

بررسی میزان آلودگی فلزات سنگین کروم، کبالت، نیکل و منگنز و پهنه‌بندی آن‌ها در آبخوان‌های شمال و شمال غرب خوی (زورآباد) توسط نرم‌افزار GIS

فریبرز خدادادی^۱، عبدالناصر فضل‌نیا^{۲*} و حسین پیرخرای^۳

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد زمین‌شناسی زیست محیطی

۲- عضو هیئت علمی گروه زمین‌شناسی دانشگاه ارومیه

۳- عضو هیئت علمی گروه زمین‌شناسی دانشگاه ارومیه

*a.fazlnia@urmia.ac.ir

دریافت: ۹۱/۱۰/۲ پذیرش: ۹۱/۱۱/۳۰

چکیده

در این پژوهش، از ۴۲ منبع آبی مختلف، از آب‌های زیرزمینی شمال و شمال غرب خوی (زورآباد)، شامل چشمه، قنات، چاه‌های کشاورزی و چاه‌های مشاهده‌ای، نمونه‌برداری انجام گرفت. نمونه‌ها در محل نمونه‌برداری توسط اسید نیتریک تثبیت شدند. پس از تجزیه شیمیایی نمونه‌ها، نمودارها و نقشه‌های هم‌آلایش ترسیم و با شاخص استانداردهای WHO (World Health Organization) و EPA (Environmental Protection Agency) و استاندارد ملی مقایسه شدند. تنها نمونه برداشت شده از گردنه روستای گردیک دارای مقدار کروم، بالاتر از استانداردهای موجود بود. همچنین نمونه برداشت شده از روستای گلوئس دارای مقدار منگنز بالاتر از استاندارد WHO می‌باشد. دیگر نمونه‌های برداشت شده، هیچ‌گونه مقادیر غیرمجازی از فلزات سنگین را در آب‌های زیرزمینی منطقه نشان ندادند. در نمونه‌های خاک برداشت شده از منطقه زورآباد همه فلزات مورد نظر دارای مقادیری بالاتر از استانداردهای موجود در خاک بودند. با اندازه‌گیری pH نمونه‌های گل‌اشباع خاک (مقادیری بین ۶/۸ تا ۷/۶) و اندازه‌گیری بافت خاک با روش هیدرومتری و همچنین پراش اشعه ایکس (XRD) انجام شده روی نمونه‌های خاک، مشخص شد که تغییرات pH، باعث تحرک بسیار ناچیز تا بی‌حرکتی فلزات سنگین در خاک شده است. همچنین ذرات رس و اکسیدهای آهن و منگنز موجود در خاک، فلزات را جذب سطحی کرده، از تحرک آن‌ها در محیط می‌کاهد. انطباق نقشه تراز آب زیرزمینی و جهت جریان آب با نقشه زمین‌شناسی، نشان می‌دهد که منبع تغذیه آب زیرزمینی، سازندهای بخش غربی منطقه (شامل جریان‌های بازالتی و پیلولاوا و سنگ‌های آهک پلاژیک و آهک اوربیتولین دار) می‌باشند. این سازندها نسبت به توده‌های اولترامافیک شرقی دشت زورآباد و رودخانه آق‌چای، مقادیر کمتری از فلزات سنگین را دارا می‌باشند. همچنین بر اساس نقشه قابلیت کاربری اراضی و رده‌بندی خاک، نمونه‌های خاکی منطقه در تقسیم‌بندی فائو، بیش‌تر در رده Calcaric Regosols و Calcic Cambisols قرار می‌گیرند. سازندهای آهکی موجود در منطقه می‌تواند بیانگر تشکیل این نوع از خاک‌ها باشد. چنین سنگ‌هایی با قلیایی کردن محیط آبی و خاک، می‌توانند باعث رسوب‌گذاری فلزات سنگین شوند.

واژه‌های کلیدی: فلزات سنگین، مجموعه افیولیتی، GIS، آلودگی آب، آلودگی خاک

مقدمه

کروم و منگنز در آب، حتی به مقدار بسیار جزئی باعث مسمومیت حاد برای انسان و اختلال در سیستم آبی می‌گردد [۲۳]. آلودگی فلزات سنگین در آب و خاک می‌تواند ناشی از دو منبع طبیعی (سازندهای زمین‌شناسی) و انسانی (صنایع آهن و فولاد، معدن‌کاری، کودها و مواد شیمیایی کشاورزی و سوزاندن پسماندها) باشد [۶]. علیرغم تفاوت‌های رفتاری فلزات سنگین از لحاظ تحرک و قابلیت جذب آن‌ها در خاک، در اغلب موارد میزان خروج این فلزات از خاک، به طریق آب‌شویی و جذب توسط گیاهان انباشت‌گر، نسبت به ورود آن‌ها به

