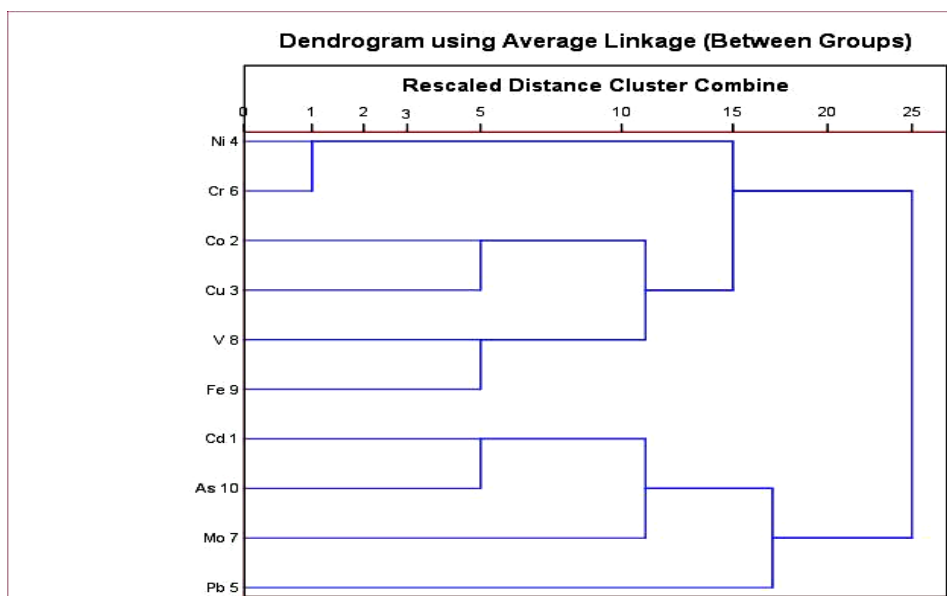
- تجزیه خوشه‌ای می‌تواند گروه‌های غیر قابل انتظاری را ایجاد نماید و در این صورت نتایج حاصل،

بیانگر روابط جدیدی خواهند بود که باید مورد بررسی قرار گیرند (حسنی پاک و شرف الدین، ۱۳۸۰).

در تحقیق حاضر، آنالیز آماری چند متغیره، جهت روشن شدن روابط جانبی و پنهان بین فلزات بر

اساس روش متوسط همبستگی مورد استفاده قرار گرفت (شکل ۶-۲). در واقع، این روش مکمل روش

تحلیل مؤلفه اصلی (PCA) است (Yongming et al., 2006).



شکل ۶-۲: دندروگرام سلسله مراتبی حاصل آنالیز خوشه‌ای فلزات سنگین مورد بررسی به روش متوسط همبستگی (average linkage method) و فاصله همبستگی پیرسون (Pearson correlation distance).

با توجه به دندروگرام (شکل ۶-۲)، می‌توان دو گروه اصلی را تشخیص داد. گروه نخست تلفیقی از نیکل، کروم، کبالت، مس، وانادیم و آهن بوده و گروه دوم متشکل از کادمیم، آرسنیک، مولیبدن و سرب می‌باشد. خوشه یا گروه نخست را بر حسب اختلاف درجه وابستگی فلزات می‌توان به سه زیر خوشه تقسیم بندی نمود: (الف) نیکل - کروم، (ب) کبالت - مس، (ج) وانادیم - آهن. وابستگی هر سه زیر خوشه حاکی از رفتار مشابه آنها در ناحیه مورد مطالعه بوده که در این میان وابستگی بالاتر نیکل و کروم، با سایر فلزات بسیار متفاوت است. در گروه دوم نیز می‌توان دو زیر خوشه تعیین نمود: در زیر شاخه (الف) کادمیم - آرسنیک - مولیبدن، و در زیر شاخه (ب) سرب، جای می‌گیرد. در این میان، کادمیم و آرسنیک بیشترین وابستگی را با همدیگر داشته، و در سطوح پائین تر با مولیبدن و سرب وابسته هستند (Moller et al., 2005). بنابراین، آنالیز خوشه‌ای، وجود حداقل دو منبع متفاوت شامل سنگهای با ماهیت بازیک (Fe, Ni, Cr, Co, Cu, V) و سنگهای با ماهیت اسیدی و رسوبی (Pb, Cd, Mo, As,) را برای فلزات سنگین پیشنهاد می‌کند.

۶-۶- تحلیل مؤلفه اصلی (PCA)

فرض اساسی در این روش، وجود ارتباط بین متغیرهاست که این ارتباط در قالب یک فاکتور، در یک مدل فرضی ظاهر می‌شود و به طور کلی هدف از این روش آماری چند متغیره، عبارت از تعیین متغیرهای کنترل کننده اصلی در بین یک سری داده‌ها، یا به عبارت دیگر، یافتن حداقل تعداد متغیرهایی است که بیشترین تغییرات مشاهده شده را در بین سری داده‌ها نشان می‌دهند (یوسفی و کاکایی، ۱۳۸۵). این روش، به طور گسترده‌ای در تشخیص بین ورودی‌های انسانزادی و طبیعی، مورد استفاده قرار می‌گیرد (Facchinelli et al., 2001, Fernandez et al., 2004, Lucho-Constantino et al., 2005, Celine et al., 2006., Acosta et al., 2009).

نتایج حاصل از کاربرد تحلیل مؤلفه اصلی در جدول ۶-۵ و شکل ۶-۳، نشان داده شده است. برای به دست آوردن مجموعه عناصری که در هر مؤلفه جای می‌گیرند، باید در هر ستون، عناصری را که امتیاز فاکتوری آنها بالاست (معمولاً بیش از ۰/۶)، انتخاب نموده و در یک گروه طبقه بندی نمود (یوسفی و کاکایی، ۱۳۸۵).

همان طور که در جدول ۶-۵ مشاهده می‌شود، PCA، مدل سه مؤلفه‌ای (گروهی) را برای داده‌ها پیشنهاد می‌نماید. ویژگی‌هایی از قبیل شعاع و بار یونی، میزان تحرک، میزان ارتباط رفتاری عنصر با اجزاء خاک (مواد آلی و کانیهای رسی) وجود منابع مشترک و غیره، از جمله مواردی هستند که باعث تفکیک عناصر در مؤلفه‌های مختلف شده‌اند (نعیمی، ۱۳۸۹).

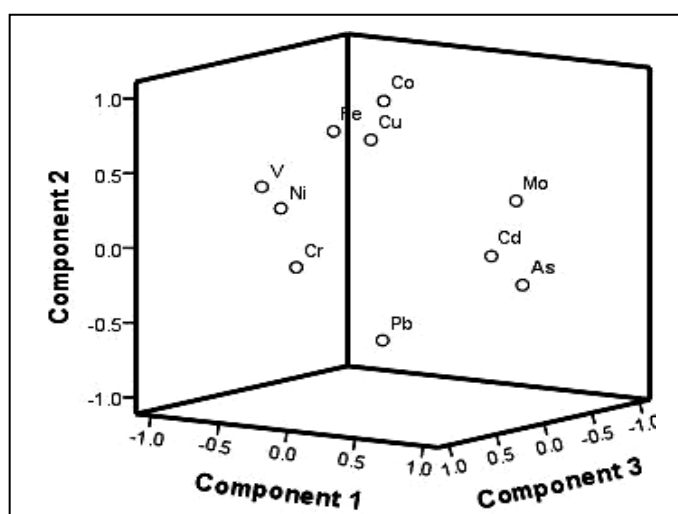
در مؤلفه نخست، کادمیم، آرسنیک و مولیبدن با همدیگر وابسته هستند. در مؤلفه دوم، کبالت، مس، آهن و به صورت بسیار جزئی وانادیم و نیکل با همدیگر مرتبط می‌باشند، در حالی که در مؤلفه سوم، نیکل، کروم و به صورت جزئی وانادیم و سرب با یکدیگر ارتباط دارند. بر اساس آنالیزهای آماری انجام گرفته می‌توان گفت که، کادمیم - آرسنیک - مولیبدن، منبع یکسانی دارند، این مطلب در مورد کبالت - مس - آهن و کروم - نیکل نیز صادق است. عناصر سرب و وانادیم نیز به صورت مشترک، از کانیهای موجود در مجموعه سنگهای دگرگونی گرگان، به خاک‌های ناحیه وارد می‌شوند. این مطلب با

توجه برجا بودن نمونه‌های برداشتی، به نوبه‌ی خود مؤید تفاوت در سنگ شناسی، مجموعه دگرگونی گرگان است. این ترکیب سنگ‌شناسی شامل سنگهای بازیک (بازالت - گابرو)، سنگهای اسیدی، شیل‌ها و ماسه‌سنگها و به میزان اندک، سنگهای کربناتی است. شکل ۶-۴، نقشه‌های توزیع مکانی امتیاز فاکتوری هر سه مؤلفه را که توسط نرم افزار Arc GIS. 9.3 و به روش درونیابی وزنی معکوس تهیه شده‌اند، به نمایش می‌گذارد (Acosta et al., 2009).

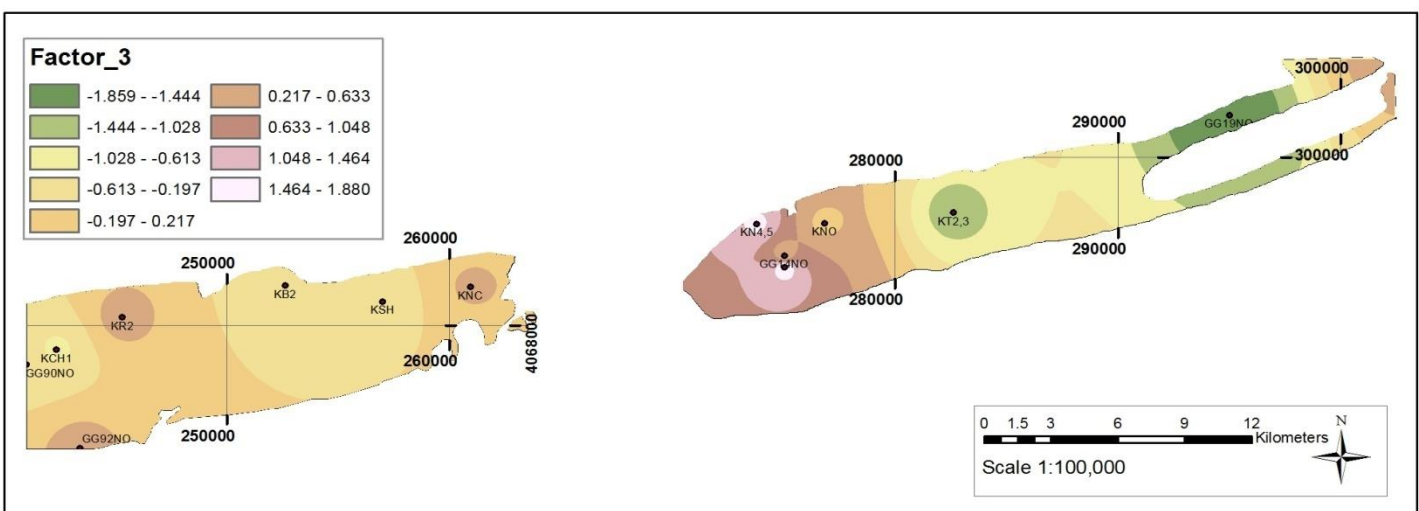
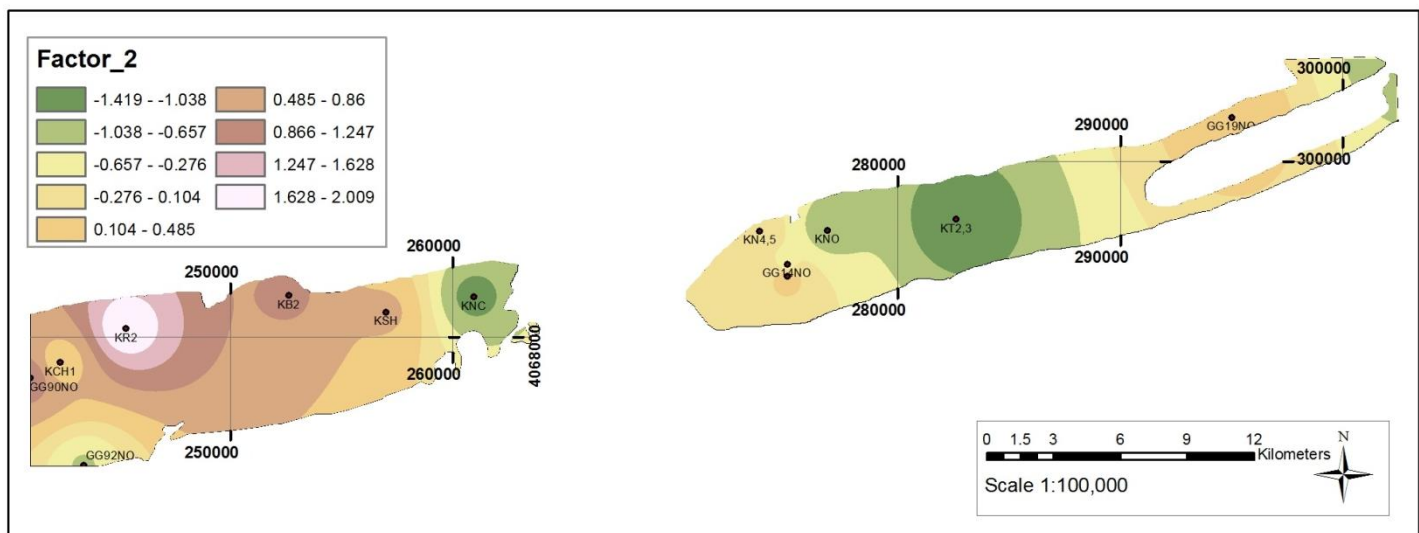
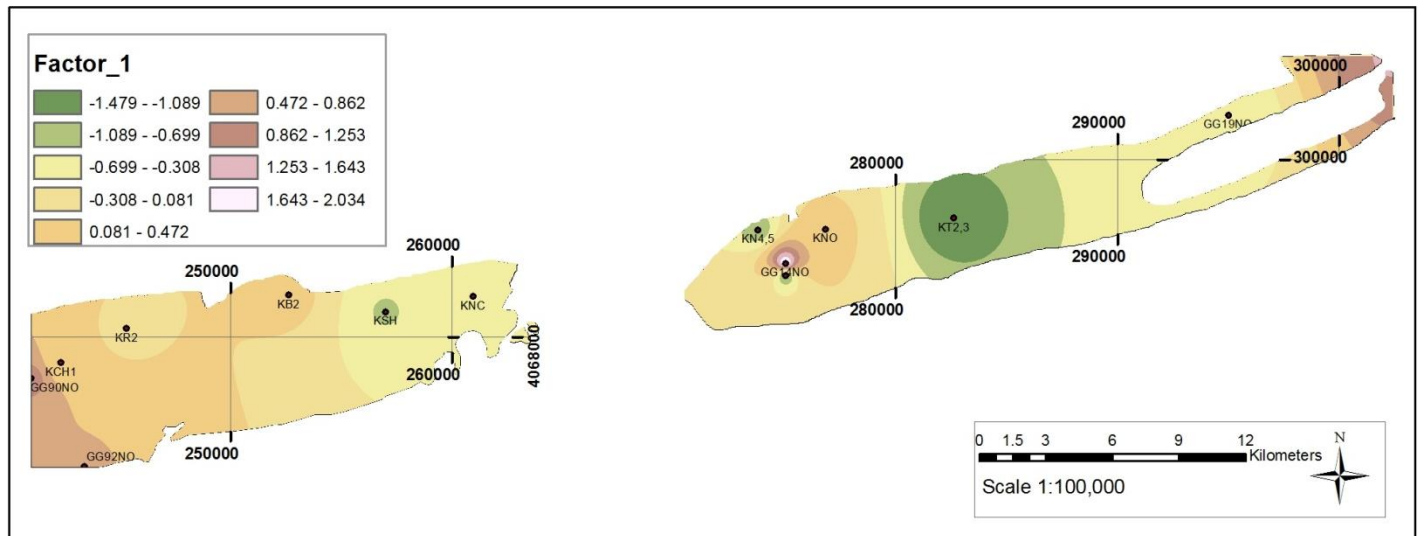
جدول ۶-۵: نتایج حاصل از تحلیل مؤلفه اصلی

	Component		
	1	2	3
Cd	.798	-.007	.106
Co	.003	.950	.101
Cu	.084	.735	.350
Ni	-.221	.319	.860
Pb	.263	-.570	.483
Cr	-.055	-.048	.935
Mo	.675	.288	-.327
V	-.626	.367	.482
Fe	-.542	.656	-.152
As	.872	-.225	-.116

Extraction Method: Principal Component Analysis.
Rotation Method: Varimax with Kaiser Normalization.



شکل ۶-۳: نمودار سه بعدی PCA برای عناصر مورد مطالعه



شکل ۶-۴: نقشه‌های توزیع مکانی امتیاز فاکتوری حاصل از تحلیل مؤلفه اصلی به روش وزنی معکوس (inverse distanced weighted method).

۶-۷- ارزیابی زیست محیطی فلزات سنگین و توزیع آنها در منطقه

جهت تعیین میزان آلودگی خاک به فلزات سنگین، باید میزان غلظت عناصر در منطقه مورد نظر با استاندارد ملی یا بین‌المللی شناخته شده، مقایسه شود. در کشور ما، به دلیل عدم وجود استاندارد خاصی برای درجه آلودگی خاک، از استانداردهای موجود در دیگر کشورها و یا استانداردهای جهانی استفاده می‌شود. جدول (۶-۶) میزان غلظت‌های عناصر مورد بررسی در ناحیه مورد مطالعه، شاخص کلی (Kelly, 1980)، حد بیشینه مجاز خاک‌های کانادا^۱ (Kabata – Pendias, 1995) و همچنین مقادیر میانگین جهانی فلزات سنگین (Bowen, 1979) در خاک‌ها را نشان می‌دهد.

جدول ۶-۶: میانگین غلظت عناصر مورد نظر در ناحیه مورد مطالعه در مقایسه با مقادیر میانگین جهانی (Bowen, 1979) عناصر در خاک، استاندارد کلی (Kelly, 1980) و حد بیشینه مجاز فلزات در خاک‌های کانادا (MAL) (ثبت نشده = NR).