فلزهای سنگین عناصری هستند که چگالی آن‌ها بیش‌تر از ۵ گرم بر سانتی‌متر مکعب است. از میان آلاینده‌های غیرآلی موجود در آب و خاک، فلزات سنگین به دلیل غیرقابل تجزیه بودن و اثرات فیزیولوژیکی که بر موجودات زنده حتی در غلظت‌های ناچیز می‌گذارند، از اهمیت خاصی برخوردار می‌باشند [۱]. بعضی از فلزات سنگین مانند مس و روی برای رشد و نمو ضروری می‌باشند؛ اما تجمع بیش از حد آن‌ها باعث اختلال در کارکرد عادی ارگان‌های مختلف بدن می‌شود. تجمع فلزات دیگری مانند

مواد و روش‌ها

۱- منطقه مورد مطالعه

منطقه مورد مطالعه در شمال غرب ایران، در محدوده ورقه ۱:۱۰۰۰۰۰ خوی (استان آذربایجان غربی)، بین مختصات جغرافیایی ۴۶۴۰۱۵ تا ۴۹۸۹۰۹ طول شرقی (در سیستم متریک: UTM) و ۴۲۶۶۴۰۴ تا ۴۲۹۴۷۸۰ عرض شمالی، قرار دارد (شکل ۱). منطقه مورد مطالعه شامل شمال و شمال غرب شهرستان خوی (زورآباد؛ شکل ۳)، با میانگین ارتفاع ۱۱۴۵ متر از سطح می‌باشد و شامل زیر حوزه‌های خوی و قره‌ضیاءالدین است. شهرستان خوی به عنوان مهم‌ترین مرکز جمعیتی منطقه محسوب می‌شود.

بر اساس نقشه تکتونیکی ایران این منطقه بین بلوک‌های البرز- آذربایجان در شمال شرق و صفحه عربی در جنوب غرب واقع شده است [۲]. علاوه بر رسوبات آبرفتی کواترنر، تشکیلات زمین‌شناسی غالب در منطقه شامل سنگ‌های اولترامافیک (پریدوتیت، هارزبورژیت و دونیت) و مافیک (جریان‌های گدازهای بازالتی و پیلولاوا)، سنگ‌های آهکی اوریتولین‌دار، آهک‌های پلاژیک و سری سنگ‌های دگرگونی (شامل سرپانتینیت و آمفیبولیت) می‌باشند. این مجموعه‌های سنگی مربوط به اواخر کرتاسه بوده و به کمپلکس افیولیتی خوی نسبت داده می‌شوند. علاوه بر این، سازندهای دیگری مانند گرانیت، مونزونیت، کنگلومرا، ماسه‌سنگ و شیست در منطقه وجود دارند (شکل ۲). خاک‌های کم عمق تا عمیق منطقه، دارای بافت متوسط تا سنگین، همراه با تجمع مواد آهکی می‌باشد [۵]. بافت خاک‌های منطقه توسط روش هیدرومتری، لوم رسی- سیلنتی تعیین شده است. کاربری عمده اراضی منطقه، کشت آبی و باغات میوه است. محصولات کشاورزی عمده در خوی، باغات سیب، انگور و آفتاب‌گردان و در دشت زورآباد آفتاب‌گردان و علوفه می‌باشد. شهرک‌های صنعتی و واحدهای تولیدی که منشأ آلودگی انسانی دارند، در منطقه وجود ندارند.

۲- روش نمونه‌برداری

در مطالعات زیست‌محیطی، بایستی زمان نمونه‌برداری در نظر گرفته شود، زیرا دینامیک فصلی می‌تواند بر نتایج تجزیه تأثیرگذار باشد. در این تحقیق، در مهرماه،