عناصر	میانگین مطالعه	Kelly Indices					Bowen	MAL
		غیر آلوده	اندکی آلوده	آلوده	بسیار آلوده	به طور غیر معمول بسیار آلوده		
As(ppm)	۵/۱۲	۰-۳۰	۳۰-۵۰	۵۰-۱۰۰	۱۰۰-۵۰۰	>۵۰۰	۶	-
Cd(ppm)	۰/۱۱	۰-۱	۱-۳	۳-۱۰	۱۰-۵۰	>۵۰	۰/۳۵	۸
Co(ppm)	۲۵/۰۶	NR	NR	NR	NR	NR	۸	۲۵
Cr(ppm)	۶۵/۳۱	۰-۱۰۰	۱۰۰-۲۰۰	۲۰۰-۵۰۰	۵۰۰-۲۵۰۰	>۲۵۰۰	۷۰	۷۵
Cu(ppm)	۳۲/۶۲	۰-۱۰۰	۱۰۰-۲۰۰	۲۰۰-۵۰۰	۵۰۰-۲۵۰۰	>۲۵۰۰	۳۰	۱۰۰
Fe(ppm)	۸۰۵۰۲/۸۶	NR	NR	NR	NR	NR	۴۰۰۰۰	-
Mo(ppm)	۰/۵۱	NR	NR	NR	NR	NR	۱/۲	-
Ni(ppm)	۵۶/۵۶	۰-۲۰	۲۰-۵۰	۵۰-۲۰۰	۲۰۰-۱۰۰۰	>۱۰۰۰	۵۰	۱۰۰
Pb(ppm)	۱۶/۰۲	۰-۲۰۰	۲۰۰-۵۰۰	۵۰۰-۱۰۰۰	۱۰۰۰-۵۰۰۰	>۵۰۰۰	۳۵	۲۰۰
V(ppm)	۱۶۵/۰۹	۰-۱۰۰	۱۰۰-۲۰۰	۲۰۰-۵۰۰	۵۰۰-۲۵۰۰	>۲۵۰۰	۹۰	-

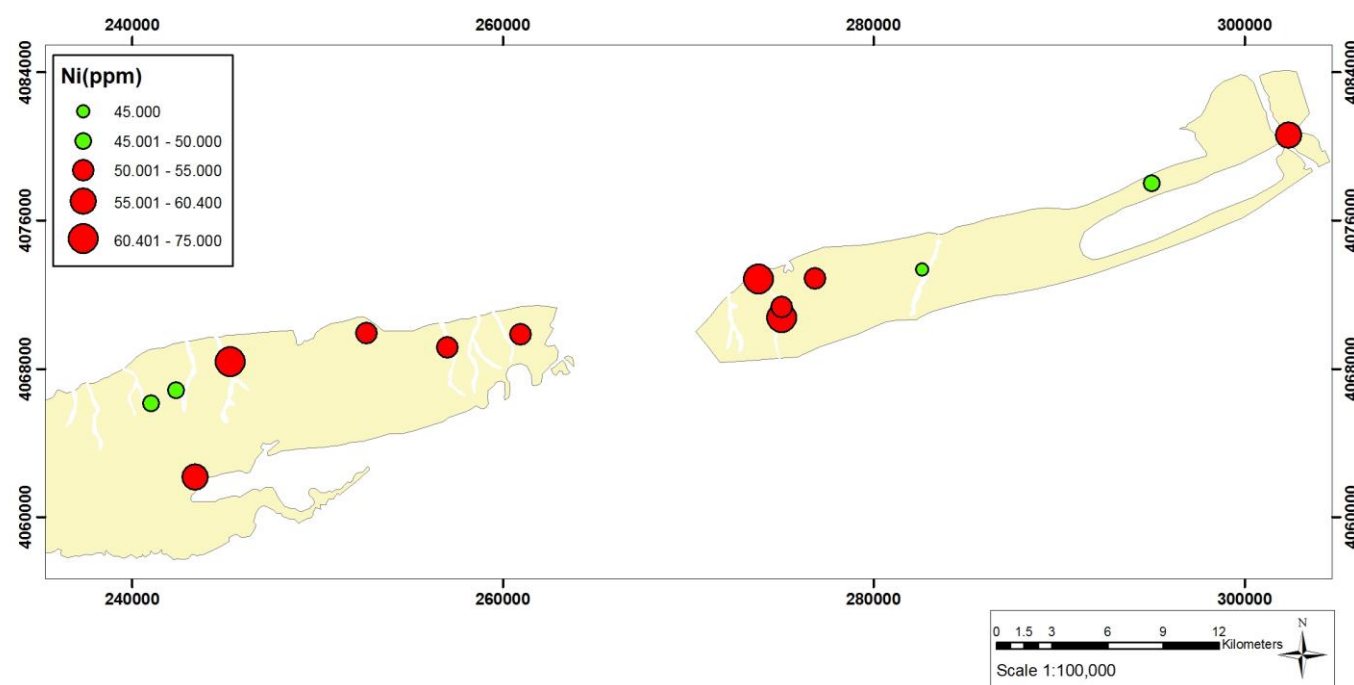
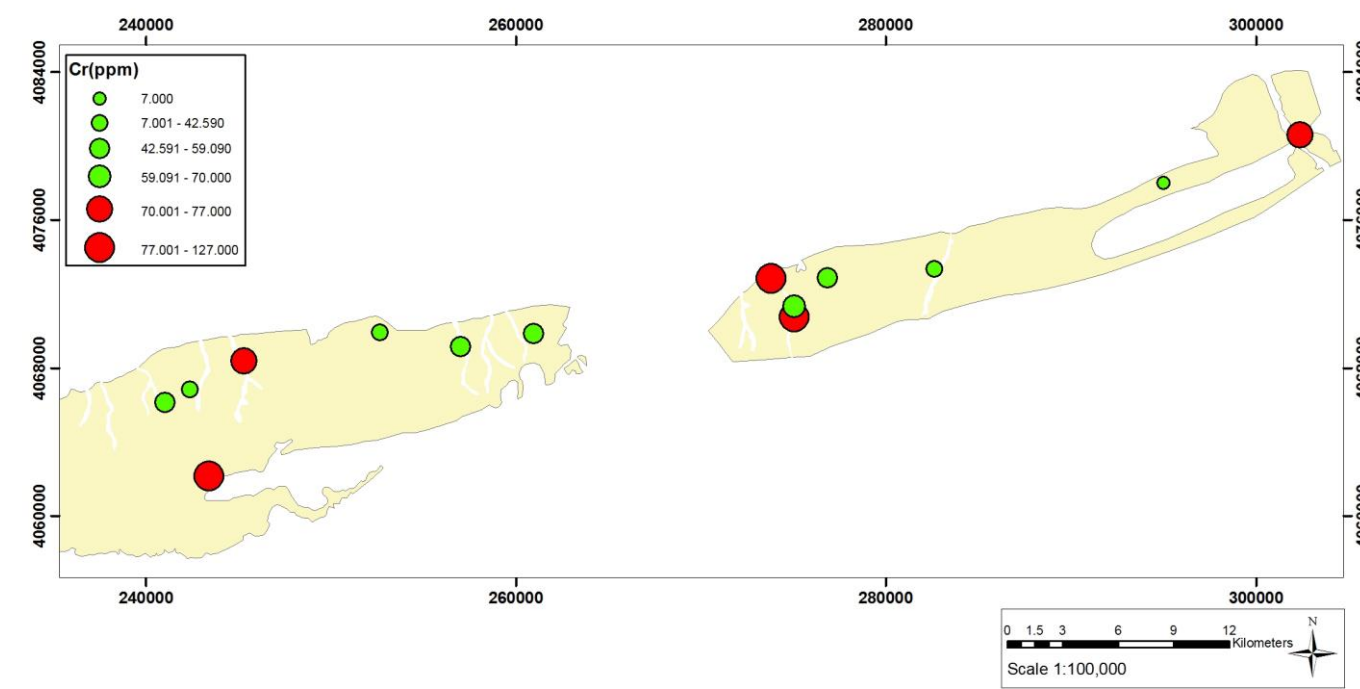
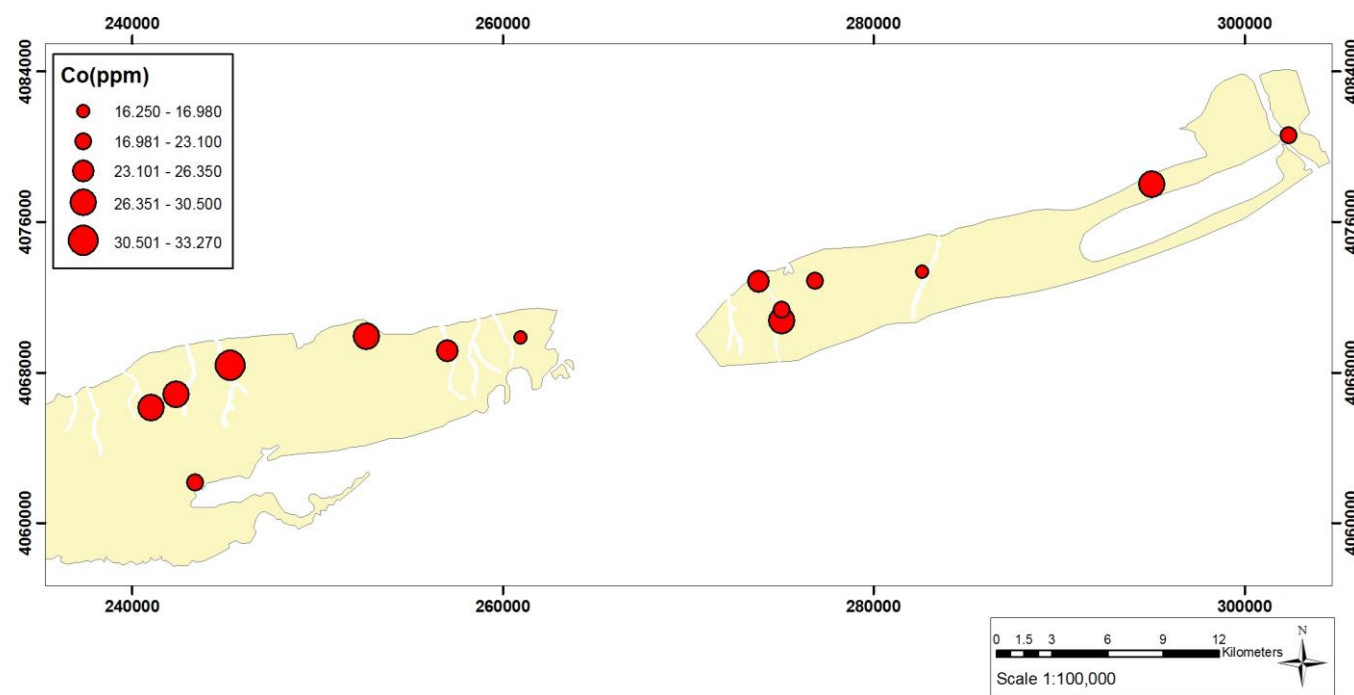
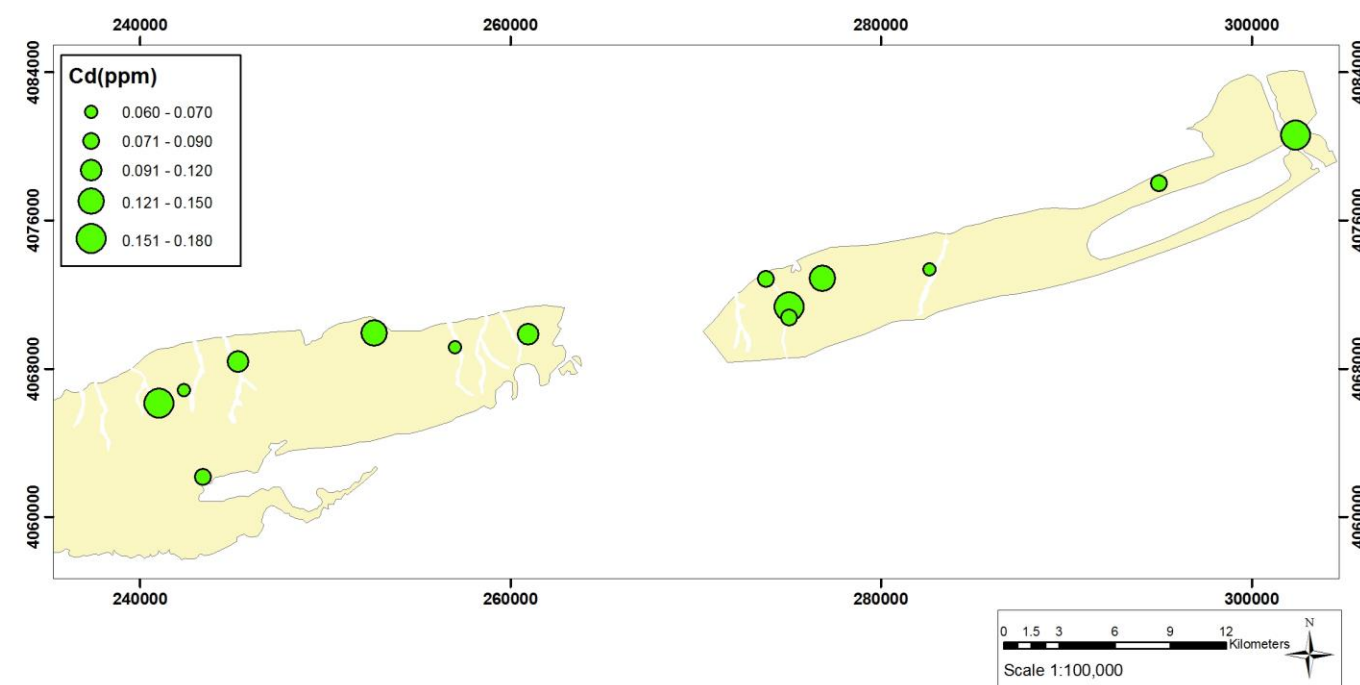
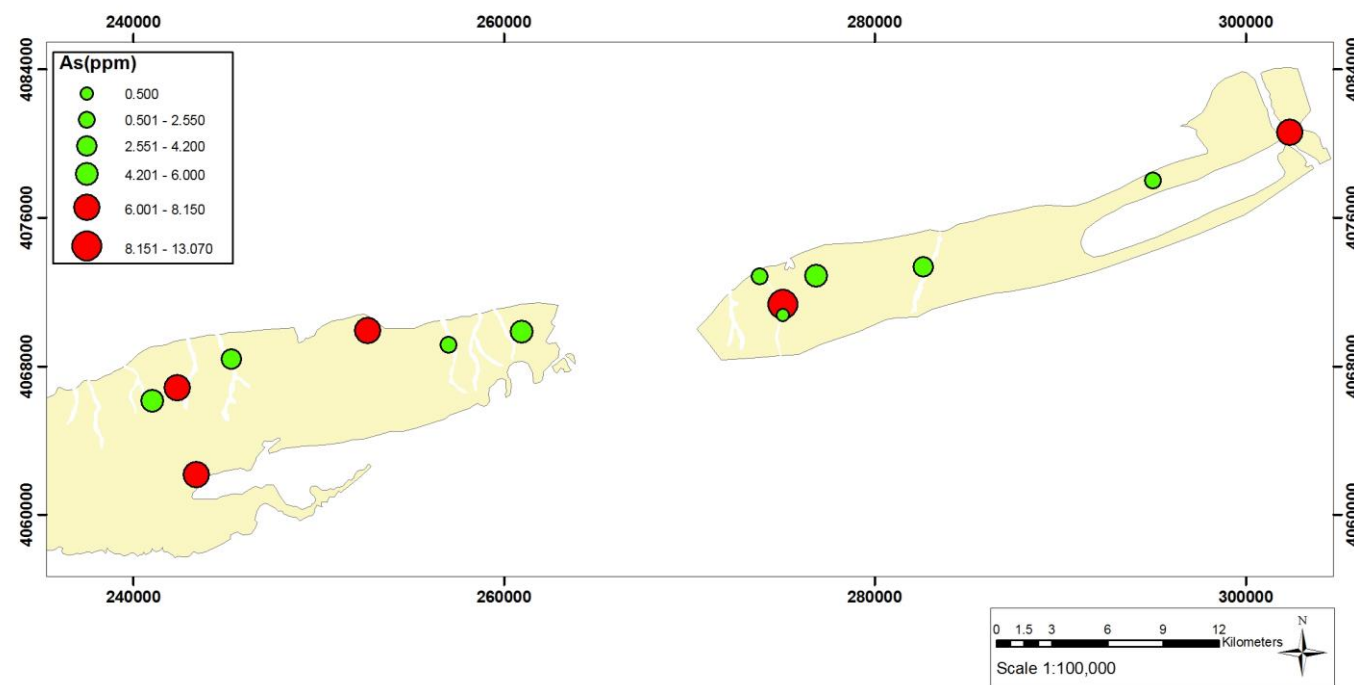
نقشه‌های (شکل ۶-۵) توزیع و غلظت عناصر مورد بررسی در خاک‌های سطحی منطقه در نقاط نمونه برداری، توسط نرم افزار Arc GIS. 9.3 تهیه، و به منظور دسته بندی مقادیر غلظت از روش Natural Breaks (Jenks) استفاده شد. در این مطالعه، میانگین غلظت کبالت، مس، آهن، نیکل و وانادیم در کل منطقه، و غلظت کروم و آرسنیک در چند نقطه (کروم در نقاط GG92NO، GG136NO، KN4-، KN6-7-8 و KR2، و آرسنیک در نقاط KCH1، KB2، GG136NO، GG92NO و GG14NO)

^۱ -Maximum Allowable limit in soil used in Canada

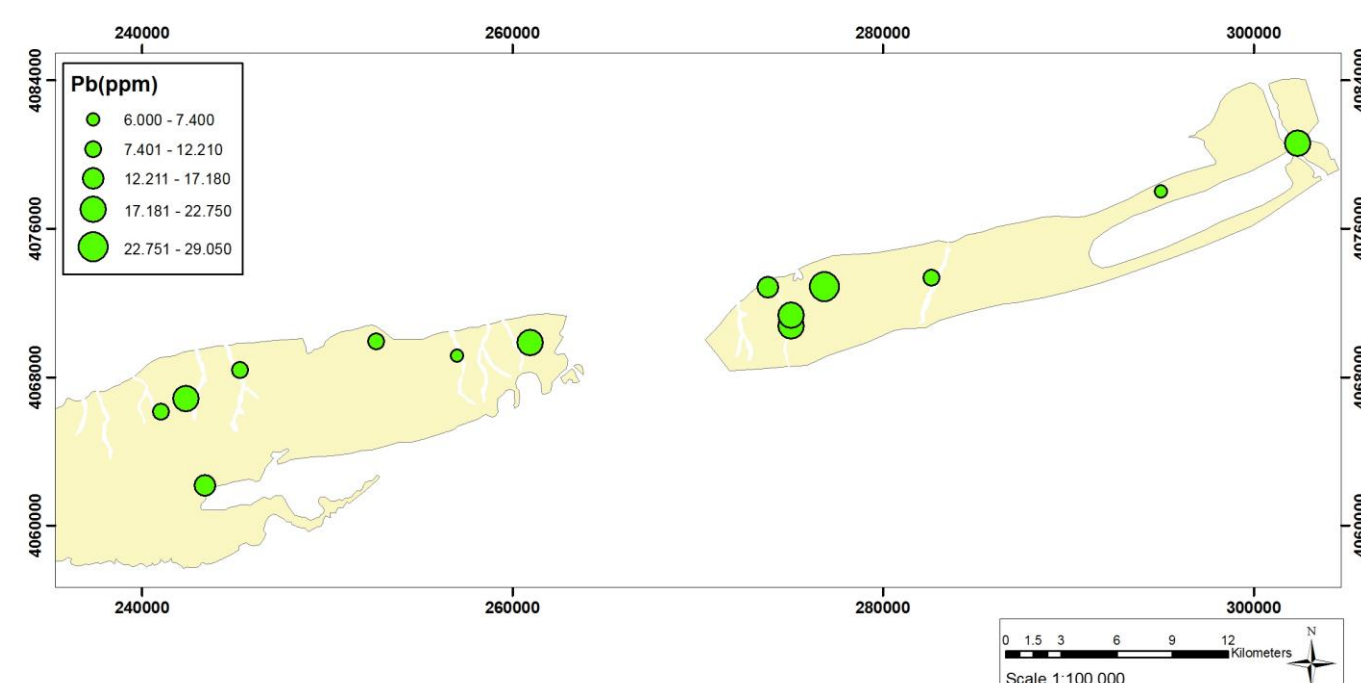
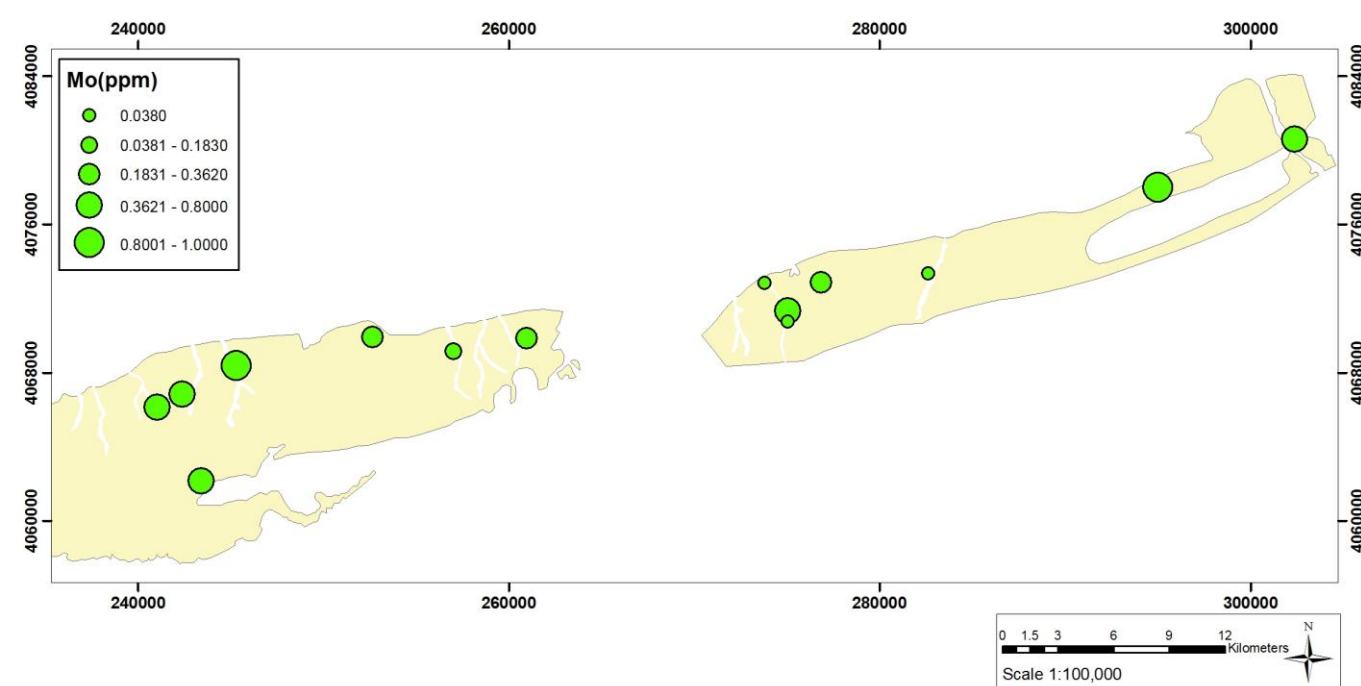
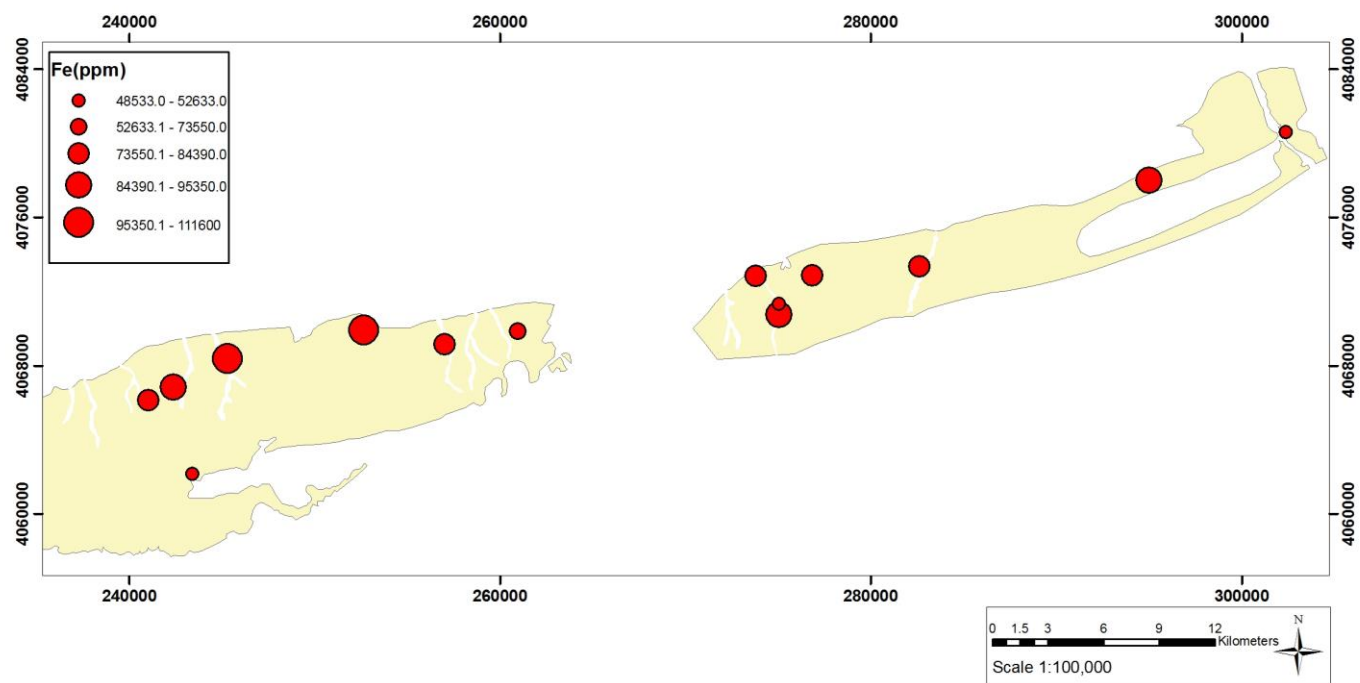
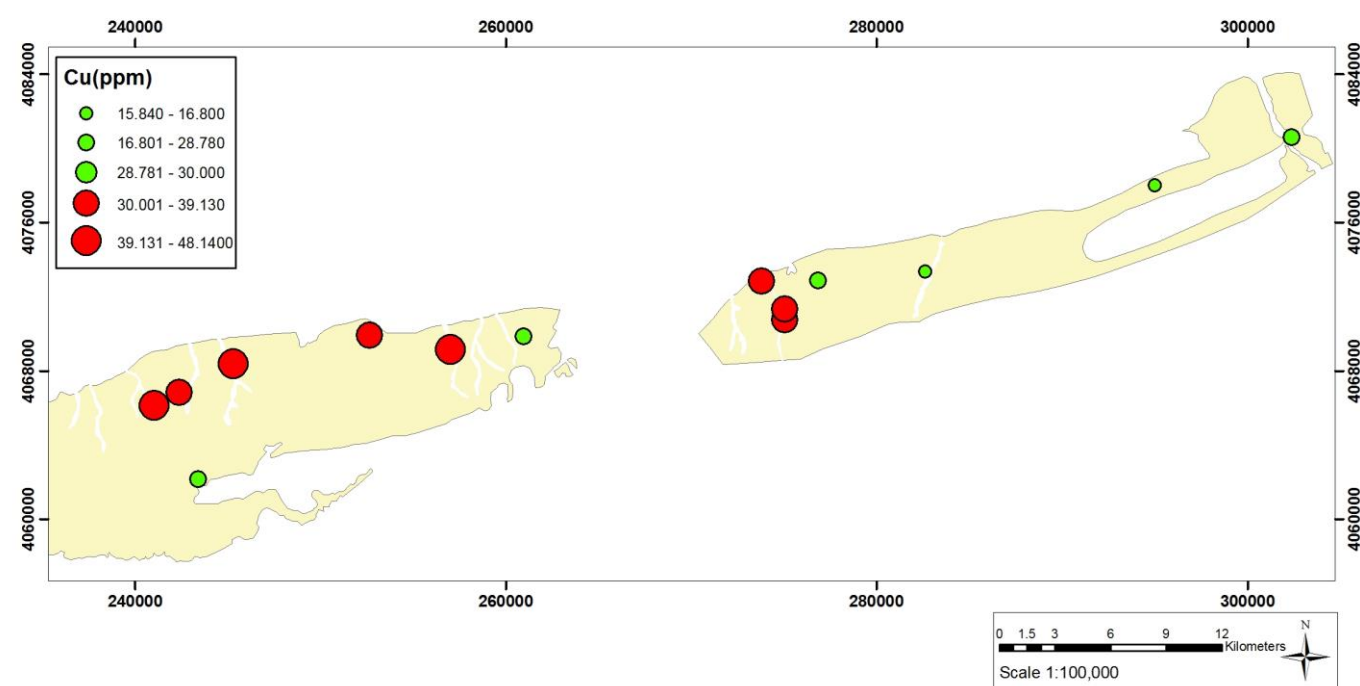
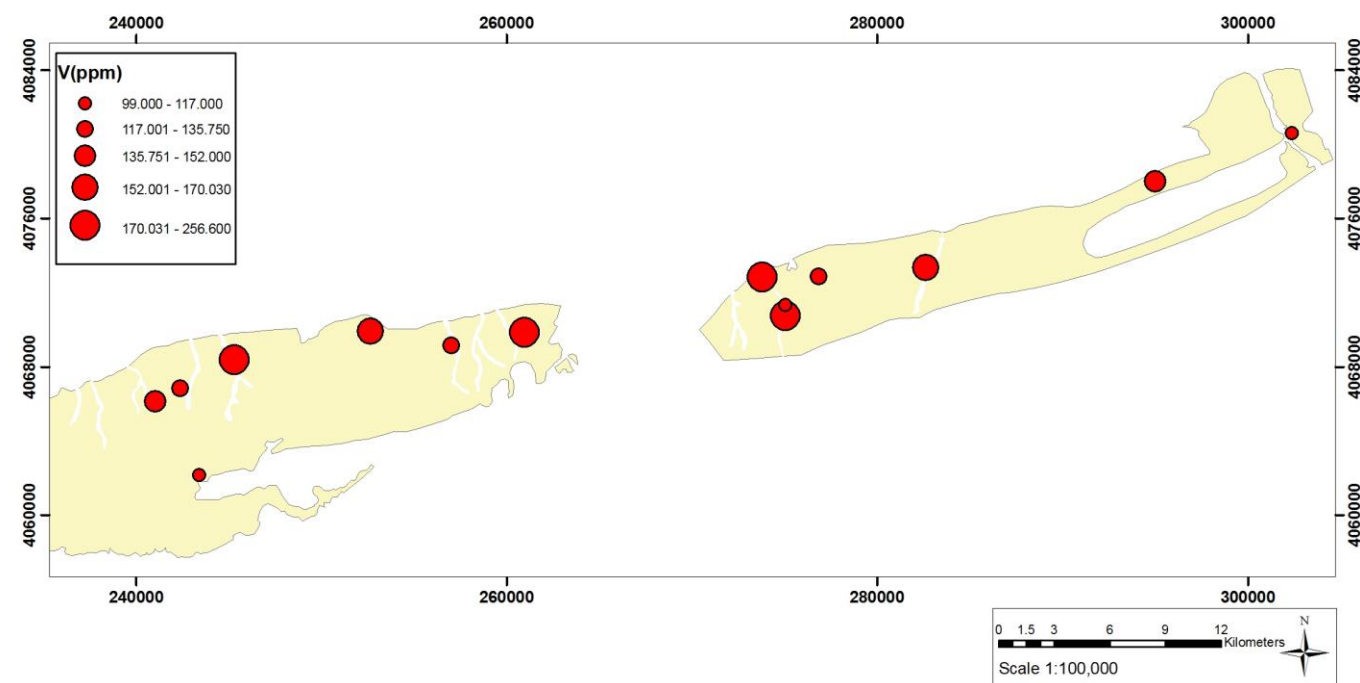
بالتر از مقادیر جهانی ارائه شده توسط باون (Bowen, 1979) است. مقایسه میانگین نتایج آنالیز فلزات سنگین با شاخص کلی، نمایانگر وجود آلودگی وانادیم و نیکل ناحیه مورد مطالعه می‌باشد. علاوه بر این، مقایسه نتایج آنالیز کروم در نقاط نمونه برداری (جدول ۵-۹) با این شاخص حاکی از آلودگی اندک این عنصر در نقاط KN4,5، KN6,7,8، (در دره ناهار خوران و مرتبط با متاگابروها) و GG92NO می‌باشد.

کبالت به طور میانگین در ناحیه مورد مطالعه در مقایسه با حد بیشینه مجاز خاک‌های کانادا بالاتر بوده و در چندین نقطه شامل GG136NO، GG92NO، KN4,5 و KN6,7,8، میزان کروم بیش از حد مذکور است.

به طور کلی از اطلاعات فوق می‌توان ماهیت بازیک سنگهای والد خاک‌های دارای سطوح بالاتر عناصری همچون آهن، نیکل، وانادیم، کروم، کبالت را استنباط نمود. همچنین مقدار آرسنیک را در منطقه، می‌توان به غنی‌شدگی این عنصر همچنان که در بخش قبلی (بخش ۶-۴) دیده شد، و در ارتباط با سنگ‌های شیستی (مهندسین مشاور معدنکاو، ۱۳۷۹) دانست. علاوه بر امکان استفاده از چنین استانداردهایی، معیارهای دیگری نیز به منظور بررسی درجه آلودگی خاک ارائه شده است که می‌توان بر اساس آنها به وجود یا عدم وجود آلودگی خاک پی برد.



شکل ۶-۵: نقشه‌های توزیع غلظت عناصر مورد بررسی در ناحیه تحت مجموعه دگرگونی گرگان. مقادیر بالاتر از میانگین جهانی عناصر مطاق باون (Bowen, 1979)، به صورت قرمز رنگ مشخص شده‌اند.



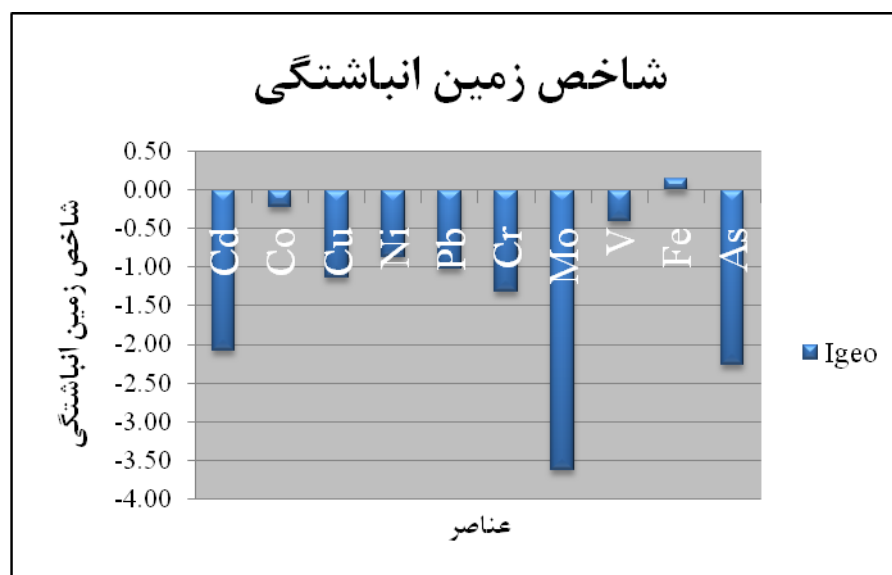
۶-۸- شاخص زمین انباشتگی (Igeo)

با استفاده از رابطه (۵-۲) ارائه شده توسط مولر (Muller, 1969) شاخص زمین انباشتگی برای عناصر

مورد نظر، به منظور بررسی شدت آلودگی ناشی حضور آنها محاسبه شد (جدول ۶-۷ و شکل ۶-۶).

جدول ۶-۷: مقادیر شاخص زمین انباشتگی در ناحیه مورد مطالعه

Igeo											درجه آلودگی (Igeo class)	شدت آلودگی
عنصر/نمونه	Cd	Co	Cu	Ni	Pb	Cr	Mo	V	Fe	As		
KT2,3	-۲.۶۸	-۰.۸۱	-۲.۰۹	-۱.۱۸	-۱.۳۱	-۱.۹۳	-۶.۶۸	-۰.۳۶	۰.۲۵	-۲.۵۲	۰-۱	غیر آلوده تا اندکی آلوده
KN4,5	-۲.۴۹	-۰.۱۱	-۰.۸۸	-۰.۵۲	-۰.۸۰	-۰.۱۱	-۶.۶۸	۰.۱۰	۰.۱۷	-۳.۳۶	۰-۱	غیر آلوده تا اندکی آلوده
KN6,7,8	-۲.۳۲	۰.۰۵	-۰.۷۹	-۰.۴۴	-۰.۶۳	-۰.۰۹	-۶.۶۸	۰.۲۹	۰.۴۳	-۵.۲۹	۰-۱	غیر آلوده تا اندکی آلوده
KR2	-۲.۰۳	۰.۲۲	-۰.۵۸	-۰.۶۱	-۱.۴۶	-۰.۸۷	-۲.۰۶	۰.۲۵	۰.۶۶	-۲.۲۲	۰-۱	غیر آلوده تا اندکی آلوده
KCH1	-۲.۹۱	-۰.۰۲	-۰.۹۶	-۱.۰۵	-۰.۶۶	-۱.۶۶	-۲.۵۸	-۰.۶۵	۰.۳۲	-۱.۳۷	۰-۱	غیر آلوده تا اندکی آلوده
KSH	-۲.۶۸	-۰.۱۴	-۰.۴۹	-۰.۹۰	-۲.۳۲	-۱.۲۳	-۴.۴۱	-۰.۶۳	۰.۲۰	-۲.۹۳	۰-۱	غیر آلوده تا اندکی آلوده
KNC	-۱.۹۱	-۰.۷۵	-۱.۳۳	-۰.۹۳	-۰.۴۰	-۱.۱۹	-۳.۶۳	۰.۰۷	۰.۰۵	-۲.۰۰	۰-۱	غیر آلوده تا اندکی آلوده
KNO	-۱.۵۸	-۰.۴۸	-۱.۲۳	-۰.۹۹	-۰.۰۵	-۱.۳۴	-۳.۴۳	-۰.۶۹	۰.۲۴	-۱.۹۳	۰-۱	غیر آلوده تا اندکی آلوده
KB2	-۱.۵۸	۰.۰۳	-۰.۸۱	-۰.۸۹	-۱.۳۰	-۲.۳۴	-۳.۴۹	-۰.۳۰	۰.۵۶	-۱.۵۰	۰-۱	غیر آلوده تا اندکی آلوده
GG14NO	-۱.۳۲	-۰.۴۳	-۱.۰۲	-۰.۹۶	-۰.۶۷	-۰.۹۷	-۲.۲۹	-۱.۰۸	-۰.۴۸	-۰.۵۸	*	غیر آلوده
GG19NO	-۲.۴۹	-۰.۰۲	-۲.۰۱	-۱.۰۳	-۲.۰۲	-۴.۲۷	-۱.۹۶	-۰.۴۷	۰.۳۶	-۳.۲۲	۰-۱	غیر آلوده تا اندکی آلوده
GG90NO	-۱.۳۲	۰.۱۰	-۰.۵۸	-۱.۰۵	-۱.۳۰	-۱.۳۵	-۲.۲۹	-۰.۵۴	۰.۲۰	-۱.۹۱	۰-۱	غیر آلوده تا اندکی آلوده
GG92NO	-۲.۳۲	-۰.۳۰	-۱.۳۹	-۰.۸۱	-۰.۹۳	-۰.۳۲	-۲.۲۹	-۰.۸۴	-۰.۵۴	-۱.۶۵	*	غیر آلوده
G136NO	-۱.۴۰	-۰.۳۷	-۱.۶۲	-۰.۷۶	-۰.۴۸	-۰.۸۱	-۲.۲۹	-۰.۸۷	-۰.۴۳	-۱.۲۶	*	غیر آلوده
min	-۲.۹۱	-۰.۸۱	-۲.۰۹	-۱.۱۸	-۲.۳۲	-۴.۲۷	-۶.۶۸	-۱.۰۸	-۰.۵۴	-۵.۲۹	-	-
max	-۱.۳۲	۰.۲۲	-۰.۴۹	-۰.۴۴	-۰.۰۵	-۰.۰۹	-۱.۹۶	۰.۲۹	۰.۶۶	-۰.۵۸	-	-
mean	-۲.۰۸	-۰.۲۲	-۱.۱۳	-۰.۸۷	-۱.۰۲	-۱.۳۲	-۳.۶۳	-۰.۴۱	۰.۱۴	-۲.۲۷	۰-۱	غیر آلوده تا اندکی آلوده



شکل ۶-۶: مقادیر میانگین شاخص زمین انباشتگی در ناحیه مورد مطالعه

مولر (Muller, 1969) بر اساس این، شاخص خاک‌ها را از نظر آلودگی به شش گروه تقسیم بندی نموده است (جدول ۵-۶). همان طور که ملاحظه می‌شود، میزان I_{geo} به صورت $Mo > As > Cd > Cr > Cu > Pb > Ni > V > Co > Fe$ کاهش می‌یابد. از نظر وجود آهن، ناحیه مورد مطالعه، با بالاترین میزان زمین انباشتگی ($0/14$)، طبق تقسیم بندی مولر (Muller, 1969)، با داشتن درجه آلودگی یک، غیرآلوده تا اندکی آلوده است، در حالی که از نظر سایر فلزات با داشتن مقادیر زمین انباشتگی کمتر از صفر و درجه آلودگی صفر، غیر آلوده محسوب می‌شود. در مورد کیفیت زیست محیطی خاک در نقاط نمونه برداری، همچنان که در جدول ۵-۶ مشاهده می‌شود، منطقه مورد مطالعه از نظر حضور فلزات مورد بررسی به طور میانگین غیر آلوده تا اندکی آلوده می‌باشد که همین میزان اندک آلودگی مشاهده شده، همان طور که ذکر گردید در ارتباط با آهن و در مواردی کبالت و وانادیم است، که با توجه به ماهیت بازیک بخش مهمی از مواد والد مجموعه دگرگونی گران و شباهت رفتاری وانادیم و کبالت با آهن، همان طور که در بخش‌های پیشین ذکر شد، قابل توجه است.

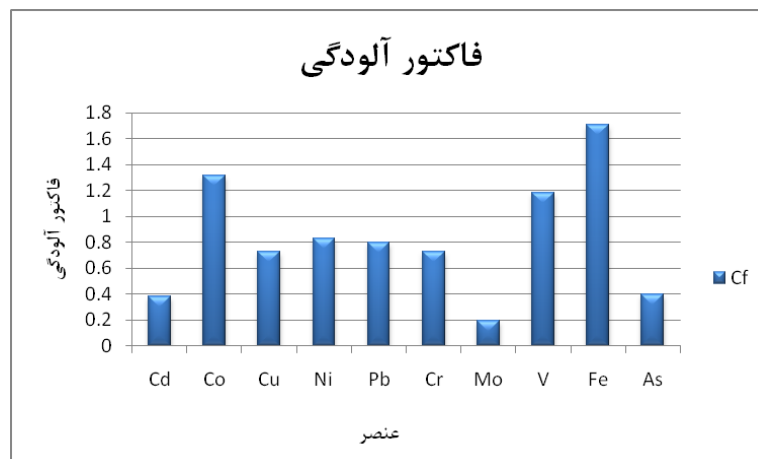
۶-۹- ضریب آلودگی (CF) و درجه آلودگی اصلاح شده (mCd)

ضریب و درجه آلودگی اصلاحی از پارامترهای ژئوشیمیایی هستند که می‌توان از آنها نیز، جهت بررسی میزان آلودگی استفاده نمود. از ضریب آلودگی برای بیان وضعیت آلودگی نسبت به یک فلز خاص استفاده می‌شود، و درجه آلودگی اصلاح شده، که حاصل جمع تمامی ضرایب آلودگی بخش بر تعداد عناصر آنالیز شده است، برای توصیف درجه آلودگی کلی در یک ناحیه مورد استفاده قرار می‌گیرد (نعیمی، ۱۳۸۹، براتی و همکاران، ۱۳۸۹، پور رحیم، ۱۳۸۸، Ahdy, 2010, Shakery et al., 2009, Khaled, 2009, Abrahim & Parker, 2008). به همین منظور در این مطالعه پارامترهای مذکور با استفاده از روابط ۵-۳ و ۵-۵، محاسبه شده و با توجه به جداول ۵-۷ و ۵-۸، تفسیر شدند (جدول ۶-۸، اشکال ۶-۷ و ۶-۸). آهن، کبالت و وانادیم بر حسب میانگین مقادیر ضریب آلودگی

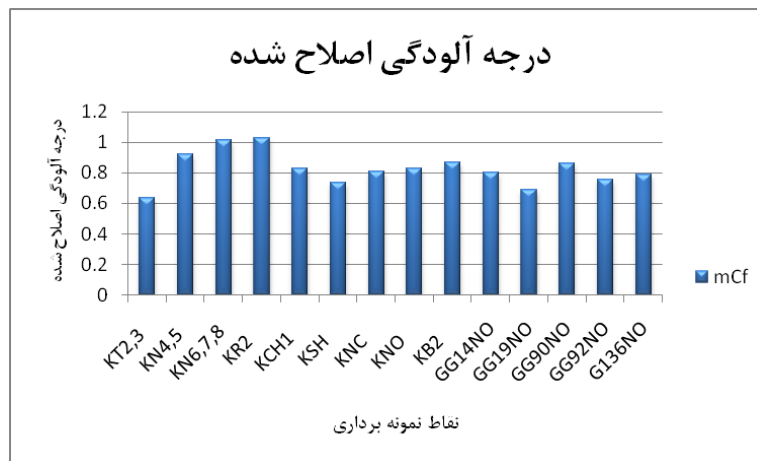
(به ترتیب ۱/۷۱، ۱/۳۲ و ۱/۱۸) دارای آلودگی متوسطی در ناحیه بوده که با توجه با ماهیت بازیک سنگهای والد و همبستگی ژئوشیمیایی آنها امری قابل انتظار است. در حالی که سایر فلزات مورد بررسی، با داشتن مقادیر میانگین ضریب آلودگی کمتر از یک، آلودگی اندکی از خود نشان می‌دهند. همچنان که به وضوح از شکل ۶-۸ استنباط می‌شود، ناحیه مورد مطالعه از نظر کیفیت زیست محیطی، با داشتن درجه آلودگی تصحیح شده کمتر از ۱/۵، در تمامی نقاط نمونه برداری شده، طبق تقسیم بندی آبراهیم (Abraham, 2005)، در زمره مناطق فاقد آلودگی یا با آلودگی بسیار اندک طبقه بندی می‌شود.

جدول ۶-۸: نتایج محاسبه ضریب و درجه آلودگی اصلاح شده نسبت به عناصر مورد بررسی در نقاط نمونه برداری

عنصر/نمونه	Cf										sum Cf	mCd
	Cd	Co	Cu	Ni	Pb	Cr	Mo	V	Fe	As		
KT2,3	۰.۲۳	۰.۸۶	۰.۳۵	۰.۶۶	۰.۶۰	۰.۳۹	۰.۰۱	۱.۱۷	۱.۷۹	۰.۲۶	۶.۳۴	۰.۶۳۴
KN4,5	۰.۲۷	۱.۳۹	۰.۸۲	۱.۰۴	۰.۸۶	۱.۳۹	۰.۰۱	۱.۶۰	۱.۶۹	۰.۱۵	۹.۲۲	۰.۹۲۲
KN6,7,8	۰.۳۰	۱.۵۶	۰.۸۷	۱.۱۰	۰.۹۷	۱.۴۱	۰.۰۱	۱.۸۳	۲.۰۲	۰.۰۴	۱۰.۱۲	۱.۰۱۲
KR2	۰.۳۷	۱.۷۵	۱.۰۱	۰.۹۸	۰.۵۵	۰.۸۲	۰.۳۶	۱.۷۸	۲.۳۶	۰.۳۲	۱۰.۳۰	۱.۰۳۰
KCH1	۰.۲۰	۱.۴۸	۰.۷۷	۰.۷۲	۰.۹۵	۰.۴۷	۰.۲۵	۰.۹۶	۱.۸۷	۰.۵۸	۸.۲۶	۰.۸۲۶
KSH	۰.۲۳	۱.۳۶	۱.۰۷	۰.۸۱	۰.۳۰	۰.۶۴	۰.۰۷	۰.۹۷	۱.۷۳	۰.۲۰	۷.۳۷	۰.۷۳۷
KNC	۰.۴۰	۰.۸۹	۰.۶۰	۰.۷۹	۱.۱۴	۰.۶۶	۰.۱۲	۱.۵۷	۱.۵۶	۰.۳۷	۸.۱۰	۰.۸۱۰
KNO	۰.۵۰	۱.۰۸	۰.۶۴	۰.۷۵	۱.۴۵	۰.۵۹	۰.۱۴	۰.۹۳	۱.۷۸	۰.۳۹	۸.۲۵	۰.۸۲۵
KB2	۰.۵۰	۱.۵۳	۰.۸۵	۰.۸۱	۰.۶۱	۰.۳۰	۰.۱۳	۱.۲۱	۲.۲۱	۰.۵۳	۸.۶۸	۰.۸۶۸
GG14NO	۰.۶۰	۱.۱۱	۰.۷۴	۰.۷۷	۰.۹۵	۰.۷۷	۰.۳۱	۰.۷۱	۱.۰۸	۱.۰۱	۸.۰۳	۰.۸۰۳
GG19NO	۰.۲۷	۱.۴۸	۰.۳۷	۰.۷۴	۰.۳۷	۰.۰۸	۰.۳۸	۱.۰۹	۱.۹۳	۰.۱۶	۶.۸۶	۰.۶۸۶
GG90NO	۰.۶۰	۱.۶۱	۱.۰۰	۰.۷۳	۰.۶۱	۰.۵۹	۰.۳۱	۱.۰۳	۱.۷۳	۰.۴۰	۸.۵۹	۰.۸۵۹
GG92NO	۰.۳۰	۱.۲۲	۰.۵۷	۰.۸۶	۰.۷۹	۱.۲۰	۰.۳۱	۰.۸۴	۱.۰۳	۰.۴۸	۷.۵۸	۰.۷۵۸
G136NO	۰.۵۷	۱.۱۶	۰.۴۹	۰.۸۹	۱.۰۸	۰.۸۶	۰.۳۱	۰.۸۲	۱.۱۲	۰.۶۳	۷.۹۰	۰.۷۹۰
min	۰.۲۰	۰.۸۶	۰.۳۵	۰.۶۶	۰.۳۰	۰.۰۸	۰.۰۱	۰.۷۱	۱.۰۳	۰.۰۴	-	-
max	۰.۶۰	۱.۷۵	۱.۰۷	۱.۱۰	۱.۴۵	۱.۴۱	۰.۳۸	۱.۸۳	۲.۳۶	۱.۰۱	-	-
mean	۰.۳۸	۱.۳۲	۰.۷۲	۰.۸۳	۰.۸۰	۰.۷۳	۰.۲۰	۱.۱۸	۱.۷۱	۰.۳۹	۸.۲۶	۰.۸۲۶



شکل ۶-۷: میانگین ضریب آلودگی فلزات مورد بررسی در ناحیه مورد مطالعه



شکل ۶-۸: مقادیر درجه آلودگی اصلاح شده در نقاط نمونه برداری

۱۰-۶- نتیجه گیری

همان طور که قبلاً نیز اشاره شد، مجموعه دگرگونی گرگان که تحت عنوان شیست‌های گرگان معرفی و شناخته می‌شود، طبق مطالعات مختلف، در گستره‌ی خود، سنگ‌شناسی یکنواختی نداشته و متشکل از سنگ‌های متنوعی است که در حد رخساره شیست سبز دگرگون شده‌اند. در این مطالعه، در نقاط نمونه برداری از خاک‌ها، از سنگ‌های والد نیز نمونه‌هایی نیز جهت مطالعات پتروگرافی برداشت شد. سنگ‌هایی همچون متاگابرو، متاریولیت، بازالت اسپلیتی، شسیت (شامل سرسیت کلریت شیست، سرسیت شیست، استیلپنوملان شیست)، اسلیت و فیلیت شناسایی شدند. نتایج حاصل از تطبیق نقشه توزیع مکانی با تحلیل مؤلفه اصلی، آنالیز خوشه‌ای و مطالعات پتروگرافی در نقاط نمونه برداری شده نشان دهنده‌ی نقش زمین‌شناسی در بروز تمرکز فلزات سنگین در منطقه است. بر اساس آنالیز فلزات سنگین و آنالیزهای آماری در این مطالعه، در خاک نواحی با سنگ‌شناسی شیستی به خصوص دره توسکستان کمترین غلظت فلزات سنگین وجود دارد. در سایر نواحی به فراخور سنگ شناسی مقادیر متفاوتی از این عناصر موجود است، به طوری که مشخصاً می‌توان گفت، نواحی دارای سنگ‌هایی با ماهیت بازیک مقادیری بالاتری از عناصر سنگین (Fe, Cr, Ni, V) را به خود اختصاص داده‌اند. در مواردی مشاهده شد که با وجود مقدار کم عناصر مورد بررسی در سنگ‌های بستری از قبیل شیست، اسلیت یا فیلیت، یا با وجود تشابه سنگ‌شناسی، خاک‌های حاصل از سنگ‌ها دارای مقادیر متفاوتی از

این عناصر هستند. به طور کلی این تفاوت‌های (تهی شدگی‌ها و غنی شدگی‌ها) عناصر در خاک‌ها نسبت به سنگهای بستر مشابه در نقاط مختلف را می‌توان به دیگر عوامل زمین‌زادی نظیر میزان توسعه فرآیندهای خاکزایی، هوازدگی، درصد مواد آلی، کانیهای رسی و سایر عوامل مرتبط با تحرک و تمرکز فلزات سنگین در خاک‌ها (پارامترهای فیزیکوشیمیایی خاک) نسبت داد. به طور خلاصه می‌توان گفت که نتایج حاصل از مطالعات ذکر شده در این فصل مؤید منشأ زمین‌زاد فلزات سنگین مورد بررسی و نقش ترکیب شیمیایی سنگهای مجموعه دگرگونی گرگان در آزاد سازی این فلزات در خاکهاست. با این حال، در مجموع از نظر کیفیت زیست محیطی، خاک‌های ناحیه مورد مطالعه، فاقد آلودگی تا اندکی آلوده هستند، که این میزان آلودگی نیز بیشتر مرتبط با سنگهای بازیک و عناصر حاضر در آنهاست.

فصل هفتم

جمع بندی، نتیجه گیری

و

پیشنهادها

۷-۱- کلیات

مجموعه دگرگونی گرگان به عنوان یکی از واحدهای زمین‌شناسی مهم ایران که تا به حال بحث‌ها و نظریات گوناگونی پیرامون سن و نحوه تشکیل آن مطرح شده، عمدتاً شامل سنگهای کم دگرگون شده‌ای نظیر اسلیت، فیلیت، کالک شیست، کلریت شیست، شیست سبز و میکاشیست می‌باشد که چندین توده نفوذی بازیک کوچک را در خود جای داده است. با توجه به ماهیت آذرین بازیک بخش مهمی از سنگ والد این مجموعه دگرگونی، عناصر کمیاب به خصوص فلزات سنگین در آن حضور دارند (مسافری و همکاران، ۱۳۸۶). علاوه بر این، بخش دیگری از سنگ والد این مجموعه از مواد ریزدانه‌ای تشکیل شده (شیل) که توانایی بالایی در جذب فلزات سنگین دارند. با توجه به فراهم بودن کلیه شرایط اقلیمی و ساختاری جهت هوازدهی اجزای مختلف این مجموعه، خاک‌های منطقه از پتانسیل بالایی جهت داشتن آلاینده‌های فلزی طبیعی برخوردار هستند.

بنابراین، در این تحقیق، غلظت عناصر سنگین موجود در خاک‌های نواحی جنوبی گرگان و کردکوی، جهت ارزیابی نقش مجموعه دگرگونی گرگان به عنوان منبعی طبیعی و مهم در آزاد سازی فلزات سنگین به خاک‌های حاصل از این مجموعه مورد بررسی قرار گرفت. جهت نیل به این هدف، به بررسی و مطالعه پارامترهای شیمیایی خاک از قبیل، pH, EC, CEC، تعیین غلظت فلزات در نمونه‌های خاک و سنگ، و تهیه و مطالعه چندین مقطع نازک سنگی پرداخته شد.

عناصر As, Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Mo, Pb, V و Fe، عناصری بودند که جهت بررسی تغییرات رفتاری آنها از استانداردهای مختلف و ضرایب ژئوشیمیایی از قبیل ضریب غنی‌شدگی، شاخص زمین‌انباشتگی، ضریب آلودگی و درجه آلودگی استفاده شد. جهت بررسی همبستگی و روابط پاراژنزی، روش‌های آماری چند متغیره از قبیل روش همبستگی پیرسون، آنالیز خوشه‌ای و تحلیل مؤلفه اصلی به کار گرفته شد و نقشه‌های فاکتوری منطقه تهیه شدند.

در فصل پیش رو، به جمع بندی مطالب فصول گذشته پرداخته و به نتایج مطالعاتی که، جهت رسیدن به اهداف این تحقیق مورد استفاده قرار گرفتند، به صورت اجمالی اشاره می‌شود، و پس از آن نیز، پیشنهادهایی جهت انجام مطالعات تکمیلی ارائه خواهد شد.

۷-۲- بررسی مطالعات صورت گرفته و پارامترهای اندازه‌گیری شده در ناحیه

مورد مطالعه

به منظور بررسی رفتار ژئوشیمیایی، تعیین غلظت و سطوح آلودگی فلزات سنگین مورد نظر در خاکهای منطقه مورد مطالعه، پس از مراجعه به منابع و مراجع مختلف و استفاده از نتایج سایر تحقیقات مشابه و مفید، پارامترهای مختلفی اندازه‌گیری، و روشهای متنوعی برای دست یابی به نتایج مطلوب مورد استفاده قرار گرفت که در ادامه به بیان شرح مختصری از آنها می‌پردازیم.

۷-۲-۱- ارزیابی تغییرات pH, CEC و EC، در منطقه

پارامترهای pH، EC و CEC، با توجه به روشهای استاندارد مرسوم برای نمونه‌های خاک تعیین شدند. بر اساس مقادیر اندازه‌گیری شده، بیشترین و کمترین میزان pH در خاکهای منطقه مورد مطالعه، به ترتیب برابر با ۸/۰۸ و ۷/۱۳ بوده، و این خاکها با داشتن میانگینی برابر با ۷/۷۴، طبق تقسیم بندی انجمن علوم خاک آمریکا (۱۹۸۷)، کمی قلیایی هستند. میانگین EC در خاکها برابر با ۲۹۹/۷۰ میکروموس بر سانتی متر بوده و بر مبنای مقادیر CEC، به ترتیب با داشتن بیشینه، کمینه و میانگینی برابر با ۴۳، ۲۲/۶۱ و ۳۰/۷۳ میلی‌اکی‌والان در صد گرم خاک، بر اساس میلر و دوناهو (Miller & Donahue, 1990)، دارای بافتی لومی رسی تا رسی و کلوئیدهایی با ظرفیت تبادل کاتیونی اندک، نظیر هیدروکسیدهای آهن، منگنز، آلومینیم و کائولن هستند.

۷-۲-۲- تعیین غلظت فلزات سنگین

به منظور تعیین غلظت فلزات سنگین تعداد ۱۵ نمونه (شامل ۹ عدد خاک و ۶ نمونه سنگ)، توسط روش AAs مورد آنالیز قرار گرفتند، همچنین از نتایج آنالیز ۵ نمونه خاک (به روش ICP-MS)، مربوط به طرح اطلس آلودگی استان گلستان نیز، استفاده شد.

نتایج آنالیز سنگها نشان می‌داد که عناصر آرسنیک، آهن، وانادیم، نیکل، کبالت، سرب و مس، به ترتیب با میانگینی برابر با ۲/۲۲، ۱۴۰۰۹۳/۳۳، ۱۴۵/۵۶، ۱۱۵/۸۳، ۳۳/۳۰، ۲۰/۷۷ و ۸۰/۹۰ (بر حسب ppm) دارای مقادیر بالاتری نسبت به میانگین پوسته‌ای خود هستند. در خاک‌ها نیز عناصری همچون آهن، وانادیم، نیکل، کبالت و مس، به ترتیب با میانگین ۸۰۵۰۲/۸۶، ۱۶۵/۰۹، ۵۶/۵۶ و ۲۵/۰۶ (بر حسب ppm)، مقادیر بیشتری نسبت به میانگین خاک جهانی نشان می‌دهند.

۷-۲-۳- ارزیابی مطالعات سنگ شناسی

سنگهای والد مجموعه دگرگونی گرگان شامل سنگهای رسوبی، آذرین و ولکانی کلاستیکی بوده که متحمل دگرگونی ناحیه‌ای ضعیفی شده‌اند و اثرات این دگرگونی بسته به کانی‌شناسی و مقاومت سنگها نسبت به عوامل دگرگونی، به صورت‌های مختلفی در آنها ظاهر شده است. با توجه به این مطلب به منظور شناخت بیشتر لیتولوژی سنگ بستر در نقاط نمونه برداری، چندین مقطع نازک سنگی (به تعداد ۱۸ عدد) تهیه و مطالعه شدند. نتایج مؤید سنگ‌شناسی متنوع مجموعه دگرگونی گرگان بود، به طوری که در این مطالعه سنگهایی نظیر بازالت اسپلیتی، متاگابرو، متاریولیت، سرسیت شیس، استیلپنوملان شیس، اسلیت و فیلیت شناسایی شدند.

۷-۳- مطالعات آماری

۷-۳-۱- ضریب همبستگی

به منظور بررسی ارتباط ژئوشیمیایی عناصر مورد نظر با یکدیگر و پارامترهای شیمیایی خاک از روش آماری همبستگی پیرسون استفاده شد. نتایج اعمال این روش آماری بر داده‌ها نشان می‌دادند که، نیکل - کروم، آهن - وانادیم - کبالت، مس - کبالت، آرسنیک - کادمیم و آهن - وانادیم - CEC دارای همبستگی مثبت و آرسنیک با آهن و وانادیم دارای همبستگی منفی می‌باشد. این روابط دلیلی بر وجود منشأ گرفتن این فلزات از واحدهای سنگ شناختی مختلف مجموعه دگرگونی گرگان است. در این مطالعه پارامترهای EC, pH, و CEC (به جز در چند مورد از نظر CEC)، همبستگی آشکاری با فلزات مورد بررسی نشان ندادند. این موضوع نیز می‌تواند ناشی از تغییرات اندک این پارامترها در ناحیه مورد مطالعه باشد (Qishlaqi et al., 2009).

۷-۳-۲- آنالیز خوشه‌ای (CA) و تحلیل مؤلفه اصلی (PCA)

این روشهای آماری چند متغیره به منظور بررسی دقیقتر روابط همبستگی میان عناصر، آشکارشدن روابط جانبی و نهفته میان آنها، و کاهش ابعاد داده‌ها به منظور بررسی روابط پارائیزی و منشأیابی آنها (انسانزادی یا زمین‌زادی) مورد استفاده قرار می‌گیرند. بر پایه نتایج آنالیز خوشه‌ای عناصر مورد بررسی، بر اساس تشابه خصوصیات رفتاری و وجود منابعی یکسان در دو گروه اصلی گرفتند، به طوری که گروه یا خوشه اول شامل فلزات آهن، نیکل، کروم، کبالت، مس و وانادیم، و گروه دوم از فلزات آرسنیک، کادمیم، مولیبدن و سرب تشکیل می‌شود.

نتایج روش تحلیل آماری، مدلی سه مؤلفه‌ای (گروهی) را برای داده‌ها پیشنهاد نمود. در مؤلفه نخست کادمیم، آرسنیک و مولیبدن با همدیگر وابسته بودند، و در مؤلفه دوم، کبالت، مس، آهن و به صورت بسیار جزئی وانادیم و نیکل با همدیگر ارتباط داشتند، در حالی که در مؤلفه سوم نیکل، کروم و به صورت جزئی وانادیم و سرب با یکدیگر در ارتباط بودند. نتایج این دو آزمون مؤید و مکمل یکدیگر

بوده به طوری بر اساس آنها می توان عنوان نمود که کادمیم - آرسنیک - مولیبدن، دارای منبع یکسانی هستند؛ این مطلب در مورد کبالت - مس - آهن و کروم - نیکل نیز، صدق می کند، همچنین سرب و وانادیم به صورت مشترک، از کانیهایی موجود در مجموعه سنگهای دگرگونی گرگان، به خاکهای ناحیه وارد می شوند. نتایج حاصل با در نظر داشتن برجا بودن نمونه های برداشت شده، به نوبه ی خود مؤید تفاوت در سنگ شناسی، مجموعه دگرگونی گرگان است.

۷-۴- ارزیابی زیست محیطی فلزات سنگین

به منظور تعیین میزان آلودگی خاک به فلزات سنگین، میزان غلظت های عناصر مورد بررسی در ناحیه مورد مطالعه، با دو استاندارد مختلف (Kelly Indices, 1980) و حد بیشینه مجاز خاک های کانادا (Kabata - Pendias, 1995) مقایسه گردید. نتیجه مقایسه میانگین فلزات مورد بررسی با استاندارد کلی، نمایانگر وجود آلودگی وانادیم و نیکل در ناحیه مورد مطالعه و اندکی آلودگی کروم در چند نقطه بود. کبالت نیز به طور میانگین در ناحیه مورد مطالعه در مقایسه با حد بیشینه مجاز خاک های کانادا بالاتر بوده و در چندین نقطه، میزان کروم بیش از حد مذکور است. از معیارهای دیگری همچون ضریب غنی شدگی، شاخص زمین انباشتگی، ضریب آلودگی و درجه آلودگی اصلاح شده نیز جهت برآورد میزان آلودگی فلزات سنگین در ناحیه مورد مطالعه استفاده شد.

۷-۴-۱- ضریب غنی شدگی

محاسبه این ضریب روش مناسبی جهت تعیین منشأ طبیعی و انسانزاد آلودگی می باشد. در این مطالعه بر اساس محاسبه ضریب غنی شدگی مولیبدن بدون غنی شدگی، آرسنیک و آهن غنی شدگی متوسط و بقیه عناصر غنی شدگی اندکی نشان دادند. همچنین با توجه به این که مقادیر غنی شدگی کلیه فلزات کمتر از ۱۰ می باشد، طبیعی بودن منشأ این عناصر مورد تأیید قرار می گیرد.

۷-۴-۲- شاخص زمین انباشتگی

میزان I_{geo} ^۱ در منطقه، به صورت $Fe > Co > V > Ni > Pb > Cu > Cr > Cd > As > Mo$ کاهش می‌یابد. از نظر آهن، ناحیه مورد مطالعه با داشتن بالاترین میزان زمین انباشتگی (۰/۱۴)، و درجه آلودگی یک، غیرآلوده تا اندکی آلوده است، در حالی که، از نظر سایر فلزات در محیط، با داشتن مقادیر زمین انباشتگی کمتر از صفر و درجه آلودگی صفر، غیر آلوده محسوب می‌شود. کیفیت زیست محیطی خاک در نقاط نمونه برداری از نظر حضور فلزات مورد بررسی، به طور میانگین غیر آلوده تا اندکی آلوده است که این مطلب در ارتباط با میزان آهن و در مواردی کبالت و وانادیم می‌باشد.

۷-۴-۳- ضریب آلودگی و درجه آلودگی اصلاح شده

ضریب آلودگی برای بیان وضعیت آلودگی نسبت به یک فلز خاص استفاده می‌شود. آهن، کبالت و وانادیم بر حسب میانگین مقادیر ضریب آلودگی (به ترتیب ۱/۷۱، ۱/۳۲ و ۱/۱۸) دارای آلودگی متوسطی در ناحیه مورد مطالعه بوده که این مطلب را می‌توان به ماهیت بازیک سنگهای والد و همبستگی ژئوشیمیایی این فلزات مرتبط دانست. سایر فلزات مورد بررسی با داشتن مقادیر میانگین ضریب آلودگی کمتر از یک، آلودگی اندکی از خود نشان می‌دادند. در مجموع ناحیه مورد مطالعه از نظر کیفیت زیست محیطی، با داشتن درجه آلودگی اصلاح شده کمتر از ۱/۵ در تمامی نقاط نمونه برداری شده، جزء مناطق فاقد آلودگی یا با آلودگی بسیار اندک طبقه بندی می‌شود.

۷-۵- پیشنهادها

در این مطالعه سعی شد تا با حداکثر استفاده از امکانات موجود، این تحقیق به نحو مطلوب انجام پذیرد. در ذیل چند پیشنهاد در راستای تکمیل مطالعات انجام گرفته ارائه می‌گردد:

1- Geo accumulation Index

- انجام مطالعات تکمیلی با در نظر گرفتن کل محدوده مجموعه دگرگونی گرگان.
- برداشت و آنالیز تعداد نمونه‌های بیشتر از محدوده با توجه تغییرات فراوان سنگ‌شناسی این مجموعه.
- بررسی تعداد بیشتری از پارامترهای فیزیکی و شیمیایی خاکها از جمله تعیین درصد مواد آلی و کربنات کلسیم و دانه‌بندی خاک.
- انجام عملیات نمونه برداری در اعماق مختلف نیمرخ خاک به منظور دریافت تغییرات عمودی غلظت و گونه فلزات سنگین در خاکها.
- نمونه برداری از گیاهان نواحی دارای آلودگی به منظور تعیین اثر آلودگی بر گیاهان و شناسایی گونه‌های ابرجاذب بومی.
- و سرانجام با توجه به وضعیت استثنایی منطقه از نظر فراوانی ریزشهای جوی، مطالعه آبهای سطحی و زیرزمینی منطقه از نظر میزان ورود آلاینده‌های فلزی زمین‌زاد به منابع آبی پیشنهاد می‌گردد.

منابع

منابع فارسی

- آسیابان‌ها، ع.، (۱۳۷۵)، "بررسی میکروسکوپی سنگ‌های آذرین و دگرگونی"، انتشارات دانشگاه بین‌المللی امام خمینی (ره).
- اوستان، ش.، (۱۳۸۳)، ترجمه، "شیمی خاک (با نگرش زیست محیطی)"، دانشگاه تبریز.
- براتی، س.، میرغفاری، ن.، سفیانیان، ع.، (۱۳۸۹)، "پایش آلودگی خاک به کروم در اراضی کشاورزی استان همدان"، چهارمین همایش و نمایشگاه تخصصی محیط زیست.
- اعظم، ن.، (۱۳۸۵)، "ارزیابی آلودگی منابع آب تک‌های معدنی ۱، ۲ و ۳ و روستاهای پائین دست معدن پلی متال (تکنار) بردسکن"، بیست و پنجمین گردهمایی علوم زمین شناسی سازمان زمین شناسی کشور.
- بهرام، م.، (۱۳۸۲)، "رابطه هوشبهر کودکان با سکونت در مناطق دارای معادن سرب"، فصلنامه علمی پژوهشی دانشگاه علوم پزشکی کرمانشاه، سال هفتم، شماره چهارم.
- پرورش، م.، (۱۳۸۵)، "بررسی خاستگاه و توزیع آرسنیک در منابع آب منطقه کوه‌سرخ کاشمر"، بیست و پنجمین گردهمایی علوم زمین شناسی سازمان زمین شناسی کشور.
- پور رحیم نجف آبادی، ز.، (۱۳۸۸)، پایان نامه کارشناسی ارشد "ارزیابی آلودگی فلزات سنگین در رسوبات سطحی سواحل شمال شرقی تنگه هرمز (بنادر سیریک و جاسک) تعیین منشأ احتمالی"، دانشکده علوم زمین، دانشگاه صنعتی شاهرود.
- تاجگردان، ت.، ایوبی، ش.، شتابی جویباری، ش.، (۱۳۸۷)، "برآورد فرسایش و رسوب به کمک داده‌های ماهواره‌ای و سامانه اطلاعات جغرافیایی با استفاده از مدل MPSIAC (مطالعه موردی: حوزه آبخیز زیارت)"، مجله منابع طبیعی شماره ۷۹، ص. ۳۷-۴۵.
- حاجی بلند، م.، خسرو پناه، م.، (۱۳۸۴)، "تحمل مسمومیت منگنز در گیاهان آفتابگردان، برنج و ذرت در شرایط آب‌کشتی"، مجله علوم و فنون کشاورزی و منابع طبیعی، سال نهم، شماره چهارم.
- حاجی زاده، ه.، (۱۳۸۵)، پایان نامه کارشناسی ارشد "ارزیابی اثرات آلاینده‌های ناشی از سنگ‌های افیولیتی بر روی منابع آب و خاک در منطقه غرب سبزواری"، دانشکده علوم، دانشگاه صنعتی شاهرود.
- حافظی مقدس، ن.، (۱۳۸۸) "زمین ریخت شناسی کاربردی" دانشگاه صنعتی شاهرود.
- حافظی مقدس، ن.، قاسمی، ح.، فردوست، ف.، دهرآزما، ب.، قربانی، ه.، (۱۳۸۹)، "مطالعات تهیه اطلس آلودگی خاک استان گلستان"، سازمان حفاظت محیط زیست کشور، حوزه معاونت بررسی آلودگی آب، خاک.
- حسینی پاک، ع.، شرف الدین، م.، (۱۳۸۰)، "تحلیل داده‌های اکتشافی" انتشارات دانشگاه تهران، ۱۳۸۰، فصل هفتم.
- حمیدی، ب.، (۱۳۷۴)، "زمین‌شناسی ایران، سنگ‌های رسوبی پرکامبرین - کامبرین در ایران"، سازمان زمین‌شناسی.

حمزه، م.، حسن‌زاده، ر.، (۱۳۸۸)، "مطالعه آلودگی خاک‌های محدوده شهر کرمان به وسیله عناصر کمیاب سمی با استفاده از سامانه‌ی اطلاعات جغرافیایی (GIS)"، مجله‌ی محیط شناسی، سال سی و پنجم، شماره ۴۹، ص ۵۲-۴۱.

خراسانی پور، م.، آفتابی، ع.، اسماعیل زاده، ع.، نکویی، م.، (۱۳۸۵)، "بررسی ژئوشیمیایی و تحلیل زیست محیطی عناصر مسمومیت زا در افق‌های خاک (شهرک مسکونی معدن مس سرچشمه، کرمان)"، دهمین همایش انجمن زمین‌شناسی ایران، دانشگاه تربیت مدرس، ص. ۲۰۵۲-۲۰۴۲.

خسرو تهرانی، خسرو.، (۱۳۸۴)، "زمین‌شناسی ایران"، انتشارات دانشگاه تهران، جلد ۱.

دبیری، م.، (۱۳۷۹)، "آلودگی محیط زیست (آب، خاک، هوا و صوت)"، نشر اتحاد.

درویش زاده، ع.، (۱۳۸۰)، "زمین‌شناسی ایران"، انتشارات امیرکبیر.

دلچانی، ف.، کاظمی، غ.، پروین نیا، م.، خاکشور، م.، (۱۳۸۸)، "غنی شدگی و توزیع فلزات سنگین در خاک‌های منطقه ویژه اقتصادی پارس جنوبی (عسلویه)"، هشتمین کنگره بین المللی مهندسی عمران، دانشگاه شیراز.

دهرآزما، ب.، عابدی، آ.، (۱۳۸۷)، "منشأ و توزیع آلودگی آرسنیک در محیط زیست و روش‌های جدید پاکسازی آن"، دومین همایش و نمایشگاه تخصصی مهندسی محیط زیست، دانشگاه تهران

رحیمی، ب.، (۱۳۸۱)، رساله دکتری، "مطالعات ساختاری رشته کوه البرز در شمال دامغان"، دانشکده علوم، دانشگاه شهید بهشتی.

رحیمی، م.، دهرآزما، ب.، خدادادی دربان، ا.، فردوست، ف.، (۱۳۸۸)، پایان نامه کارشناسی ارشد "ارزیابی آلودگی عناصر سنگین در منابع آب و خاک در اثر معدنکاری ذغال در مجموعه معدنی طزره (مجموعه تونل مادر)"، دانشکده علوم زمین، دانشگاه صنعتی شاهرود.

رضائی، ح.، علیجانی، ن.، (۱۳۸۳)، "پیگردی فسفات در مجموعه دگرگونی گرگان (شیست گرگان)"، سازمان زمین‌شناسی و اکتشافات معدنی کشور.

زارعی سهامیه، ر.، "پتروولوژی سنگ‌های آذرین برای دانشجویان کارشناسی زمین‌شناسی"، انتشارات پند نامک.

سالاری، م.، نیک پور، ی.، صدوق نیری، ع.، (۱۳۸۵)، "بررسی فلزات سنگین در رسوبات رودخانه شفا رود"، اولین همایش تخصصی محیط زیست.

شامحمدی، ا.، خامه چیان، م.، نیکودل، م.، (۱۳۸۸)، "پهنه بندی آلودگی طبیعی خاک در استان زنجان"، ششمین کنفرانس زمین‌شناسی مهندسی و محیط زیست ایران، دانشگاه تربیت مدرس، ص. ۱۲۹۶-۱۲۸۹.

شاه‌پسندزاده، م.، (۱۳۷۱)، پایان نامه کارشناسی ارشد، "تحلیل ساختاری و تفسیر محیط رسوبی مجموعه سنگ‌های دگرگونی گرگان (شسیت‌های گرگان)"، دانشکده علوم، دانشگاه تربیت معلم تهران.

شکیبا، م.، (۱۳۷۶)، پایان نامه کارشناسی ارشد، "زمین‌شناسی اقتصادی استان گلستان"، دانشگاه آزاد، واحد شمال.

صادقی، ع.، (۱۳۸۰)، "جغرافیای خاک‌ها" دانشگاه پیام نور.

عباس‌نژاد، ا.، (۱۳۸۴)، "خاک‌شناسی برای زمین‌شناسان"، دانشگاه شهید باهنر کرمان.

علیزاده کتک لاهیجانی، ج.، کامرانپوری، ع.، امینی، ع.، (۱۳۸۴)، "آلودگی فلزات سنگین در رسوبات دلتای سفید رود"، مجله علوم و فنون دریایی ایران.

غازان شاهی، ج.، (۱۳۸۵)، ترجمه، "آنالیز خاک و گیاه"، انتشارات آیپژ، تهران.

قاسمی، ج.، (۱۳۷۸)، ترجمه، "مبانی بافتها و زیرساختهای دگرگونی"، انتشارات دانشگاه صنعتی شاهرود.

قاسمی، م.، مرتضوی، م.، منتظری، ع.، توکل نیا، ک.، (۱۳۸۵)، "کاربرد تجزیه و تحلیل‌های چند متغیره در پردازش داده‌های اکتشافات ژئوشیمیایی رسوبات رودخان‌های با نگرش ویژه به روش‌های آنالیز فاکتوری و خوشه‌ای"، دومین همایش منطقه‌ای مهندسی معدن، دانشگاه آزاد اسلامی واحد سواد کوه.

قاسمی، م.، مصوری، ف.، (۱۳۸۱)، "تأثیر صفحه خزر بر زمین ساخت البرز"، سازمان زمین شناسی و اکتشافات معدنی کشور.

قاسمی، م.، ر.، (۱۳۶۹)، "زمین‌شناسی، چینه شناسی و زمین‌شناسی ساختمانی ناحیه چهارده (البرز خاوری)" پایان نامه کارشناسی ارشد دانشگاه تهران.

قلی‌زاده، ک.، رحمانی، ج.، عبدالرضایی، ر.، کلاهدانی، س.، (۱۳۸۷) "بررسی اثرات زیست محیطی عناصر سنگین در مناطق آلتراسیون و منیرالیزه جنوب نور (مازندران)"، چهارمین همایش زمین‌شناسی و محیط زیست.

قویدل سیوکی، م.، (۱۳۷۰)، "پالینواستراتیگرافی و پالئوژئوگرافی سازندهای پادها و خوش ییلاق واقع در ناحیه خوش ییلاق"، سازمان زمین‌شناسی کشور، دهمین گردهمایی علوم زمین.

قویدل سیوکی، م.، (۱۳۷۱)، "مطالعه پالینولوژیکی تعدادی نمونه از رسوبات مربوط به کاشمر، بیجار، ساغند یزد و گرگان و تعیین سن نسبی آنها بر مبنای وجود عناصر پالینولوژی"، گزارش دیرینه شناسی آزمایشگاه‌ها و تحقیقات زمین‌شناسی واحد اکتشافات و تولیدات وزارت نفت، شماره ۴۰۴، ص ۲۱-۱۴.

کرباسی، ع.، بیاتی، آ.، نبی بید هندی، غ.، (۱۳۸۵)، "بررسی شدت آلودگی عناصر سنگین در رسوبات رودخانه سفارود"، مجله محیط شناسی، شماره ۳۹، ص ۴۸ - ۴۱.

کرباسی، ع.، بیاتی، آ.، (۱۳۸۶) "ژئوشیمی زیست محیطی" انتشارات کاوش قلم.

کشاورزی، ع.، خرمالی، ف.، ایوبی، ش.، فتوت، ا.، (۱۳۸۶)، "مطالعه جذب سطحی آلاینده‌های فلزی سرب، کادمیم و مس در دو خاک شور و غیر شور در استان گلستان"، مجموعه مقالات دومین همایش ملی کشاورزی بوم شناختی ایران، گرگان، ص ۲۳۸۵-۲۳۷۵.

کوثری، س.، شمسا، م.، (۱۳۶۴)، "مطالعه شناسایی تیتانیوم در ناحیه گرگان"، گروه اکتشافات ژئوشیمیایی، سازمان زمین‌شناسی کشور.

کنگی، ع.، (۱۳۷۱)، "تحلیل ساختاری جنوب شرق دریای خزر (گستره رود نکا)"، رساله کارشناسی ارشد زمین ساخت، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد شمال تهران.

کوه‌پیما، ا.، حبیبی اربطانی، و.، صادقی سنگدهی، ع.، مزیدی، م.، (۱۳۸۶)، "بررسی عوامل موثر بر ایجاد لغزش و اثرات آن بر تولید رسوب حوزه‌های آبخیز استان گلستان"، چهارمین همایش ملی علوم و مهندسی آبخیزداری ایران (مدیریت حوزه‌های آبخیز)، کرج، دانشکده منابع طبیعی تهران.

گروه اکتشافات ژئوشیمیایی طرح پی جوئی، مجری طرح، کره‌ای، م.، (۱۳۸۱)، "گزارش اکتشافات ژئوشیمیایی سیستماتیک ناحیه‌ای رسوبات آبراهه‌ای در محدوده برگه ۱:۱۰۰۰۰۰ گرگان"، سازمان زمین‌شناسی و اکتشافات معدنی کشور.

لندی، ا.، شهریاری، م.، (۱۳۸۵)، "بررسی آلودگی خاک‌های حوزه آبخیز میانی سیاهرود در استان مازندران"، همایش خاک، محیط زیست و توسعه پایدار.

لیاقت، س.، اردبیلی، ا.، زراسوندی، ع.، (۱۳۸۰)، "پراکندگی و منشاء احتمالی فلزات سنگین در رسوبات دریاحه بختگان، استان فارس"، بیستمین گردهمایی علوم زمین.

مجللی، ح.، (۱۳۷۱)، "شیمی خاک"، مرکز نشر دانشگاهی.

محمد، م.، شیروانی ماهانی، س.، حق‌نیا، غ.، (۱۳۸۵)، "مقایسه جذب روی و کادمیم در تربچه و شاهی و بررسی اثرات متقابل آنها"، همایش خاک محیط زیست و توسعه.

مدبری، س.، مر، ف.، (۱۳۸۳)، "زمین شیمی زیست محیطی و نقش کانسار زره‌شوران در آلودگی منابع آب منطقه تکاب"، مجموعه مقالات هشتمین همایش انجمن زمین‌شناسی ایران، دانشگاه صنعتی شاهرود، ص. ۵۵۱-۵۶۱.

مر، ف.، شرفی، ع.، (۱۳۸۳)، ترجمه، "اصول ژئوشیمی"، انتشارات دانشگاه شیراز.

مر، ف.، مدبری، س.، (۱۳۸۴)، ترجمه، "کاربرد داده‌های زمین شیمیایی"، مرکز نشر دانشگاهی.

مسافری، م.، فهیمی نیا، م.، تقی پور، ح.، (۱۳۸۶)، "مدیریت زیست محیطی زائدات جامد صنایع سنگبری مطالعه موردی استان قم" مجله علوم و تکنولوژی محیط زیست، دوره نهم، شماره دوم.

مهندسین مشاور معدنکاو (۱۳۷۸)، "گزارش نهایی مرحله اول پی‌جویی و پتانسیل یابی مواد معدنی در شیست‌های گرگان"، اداره کل معادن و فلزات استان گلستان، وزارت معادن و فلزات.

مهندسین مشاور معدنکاو (۱۳۷۹)، "گزارش نهایی مرحله اول پی‌جویی و پتانسیل یابی مواد معدنی در شیست‌های گرگان (دره توکستان)"، اداره کل معادن و فلزات استان گلستان، وزارت معادن و فلزات.

نبوی، م.، (۱۳۵۵)، "دیباجه‌ای بر زمین‌شناسی ایران"، سازمان زمین‌شناسی و اکتشافات معدنی کشور.

نعیمی، ر.، (۱۳۸۹)، پایان نامه کارشناسی ارشد "ارزیابی غلظت عناصر سنگین و تعیین منشاء احتمالی آنها با توجه به جنس سازندهای زمین‌شناسی در رسوبات بستر رودخانه هراز (نوررود)"، دانشکده علوم زمین، دانشگاه صنعتی شاهرود.

نیلوفر، ا.، (۱۳۸۵)، "ارزیابی آلودگی منابع آب تکه‌های معدنی ۱ و ۲ و ۳ روستاهای پائین دست معدن پلی متال تکنار، بردسکن"، بیست و پنجمین گردهمایی علوم زمین سازمان زمین‌شناسی کشور.

ولایتی، س.، (۱۳۷۹)، "گزارش اولین گردهای قارچی ایران (از شیست‌های گرگان)"، چهارمین همایش انجمن زمین‌شناسی ایران، تبریز.

هودجی، م.، جلالیان، ا.، (۱۳۸۳)، "پراکنش نیکل، منگنز و کادمیم در خاک و محصول کشاورزی منطقه استقرار مجتمع فولاد مبارکه"، مجله علوم و فنون کشاورزی و منابع طبیعی، سال هشتم، شماره سوم، صفحات ۵۵-۶۶.

هوشمندزاده، ع.، حمدی، ب.، نبوی، م. ح.، (۱۳۶۷)، "سنگهای پرکامبرین - کامبرین پائین"، مجموعه مقالات سمینار بررسی دخیل و توان معدنی استان یزد (مقاله پایانی)، وزارت معادن فلزات - اداره کل معادن و فلزات استان یزد، ۹۷ صفحه.

یزدی، م.، بهزاد، ن.، (۱۳۸۵)، "عناصر سنگین در خاک فضاهای سبز اسلام شهر، جنوب تهران"، مجله علوم محیطی، سال چهارم، شماره دوم، ص. ۷۳-۸۳.

یوسفی، م.، مرتضوی، س.، منتظری، ع.، توکل نیا، ک.، (۱۳۸۵)، "کاربرد تجزیه و تحلیل-های چند متغیره در پردازش داده-های اکتشافات ژئوشیمیایی رسوبات رودخانه‌ای با نگرش ویژه به روش‌های آنالیز فاکتوری و خوشه‌ای"، دومین همایش منطقه‌ای مهندسی معدن، دانشگاه آزاد اسلامی واحد سواد کوه.

منابع لاتین

Acosta, J. A., Faz, A., Mrtinez, S. M., (2009), "Identification of heavy metal sources by multivariable analysis in a typical Mediterranean city (SE Spain)" Environ Monit Assess, DOI 10.1007/s10661-1194-0.

Abraham, G. M. S., Parker, R. J., (2008), "Assessment of heavy metal enrichment factors and the degree of contamination in marine sediments from Tamaki Estuary, Auckland, New Zealand", Environ Monit Assess, v. 136, pp. 227- 238.

Abraham, G. M. S., (2005), "Holocene sediments of Tamaki Estuary: Characterisation and impact of recent human activity on an urban estuary in Auckland, New Zealand", Ph.D. thesis, University of Auckland, Auckland, New Zealand, 361p.

Adamo, P., Arenzo, M., Imperato, M., Naimo, D., Nardi, G., Stanzione, D., (2005), "Distribution and partition of heavy metal in surface and sub-surface sediments of Naplescitiy Por", Chemosphere, v. 61, p. 800-809.

Adriano, D. C., (1986). "Trace elementa in the terrsterial environment". Springer – Verlag, NewYork.

Adriano, D. C., (2001), "Trace elements in terrestrial environments", 2nd ed. Springer, New york.

Ahdy, H., Khaled, A., (2009), "Heavy Metals Contamination in Sediments of the Western Part of Egyptian Mediterranean Sea", Australian Journal of Basic and Applied Sciences, 3(4), p. 3330-3336.

Alavi, M., (1996), "Tectonstratigraphic synthesis and structural style of the alborz mountain system in Northern Iran", Geodynamic, 21 (1), pp. 1-33.

Allen, H.E., Hansen, D.J.,(1996), Water Environ. Res., 68. (In: Bradli, H. B., (2005), "Heavy Metals in the Environment", Elsevier Ltd, Vol, 6).

Alloway, B.J., (1995), "Heavy metals in soils", 2nd ed., Blackie Acad, London.

Anderson, R. J., Davies, B. E., (1980), **“Dental caries prevalence and trace elements in soil with special reference to lead”**, Journal of geological society 137, 547-558. (In: “Bell, F. G., (1998), “Environmental Geology, Principles and Practice”, Blackwell Science Ltd, chapter, 15).

Anke, M., (2004b), **“Essential and toxic effects of macro, trace and ultra elements in the nutrition of animals”**, In: Merian E, Anke M, Ihnat M, Stoepppler M (eds) Elements and their compounds in the

Assereto, R., (1966), **“The Jurassic shemshak formations in central Elburz (Iran)”**, preliminary note: Rivista Italiana di paleontologia et stratigrafia, v. 72, pp. 1132-1182.

Assereto, R., (1963), **“The Paleozoic formations in central Elburz (Iran)”**, preliminary note: Rivista Italiana di paleontologia et stratigrafia, v. 69, pp. 503-543.

ATSDR (Agency for Toxic Substances and Disease Registry), (2002a), **“Draft toxicological profile for several trace elements”**, U.S. Dept Health Human Services, Agency for Toxic Substances and Disease

Baker, G. B., (1992), **“Mobility of Heavy Metals in Soils and Tailings at the Hanover and Bullfrog Tailings Sites, Silver City, New Mexico”** Thesis Submitted in Partial fulfillment of the Requirement for the Degree of Master of Science in Geochemistry, New Mexico Institute of Mining and Technology Socorro, New Mexico

Bartlett, R.J., Kimble, J.M., (1976), **“Behavior of chromium in soils”**, I. Trivalent forms, II. Hexavalent forms, J Environ Qual 5:379–386. (In: Kabata-Pendias A., Mukherjee, A. B., (2007), “Trace Elements from Soil to Human” Springer Berlin Heidelberg New York).

Bell, F. G., (1998), **“Environmental Geology, Principles and Practice”**, Blackwell Science Ltd, chapter, 15.

Berberian, M., Hushmandzadeh, A., Lotfi, M., “Deformational phases and related metamorphism in Gorgan area”, Geological survey of Iran, internal report, 16 p.

Beyalaa, V. K. K., Onanab, V. L., Prisoa, E. N. E., Parisot, J. C., Ekodeck, G. E., (2009), **“Behaviour of REE and mass balance calculations in a lateritic profile over chlorite schists in South Cameroon”**, Chemie der Erde, v. 69, pp. 61–73

Bhattacharya, P., Frisbie, S.H., Smith, E., Naidu, R., Jacks, G., Sarkar, B., (2002a) **“Arsenic in the environment”**: A global perspective. In: Sarkar B (ed) Handbook of heavy metals in the environment. Marcel Dekker, New York, pp 147–215. (In: Kabata-Pendias A., Mukherjee, A. B., (2007), “Trace Elements from Soil to Human” Springer Berlin Heidelberg New York).

Bhattacharya, P., Jacks, G., Ahmed, K.M., Khan, A.A., Routh, J., (2002b), **“Arsenic in groundwater of the Bengal Delta Plain aquifers in Bangladesh”**, Bull Environ Cont Toxicol, v. 69, pp. 538–545. (In: Kabata-Pendias A., Mukherjee, A. B., (2007), “Trace Elements from Soil to Human” Springer Berlin Heidelberg New York).

Bowen, H.J.M., (1979), **“Environmental Chemistry of the Elements”**, Academic Press, New York, 1979. (In: Bradli, H. B., (2005), “Heavy Metals in the Environment”, Elsevier Ltd, Vol, 6).

Bradli, H. B., (2005), **“Heavy Metals in the Environment”**, Elsevier Ltd, Vol, 6.

Brund, A., (2002), **“Concentration and mobility of lithogenic trace metals in soils: significance of anthropogenic lateral redistribution”**, Geoscience, v. 334, pp.581-582.

Cannon, H. L., (1976), **“Lead in the atmosphere, natural and artificially occurring lead, and the effects of lead on health”**. (In: “Bell, F. G., (1998), “Environmental Geology, Principles and Practice”, Blackwell Science Ltd, chapter, 15).

Carral, E., Villares, R., Puente, X., and Carballeira, A., (1995), **“Influence of Watershed lithology on heavy metal levels in estuarine sediments and organisms in Galicia (N-W Spain)”**. Marine pollution bulletin 30, 604-608.

Chen, C. W., Kao, C. M., Chen, C. F., Dong, C. D., (2007) **“Distribution and accumulation of heavy metals in the sediments of Kaohsiung Harbor, Taiwan”** Chemosphere, 66, p. 1431-1440.

Christensen, TH., Haug, PM., (1999), **“Solid phase cadmium and the reaction of aqueous cadmium with soil surfaces”**. In: McLaughlin MJ, Singh BR (eds) Cadmium in soils and plants. Kluwer Acad Publ, London, pp 65–96. (In: Kabata-Pendias A., Mukherjee, A. B., (2007), **“Trace Elements from Soil to Human”** Springer Berlin Heidelberg New York).

Combs, GF., (2005), **“Geological impacts on nutrition”** In: Selinus O, Alloway B, Centeno JA, Finkelman RB, Fuge R, Lindh U, Smedley P (eds) Essentials of Medical Geology, Impacts of the Natural Environment on Public Health. Elsevier Acad. Press, pp 162–177. (In: Kabata-Pendias A., Mukherjee, A. B., (2007), **“Trace Elements from Soil to Human”** Springer Berlin Heidelberg New York).

Dähn, R., Schneidegger, AM., Manceau, A., Bayens, B., Bradbury, MH., (2003), **“Uptake mechanisms of Ni(II) on montmorillonite as determined by X-ray absorption spectroscopy”**. Goldschmidt, Copenhagen, A164 p. (In: Kabata-Pendias A., Mukherjee, A. B., (2007), **“Trace Elements from Soil to Human”** Springer Berlin Heidelberg New York).

Delaloy, M., Jenny, J., Stampfli, G., (1981), **“K-Ar dating in eastern of elburz (Iran)”**, Tectonophysics 79, T27-T36.

Diez, M., Simon, M., Martin, F., Dorronsoro, C., Garcia, I., Van Gestel, C.A.M., (2009), **“Ambient trace element background concentrations in soils and their use in risk assessment”**, Science of the Total Environment, v. 407, pp. 4622-4632.

Doelsch, E., Macary, H. S., Van de Kerchove, V., (2006), **“Sources of very high heavy metal content in soils of volcanic island (La Reunion)”**, Journal of Geochemical Exploration, v. 88, p. 194– 197.

Doner, H.E., (1978), **“Chloride as a factor in mobilities of Ni(II), Cu(II), and Cd(II) in soil”**, Soil Sci. Soc. Am. J. 42, 882–885.

Dragovic S., Mihailovic N., Gajic B., (2008), **“Heavy metals in soils: distribution relationship with soil characteristics and radionuclides and multivariate assessment of contamination sources”**, Chemosphere, v. 72, p. 491-495.

Dudas, MJ., (1987), **“Accumulation of native arsenic in acid sulphate soils in Alberta”**, Can J Soil Sci 67:317–331. (In: Kabata-Pendias A., Mukherjee, A. B., (2007), **“Trace Elements from Soil to Human”** Springer Berlin Heidelberg New York).

Duruibe, J. O., Ogwuegbu, M. O. C., and Ekwurugwu, J. N., (2004), **“Lenntech Water Treatment and Air Purification”**, Water Treatment, Published by Lenntech, Rotterdamseweg, Netherlands (www.excelwater.com/thp/filters/Water-Purification.htm).

Elkhatib, E.A., Elshebiny, G.M., Balba, A.M., (1991), Environ. Pollut., 69. (In: Bradli, H. B., (2005), **“Heavy Metals in the Environment”**, Elsevier Ltd, Vol, 6).

Fageria, NK., Baligar, VC., Clark, RB., (2002), **“Micronutrients in crop production”**. Adv Agron v. 77, pp. 185–268. (In: He L. Z., Yanga, X, E., Stoffella, P. J., (2005), **“Trace elements in agroecosystems and impacts on the environment”**, Journal of Trace Elements in Medicine and Biology 19, pp. 125–140).

Ferner DJ (2001), **“Toxicity, heavy metals”**. eMed. J. 2(5). (In: Bradli, H. B., (2005), **“Heavy Metals in the Environment”**, Elsevier Ltd, Vol, 6).

Galan, E., Fernandez-Caliani J.C., Gonzalez I., Aparicio P., Romero, A., (2008), **“Influence of geological setting on geochemical baselines of trace elements in soils”**. Application to soil of South-West Spain, Journal of Geochemical Exploration, v. 98, p. 89-106.

Gansser A., (1951a), **“Geological reconnaissance in Gorgan and surrounding area”**, National Iran Oil Company, Unpublished internal geological report no. 10, 37p.

Gansser A., (1951a), **“Geological summary reports on the area No.3 (Caspian sea)”**, National Iran Oil Company, Unpublished internal geological report no. 29, 26p.

Garrett. R., (1996), **“Natural sources of cadmium”**. In: OECD Proceedings – Sources of cadmium in the

Ghavidel – Syooki, M., (2008), **“Palynostratigraphy and Palaeogeography of the Upper Ordovician Gorgan Schists (Southeastern Caspian Sea), Eastern Alborz Mountain Ranges, Northern Iran”**, *Comunicações Geológicas*, 2008, t. 95, pp. 123-155.

Goorzadi, M., Vahabzadeh, Gh., Ghanbarpour, M. R., and Karbassi, A. R., (2009), **“Assessment of heavy metal pollution in Tilehbon river sediment, Iran”**, *Journal of applied sciences*, 9(6), pp. 1190-1193.

Hakanson, L., (1980), **“An ecological risk index for aquatic pollution control a sedimentological approaches”**, *Water Research*, 14: 975–1001.

He L. Z., Yanga, X. E., Stoffella, P. J., (2005), **“Trace elements in agroecosystems and impacts on the environment”**, *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology* 19, pp. 125–140.

He ZL, Alva AK, Calvert DV, Banks DJ., (2000), **“Effects of leaching solution properties and volume on transport of metals and cations from a Riviera fine sand”**. *J Environ Sci Health;A35*, pp. 981–98. (In: He L. Z., Yanga, X. E., Stoffella, P. J., (2005), **“Trace elements in agroecosystems and impacts on the environment”**, *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology* 19, pp. 125–140).

He, ZL., Zhou, QX., Xie, ZM., (1988), **“Chemical equilibrium of beneficial and pollution elements in soil”**. Beijing: Chinese Environ Sci Press. (In: He L. Z., Yanga, X. E., Stoffella, P. J., (2005), **“Trace elements in agroecosystems and impacts on the environment”**, *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology* 19, pp. 125–140).

Hem, J. D., (1985), **“Study and interpretation of the chemical characteristics of natural water”**. (In: “Bell, F. G., (1998), **“Environmental Geology, Principles and Practice”**, Blackwell Science Ltd, chapter, 15).

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

Herrero, T. C., Martin, LFL., (1993), **“Evaluation of cadmium levels in fertilized soils”**, *Bull Environ Contam Toxicol*, v. 50, pp. 61–68. (In: Kabata-Pendias A., Mukherjee, A. B., (2007), **“Trace Elements from Soil to Human”** Springer Berlin Heidelberg New York).

Hubber, H., (1957), **“Geological reports on south Gorgan mountain front between Nika and Shah-Pasand”**, National Iran Oil Company, Unpublished internal geological report no. 164, 39p.

Islam, M. R., Peuraniemi, V., Aari, R., Rojstaczer, S., (2002), **“Geochemistry and mineralogy of saprolite in Finnish Lapland”**, *Applied Geochemistry*, v. 17, pp. 885–902.

Jarup, I., (1992), **“Dose-response relations for Occupational exposure to arsenic and cadmium”** national institute for occupational health, Stockholm. (In: “Bell, F. G., (1998), **“Environmental Geology, Principles and Practice”**, Blackwell Science Ltd, chapter, 15).

Jarup, I., (2003), **“Hazards of heavy metal contamination”**, *British Medical Bulletin*, Vol. 68 167–182

Jenne, E.A., Chem., A., (1968). (In: Bradli, H. B., (2005), **“Heavy Metals in the Environment”**, Elsevier Ltd, Vol, 6).

Jenny, J., (1977), **“Precambrian and paleozoic in the Elburz oriental near Aliabad and Shahrood”**, *Iran du nord-est, Eclogae geologicae helvetiae*, 70(3), pp. 761-770.

Jones, L.H.P., (1956), Science, 123. (In: Bradli, H. B., (2005), **“Heavy Metals in the Environment”**, Elsevier Ltd, Vol, 6).

Jordan, C., Zhang, C., Higgins, A., (2007), **“Using GIS and statistics to study influences of geology on probability features of surface soil geochemistry in Northern Ireland”** Journal of Geochemical Exploration, v. 93, pp. 135–152.

Jrgensen. SE., (2000), **“Principles of pollution abatement. Pollution abatement for the 21st century”**, Elsevier, Amsterdam. (In: Kabata-Pendias A., Mukherjee, A. B., (2007), **“Trace Elements from Soil to Human”** Springer Berlin Heidelberg New York).

Krauskopf, K. B., (1979), **“Introduction to Geochemistry”**, McGraw-Hill, New York. (In: Bradli, H. B., (2005), **“Heavy Metals in the Environment”**, Elsevier Ltd, Vol, 6).

Kabata-Pendias A., Pendias, H., (1999), **“Biogeochemistry of trace elements”**, 2nd ed., Wyd Nauk PWN, Warszawa (in Polish). (In: Kabata-Pendias A., Mukherjee, A. B., (2007), **“Trace Elements from Soil to Human”** Springer Berlin Heidelberg New York).

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

Kabata-Pendias, A., Pendias, H., (1999), **“Biogeochemistry of trace elements”**, 2nd ed., Wyd Nauk PWN, Warszawa (in Polish). (In: Kabata-Pendias A., Mukherjee, A. B., (2007), **“Trace Elements from Soil to Human”** Springer Berlin Heidelberg New York).

Kabata-Pendias, A., Pendias, H., (2001), **“Trace elements in soils and plants”**, 3rd ed., CRC Press, Boca Raton, FL compounds in the environment. 2nd ed., Wiley-VCH Verlag, Weinheim, 2, p 709–729. (In: Kabata-Pendias A., Mukherjee, A. B., (2007), **“Trace Elements from Soil to Human”** Springer Berlin Heidelberg New York).

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

Kelepertsis, A. and Alexakis D. and Kita, I., (2001), **“The Environmental geochemistry of soils and waters of Susaki area, Korinthos, Greece”**, Environmental Geochemistry and Health 23, pp 117-135.

Kelly Indices (former Creater London Council), (1980), **“Site investigation and materials problems”**, Proc. Conference on Reclamation of Contaminated Land, Eastbourne, UK, October 1979 (Society of the Chemical Industry, London 1980).

Leckie, J. O., Parks, G. A., (1978), **“Geochemistry and environmental impact”**. (In: “Bell, F. G., (1998), **“Environmental Geology, Principles and Practice”**, Blackwell Science Ltd, chapter, 15).

Li, Y-H., (2000), **“A compendium of geochemistry”**, From solar nebula to the human brain, Princeton Univ Press, Princeton, Oxford. (In: Kabata-Pendias A., Mukherjee, A. B., (2007), **“Trace Elements from Soil to Human”** Springer Berlin Heidelberg New York).

Lindsay, W.L., (1979), Chemical Equilibria in Soils, Wiley and Sons, New York. (In: Bradli, H. B., (2005), **“Heavy Metals in the Environment”**, Elsevier Ltd, Vol, 6).

Lipman, C.B., MacKinney, G., (1931), Plant Physiol., 6 (1931) 593. (In: Bradli, H. B., (2005), **“Heavy Metals in the Environment”**, Elsevier Ltd, Vol, 6).

Liu, A., Gonzalez, R.D., Colloid, J., (1999), Interface Sci., 218. (In: Bradli, H. B., (2005), **“Heavy Metals in the Environment”**, Elsevier Ltd, Vol, 6).

Llorens, JF., Fernández, JL., Querol, X., (2000), **“The fate of trace elements in a large coal-fired power plant”**, Environ Geology 40, pp. 409–416. (In: Kabata-Pendias A., Mukherjee, A. B., (2007), **“Trace Elements from Soil to Human”** Springer Berlin Heidelberg New York).

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

Lopez, L., Gierlowski-Kordesch, E., (2010), **“Geochemical Mobility and Bioavailability of Heavy Metals in a Lake Affected by Acid Mine Drainage: Lake Hope Vinton County, Ohio”**, water air soil pollut, DOI 10.1007/s11270-0364-6

Lottermoser, B., (2002), **“Exposure assessment of naturally metal enriched topsoils, port macquarie, Australia”**, Environmental Geochemistry and Health, v. 24, p. 183–190.

Lovering, T. C., (1976), **“Summary”**, (In: “Bell, F. G., (1998), **“Environmental Geology, Principles and Practice”**, Blackwell Science Ltd, chapter, 15).

Lund, U., Fobian, A., (1991), **“Pollution of two soils by arsenic, chromium and copper”**, Denmark. Geoderma, v. 49, pp.83–103. (In: Kabata-Pendias A., Mukherjee, A. B., (2007), **“Trace Elements from Soil to Human”** Springer Berlin Heidelberg New York).

Lutz, P. M., Jayachandran, C., Gale, N. L., et al, (1994), **“Immunity in children with exposure to environmental lead: 1. Effects on cell numbers and cell-mediated immunity”**. (In: “Bell, F. G., (1998), **“Environmental Geology, Principles and Practice”**, Blackwell Science Ltd, chapter, 15).

Hickey M. G., and Kittrick, J.A., Environ. Qual., 13 (1984), 372. (In: Bradli, H. B., (2005), **“Heavy Metals in the Environment”**, Elsevier Ltd, Vol, 6).

Martin MH, Coughtrey PJ., (1982), **“Biological monitoring of heavy metal pollution – land and air”**, Maxwell Macmillan Canada Inc., Applied Science Publishers, London, New York. (In “Mirsal, I. A., (2008), **“Soil Pollution: Origin, Monitoring & Remediation”** Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2nd Edition).

McBride, M. B., (1982), **“Mobility and extractability of Cd, Cu, Ni, and Zn in organic and mineral soil columns”**, Soil Science, 134, p. 198-205., In “Baker, G. B., 1992”.

McKenzie, D.J., Aust. J., (1980), Soil Res., 18. (In: Bradli, H. B., (2005), **“Heavy Metals in the Environment”**, Elsevier Ltd, Vol, 6).

McLaren, R.G., Crawford, D.V., (1973), Soil Sci., 24. (In: Bradli, H. B., (2005), **“Heavy Metals in the Environment”**, Elsevier Ltd, Vol, 6).

Mertz, W. (1987), **“Trace elements in human and animal nutrition”**, Academic Press, Orlando. (In: “Bell, F. G., (1998), **“Environmental Geology, Principles and Practice”**, Blackwell Science Ltd, chapter, 15).

Mills, C. F., (1996), **“Geochemistry and trace element related diseases”**. (In: “Bell, F. G., (1998), **“Environmental Geology, Principles and Practice”**, Blackwell Science Ltd, chapter, 15).

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

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

Mitchell, R.L., (1974), **“Trace element problems in Scottish soils”**. Neth. J. Agri. Sci. 22, 295–304.

Möller, A., Müller, H. W., Abdullah, A., Abdelgawad, G., & Utermann, J. (2005), **“Urban soil pollution in Damascus, Syria: Concentrations and patterns of heavy metals in the soils of the Damascus Ghouta”**, Geoderma, v. 124, pp. 63–71.

Morrell, BC., Lepp, NW., Phipps, DA., (1986), **“Vanadium uptake by higher plants: some recent developments”**, Environ Geochem Health 8:14–18. (In: Kabata-Pendias A., Mukherjee, A. B., (2007), **“Trace Elements from Soil to Human”** Springer Berlin Heidelberg New York).

Morton, W. E., Dunette, D. A., (1994), **“Health effects of environmental arsenic”**. (In: “Bell, F. G., (1998), **“Environmental Geology, Principles and Practice”**, Blackwell Science Ltd, chapter, 15).

Mortvedt, J.J., Giordano, P.M., Lindsay, W.L., (1972), **“Micronutrients in Agriculture”**, Soil Sci. Soc. Am., Madison, WI. (In: Bradli, H. B., (2005), **“Heavy Metals in the Environment”**, Elsevier Ltd, Vol, 6).

Mortvedt, JJ., Beaton, JD., (1995), **“Heavy metal and radionuclide contaminants in phosphate fertilizers”**, In: Tiessen H, editor. Phosphorus in the global environment: transfer, cycles and management. New York: Wiley; 1995. p. 93–106. (In: He L. Z., Yanga, X, E., Stoffella, P. J., (2005), **“Trace elements in agroecosystems and impacts on the environment”**, Journal of Trace Elements in Medicine and Biology 19, pp. 125–140).

Müller, G. (1969), **“Index of geoaccumulation in the sediments of the Rhine River”**. Geojournal, v. 2, pp. 108–118.

Munno De. G., Geday, MA., Medaglia, M., Anastassopoulou, J., Theophanides, T., (1996), **“Manganese and cobalt cytosine (Cyt) and 1-methycytosine (1-Mecyt) complexes”**, In: Collery, Ph., Corbella, J., Dominnngo, JL., tienne, J-C., Llobet, JM., (eds) Metal ions in biology and medicine 4, Libbey Eurotext, Paris, pp 3–5. (In: Kabata-Pendias A., Mukherjee, A. B., (2007), **“Trace Elements from Soil to Human”** Springer Berlin Heidelberg New York).

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

Nasseem, MG., Abdalla, YH., (2003), **“Cobalt status in the North Western Coast Soils of Egypt in relation to cobalt content of barley for ruminants”**, 6th Intern Symp Environ Biogeochem, Edynburgh. (In: Kabata-Pendias A., Mukherjee, A. B., (2007), **“Trace Elements from Soil to Human”** Springer Berlin Heidelberg New York).

Nordstrom. DK., (2000), **“An overview of arsenic mass-poisoning in Bangladesh, and West Bengal, India”**, In: Young C (ed) Minor elements 2000: Arsenic, Antimony, Selenium, Tellurium and Bismuth. Soc Mining Metallurgy and Exploration, pp 21–30

North, D. W., (1992), **“Risk assessment for ingested inorganic arsenic: a review and stsuts report”**. (In: “Bell, F. G., (1998), **“Environmental Geology, Principles and Practice”**, Blackwell Science Ltd, chapter, 15).

Norvell, WA., (1991), **“Reactions of metal chelates in soils and nutrient solutions”**. (In: “Zhenli L. Hea,b,_, Xiaoe E. Yanga, Peter J. Stoffella, 2005, **“Trace elements in agroecosystems and impacts on the environment”**, Journal of Trace Elements in Medicine and Biology 19, pp. 125–140).

Patterson, G. C. (1965), **“Contaminated and natural lead environments of man”**, Archives of environmental health 11, 344-360. (In: “Bell, F. G., (1998), **“Environmental Geology, Principles and Practice”**, Blackwell Science Ltd, chapter, 15).

Pettyjohn, W. A., (1972), **“No thing is without poison”**. (In: “Bell, F. G., (1998), **“Environmental Geology, Principles and Practice”**, Blackwell Science Ltd, chapter, 15).

Piispanen, R., Lähdesmäki P., (1983), **“Effects of vanadium on some water plants”**. Geol Fören Stockholm Förh, 105:23–27. (In: Kabata-Pendias A., Mukherjee, A. B., (2007), **“Trace Elements from Soil to Human”** Springer Berlin Heidelberg New York).

Pinheiro, J.P., Mota, A.M., Benedetti, M.F., (1999), Environ. Sci. Technol., 33. . In “Bradli, H. B., (2005), **“Heavy Metals in the Environment”**, Elsevier Ltd, Vol, 6”.

Plumlee, GS, Ziegler, TL., (2003), “**The medical geochemistry of dusts, soils, and other earth materials**”, Treatise on geochemistry, v. 9, pp.263–310. (In: Kabata-Pendias A., Mukherjee, A. B., (2007), “Trace Elements from Soil to Human” Springer Berlin Heidelberg New York).

Plumlee, GS., Ziegler, TL., (2003), “**The medical geochemistry of dusts, soils, and other earth materials**”, Treatise on geochemistry, v. 9, pp. 263–310. (In: Kabata-Pendias A., Mukherjee, A. B., (2007), “Trace Elements from Soil to Human” Springer Berlin Heidelberg New York).

Qishlaqi, A., Moore, F., Forghani, G., (2009), “**Characterization of metal pollution in soils under two landuse patterns in the Angouran region, NW Iran; a study based on multivariate data analysis**”, Journal of Hazardous Materials 172, 374–384.

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

Reisenauer, H.M. Tabikh, A., Stout, P.R., (1962), Soil Sci. Soc. Am. Proa, 26. (In: Bradli, H. B., (2005), “**Heavy Metals in the Environment**”, Elsevier Ltd, Vol, 6).

Rey, R, D., Fierros, F, D., Barral, M. T., (2009), “**Normalization strategies for river bed sediments: A graphical approach**”, Micro chemical jornal, v. 91, p. 253-263.

Robardrs, K., Worsfold, P., (1991), “**Cadmium toxicology and analysis**”: a review . Analyst 16,549-568. (In: “Bell, F. G., (1998), “Environmental Geology, Principles and Practice”, Blackwell Science Ltd, chapter, 15).

Salehi- Rad, M. R., (1979), “**Etude Geologique de la region de Gorgan (Alborz oriental, Iran)**”, PhD. Thesis, Universite de Paris – sud, 162p.

Salifoglou, A., (2003), “**Vanadium ions in pursuit of insulin mimetic action in humans**”. 4th Intern Symp Trace Elements in Human: New Persp. Enthypossis, Athens 1, pp 538–542. (In: Kabata-Pendias A., Mukherjee, A. B., (2007), “Trace Elements from Soil to Human” Springer Berlin Heidelberg New York).

Satyanarayana, D., Panigrahy, P. K., Sahu, S. D., (1994), “**Metal pollution in Harborand coastal sediments of visakhpatnam, est of India**”, Indian journal of marine science, v. 23, pp. 52-54.

Schümann, K., Elsenhans, B., (2004), “**Iron. In: Merian E, Anke M, Ihnat M, Stoeppler M (eds) Elements and their compounds in the environment**” 2nd ed., Wiley-VCH Verlag, Weinheim, pp. 811–824. (In: Kabata-Pendias A., Mukherjee, A. B., (2007), “Trace Elements from Soil to Human” Springer Berlin Heidelberg New York).

Scibior, A., (2003), “**Total antioxidant status in plasma of rats in vanadium-chromium interaction**”. 4th Intern Symp Trace Elements in Human: New Persp, Enthypossis, Athens 2, pp 1120–1115. (In: Kabata-Pendias A., Mukherjee, A. B., (2007), “Trace Elements from Soil to Human” Springer Berlin Heidelberg New York).

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

Smedley P.L., Kinniburgh, D.G., (2002), “**A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters**”, Applied Geochemistry,v. 17, p. 517–568.

Smedley, P. L., Edmunds, W. M., Plelgia-Ba, K., (1996), “**Mobility of arsenic in groundwater in Obuasi gold mining area of Ghana: som indicatons for human health**”. (In: “Bell, F. G., (1998), “Environmental Geology, Principles and Practice”, Blackwell Science Ltd, chapter, 15).

Sracek. A., Bhattacharya. P., Jacks. G., Gustafsson. J. P., (2001), “**Mobility of arsenic and geochemical modellingin groundwater environment**”. In: Jacks G, Bhattacharya P, Khan AA (eds) Groundwater arseniccontamination in the Bengal Delta Plain of Bangladesh. KTH-Dhaka Seminar, University of

Dhaka, Bangladesh, KTH Special Publ, TRITA-AMI Report 3084, pp 9–20. (In: Kabata-Pendias A., Mukherjee, A. B., (2007), “Trace Elements from Soil to Human” Springer Berlin Heidelberg New York).

Stahl, A. F., (1911), “**Handbuk der regionalen geologie – Persian**”. V. Band 8, Hildelberg,

Stoecker, B., (2004), “**Chromium**” In: Merian E, Anke M, Ihnat M, Stoeppler M (eds) **Elements and their compounds in the environment**. 2nd ed., Wiley-VCH Verlag, Weinheim, 2, pp 709–729. (In: Kabata-Pendias A., Mukherjee, A. B., (2007), “Trace Elements from Soil to Human” Springer Berlin Heidelberg New York).

Stockline, J., (1955), “**Strtigreaphical studies in the East- Mazandaran and Elburze between Nika and Damghan**”, National Iran Oil Company, Unpublished interal geological report no. 141, 36p.

Stockline, J., (1968), “**Structural history and tectonics of Iran a review**”, A. A. P. G. Bull, pp. 1229-1258.

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

Tani Y, Miyata N, Ohashi M, Iwahori K, Soma M, Seyma H (2003), “**Interaction of Co(II), Zn(II) and As(III/V) with manganese oxides formed by Mn-oxidizing fugus**”, 16th Itern Symp Environ Biogeochem, Oirase, 113 p.

Taylor, G., Eggleton, R.A., (2001), “**Regolith Geology and Geomorphology**”, John Wiley & Sons, NY, Brisbane, pp. 375

Taylor, MD., Percival. HJ., (2001), “**Cadmium in soil solutions from a transect of soils away from a fertilizer bin**”, Environ Pollut, v. 113, pp.35–40. (In: Kabata-Pendias A., Mukherjee, A. B., (2007), “Trace Elements from Soil to Human” Springer Berlin Heidelberg New York).

Tebbutt, T. H. Y., (1983), “**Relationship between natural water quality and health**”, UNESCO, Paris. (In: “Bell, F. G., (1998), “Environmental Geology, Principles and Practice”, Blackwell Science Ltd, chapter, 15).

Tessier A, Cambell PGC, Bisson M (1979), “**Sequential extraction procedure for the speciation of particulate metals**”, Anal Chem, v. 51, pp.844–851.

Thompson, L S. and Hotchkiss, H., (1937), “**Preliminary reporte on the geological reconnaissance of NE Iran**”, National Iran Oil Company, Unpublished interal geological report no. 141, 38p

Thornton and Plant, J. A., (1980), “**Regional geochemical health and mapping in the United Kingdom**”, Journal of the Geological Society 137, 527-586. (In: “Bell, F. G., (1998), “Environmental Geology, Principles and Practice”, Blackwell Science Ltd, chapter, 15).

Thornton, I., (1983), Applied Environmental Geochemistry. Academic Press, London. . (In: “Bell, F. G., (1998), “**Environmental Geology, Principles and Practice**”, Blackwell Science Ltd, chapter, 15).

Thornton, I., (1996), “**Source and phathways of arsenic in the geochemical environment: health impliacation**”. (In: “Bell, F. G., (1998), “Environmental Geology, Principles and Practice”, Blackwell Science Ltd, chapter, 15).

Tijani, M. N., Okunlola, O. A., Abimbola, A. F., (2006), “**Lithogenic concentrations of trace metals in soils and saprolites over crystalline basement rocks: A case study from SW Nigeria**”, Journal of African Earth Sciences, v. 46, pp. 427–438.

Tietze, E., (1877), “**Ein Ausflug nach dem Siahkuh (schwarzer Berg) in persian**”, mitt geogr, Ges. Wien, (N.F.), v, 18, pp, 257-267.

Tourtelot, H. A., (1971), “**Chemical composition of rock types as factor in our environment**”, In Environmental Geochemistry in Health and Disease. (H. L. Cannon and H. C. Hoppe, eds), v. 123, pp. 13-29. Geol. Soc. Am., Boulder, CO.

Tseng, W. P., (1977), “**Effects of dose response relationships on skin cancer and Blackfoot disease with arsenic**”, Environmental Health Perspective 19, 109-119. (In: “Bell, F. G., (1998), “Environmental Geology, Principles and Practice”, Blackwell Science Ltd, chapter, 15).

Upadhyay, A, K., Gupta, K, K., Sircar, J, K., Deb, M, K., Mundhara, G, L., (2006), “**Heavy metals in freshly deposited sediments of the river Subernarekha, India: an example of lithogenic and anthropogenic effects**”, Environ Geol, v. 50, pp. 397-403.

Welch, A. H., Lico, M. S., Hughes, J. L., (1988), “**Arsenic in groundwater of western US. Ground Water**”, 26, 333-347. (In: “Bell, F. G., (1998), “Environmental Geology, Principles and Practice”, Blackwell Science Ltd, chapter, 15).

WHO, (1993), “**Guidelines for drinking water Quality**”, (In: “Bell, F. G., (1998), “Environmental Geology, Principles and Practice”, Blackwell Science Ltd, chapter, 15).

Yardley, B. W.D., Mackenzie, W., Guilford, C., (1990), “**Atlas of metamorphic rocks and their textures**”, longman scientific and technical.

Yongming, H. T., Peixuan, D., Junji, C., & Posmentier, E.S. (2006), “**Multivariate analysis of heavy metal contamination in urban dusts of Xi'an, Central China**”, Science of the Total Environment, v. 355, pp. 176–186.

Zanchi, A., Zanchetta, S., Berra, F., Mattei, M., Garzanti, E., Molyneux, S., Nawab, A. & Sabouri, J. (2009), The Eo-Cimmerian (Late? Triassic) Orogeny in North Iran, In Book of “**South Caspian to Central Iran Basins**”, Edited by M. F. Brunet, M. Wilmsen and J. W. Granath, Published by The Geological Society London, pp. 31-57.

Zauyah, S., (1988), “**Properties of soils Derived from metamorphic rocks in peninsular Malaysia, Pertanika**”, 11(3), pp. 375-384.

Zhang, MK., He, ZL., Calvert, DV., Stoffella, PJ., Yang, XE., (2003), “**Surface runoff losses of copper and zinc in sandy soils**”. J Environ Qual (2003), 32:909–15. (In: He L. Z., Yanga, X. E., Stoffella, P., J., (2005), “Trace elements in agroecosystems and impacts on the environment”, Journal of Trace Elements in Medicine and Biology 19, pp. 125–140).

Zhang, X. P., Deng, W., Yang, X.M., (2002), “**The background concentrations of 13 soil trace elements and their relationship to parent materials and vegetation in Xizang (Tibet), China**”, J. Asian Earth Sci, v. 21, pp.167–174.

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

Zonn, SV., (1982), “**Iron in soils**”, Publ House, Nauka, Moscow (in Russian). (In: Kabata-Pendias A., Mukherjee, A. B., (2007), “Trace Elements from Soil to Human” Springer Berlin Heidelberg New York).

Abstract

According to various studies, the Gorgan metamorphic complex that known as Gorgan schists, have not same lithology at its extension, and composed of various rocks that has been metamorphed up to green schist facies. These complex rocks contain some trace elements especially heavy metals, due to the basic igneous nature of important parts of it. In addition, another part of the parent rocks, consists of fine grain materials (especially shale) which have high ability to absorb heavy metals. Also, according to the suitable climate and structural conditions, this complex have a high potential to weathering and the soil cover suspected to natural heavy metal pollutants. In this study, to assessment the effect of Gorgan metamorphic complex as an important natural resource, to release the heavy metals, the concentrations of these elements in the in situ soil of southern Kordkoy and Gorgan were measured. For this, the chemical parameters of pH, EC, CEC, and heavy metals concentrations in 35 samples of soils and rocks were determined. Also the lithology of some rock samples in thin sections was studied. For explanation of the changes in concentrations of As, Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Mo, Pb, V and Fe, different standards and geochemical factors such as enriched factor, geo accumulation index, contamination factors and degree of contamination were used. To evaluation the correlation and paragenesis relationships, some statistical methods including Pearson correlation methods, cluster analysis and principal component analysis were done. The results shown that in the rocks samples As, Fe, V, Ni, Co, pb and Cu (with the mean equal of 2.22, 140093.33, 145.56, 115.83, 33.30, 20.77 and 80.90 in ppm, respectively) have a higher values than their mean crust. Also, in the soil samples Fe, V, Ni, Co and Cu, (with mean equal to 80502.86, 165.09, 56.56, 25.06 and 32.62 in ppm, respectively) have a higher values than those of the global average soils. Based on calculated Enrichment factor, Mo hasn't Enrichment, As and Fe have a medium, and the other elements shows a little Enrichment. Iron, in the study area with the highest rate of geo accumulation (0.14), is uncontaminated to slightly contaminate. Iron, cobalt and vanadium have a moderate contamination factor. Finally, the study area with a modified contamination degree less than 1.5 is classified among the areas without contamination or very little contamination. Based on statistical analysis and analysis of heavy metals soils covered the schist rocks (especially Tuskestan Valley) are the lowest and the soils over the basic igneous rocks (such as Naharkhoran Valley) have higher values of heavy metals (Fe, Cr, Ni, V). In briefly, the results of this study show the effect of natural geogenic origin and the role of chemical composition of Gorgan metamorphic complex to releasing the heavy metal in the soils.

Keywords: Gorgan schists, natural pollution, heavy metals, soil



Shahrood University of Technology

Faculty of Earth Sciences

**Investigation on natural pollution of heavy metals in
soils produced from Gorgan Schists**

by

Mojtaba Geravand

Supervisor:

Dr. N. Hafezi moghaddas

Dr. H. Ghasemi

Advisor:

Dr. B. Dahrzma

February 2011