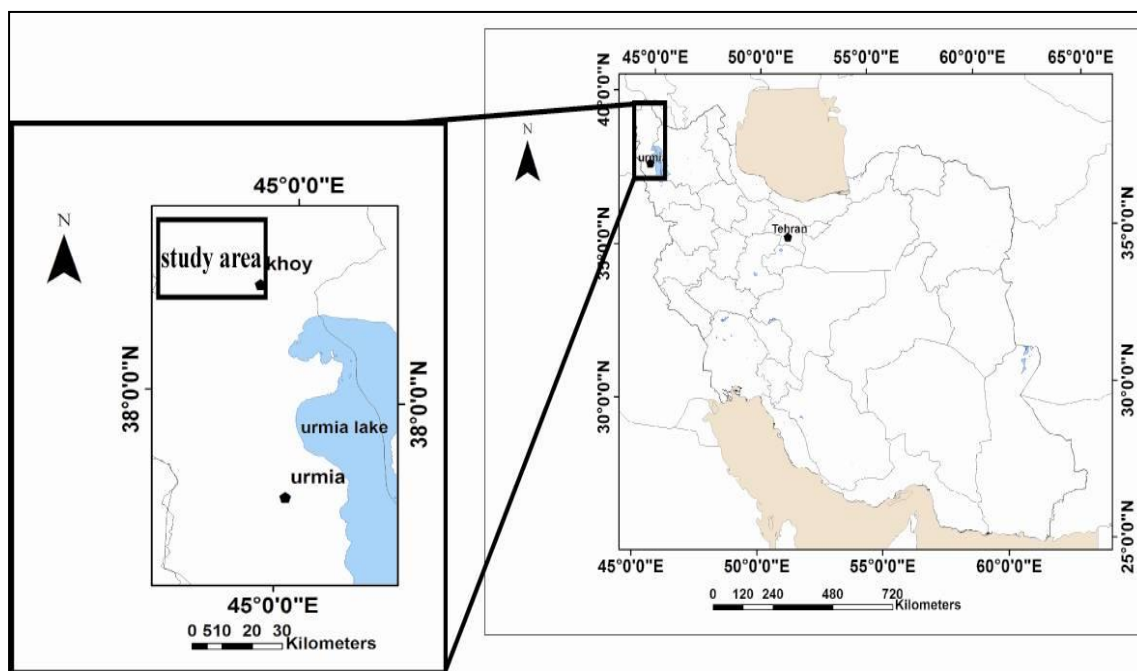
خاک بسیار کم‌تر است. به مرور زمان این امر باعث انباشت این فلزات در خاک خواهد شد [۸]. غلظت اکثر فلزات سنگین در آب آشامیدنی که انسان مصرف می‌کند معمولاً کم می‌باشد (جدول ۱) و هیچ اثر مستقیمی بر روی سلامت انسان ندارد. اصولاً مقدار فلزاتی که از راه مصرف مواد غذایی وارد بدن می‌شود، بیش از مقداری است که از راه آب آشامیدنی جذب می‌گردد [۳].

نتیجه مشترک ناشی از سمیت با فلزات سنگین، افزایش تولید گونه‌های واکنش‌پذیر اکسیژن (ROS: Reactive Oxygen Specie) می‌باشد که به دلیل تداخل با فعالیت‌های انتقال الکترونی صورت می‌گیرد [۲۰ و ۱۶]. این افزایش در ROS در سلول‌های در معرض استرس اکسیداتیو منجر به پراکسیداسیون چربی، زوال مولکول‌های بزرگ بیولوژیکی، تخریب غشاء و فرآیندهای غشایی، نشت یون و گسستگی رشته DNA می‌شود [۲۱ و ۱۹].

فلزات سنگین از مهم‌ترین آلاینده‌های سمی در اکوسیستم‌های آبی محسوب می‌شوند. محتوای عناصر شیمیایی موجود در آب‌ها، بازتابی از شیمی سنگ‌ها است که آب در درون یا روی آن‌ها جریان دارد. این آلودگی‌ها می‌تواند نتیجه‌ای از آزادسازی عناصر فلزی سنگین در طی دگرسانی و هوازدگی سنگ‌های اولترامافیک و مافیک (مناطق افیولیتی) باشد. علاوه بر این، خاک‌های مناطق اطراف مجموعه‌های افیولیتی می‌توانند غنی از سرپانتین، اسمکتیت و کلریت باشند [۲۲]. این کانی‌های ثانویه به شدت می‌توانند عیار عناصر نامبرده را در خاک افزایش دهند. از این بین کانی اسمکتیت نقش مهمی در به دام‌اندازی فلزات سنگین در خاک‌های سرپانتینی بازی می‌کند [۱۳]. به دلیل مجاورت دشت‌های شمال و شمال غرب شهرستان خوی با مجموعه سنگ‌های افیولیتی (شکل ۲)، خاک‌های این منطقه احتمالاً می‌توانند پتانسیل بالایی از آلودگی با عناصر فلزی سنگین پیدا نمایند. با توجه به سمی و بیماری‌زا بودن عیارهای غیرمجاز این عناصر در آب‌های زیرزمینی، در این مطالعه به بررسی احتمال آلودگی آب‌های زیرزمینی شمال و شمال غرب خوی توسط فلزات سنگین پرداخته می‌شود.

نمونه خاک از دشت زورآباد، با توجه به موقعیت نمونه‌های آب برداشت شده و توپوگرافی منطقه، برداشت گردید (شکل ۳). برداشت نمونه‌های خاک به صورت مرکب انجام پذیرفت تا بتواند نماینده محل نمونه‌برداری باشد. نمونه‌برداری با ایجاد یک پلات به شعاع ۱۰ متر و ایجاد ۵ میکروپلات ۷ شکل در پلات اصلی و برداشت ۳ نمونه از هر میکروپلات به صورت خطی انجام پذیرفت. نمونه‌ها از سطح تا عمق ۲۰ سانتی‌متری خاک برداشت شدند و در نهایت از مخلوط ۱۵ نمونه انتخاب شده یک نمونه ۲/۵ کیلوگرمی به دست آمد. سپس موقعیت جغرافیایی مکان نمونه‌های برداشت شده توسط GPS، تحت سیستم متریک ثبت گردید. کلیه مراحل نمونه‌برداری بر اساس دستورالعمل‌های روش استاندارد بوده است [۱۱ و ۲۴].

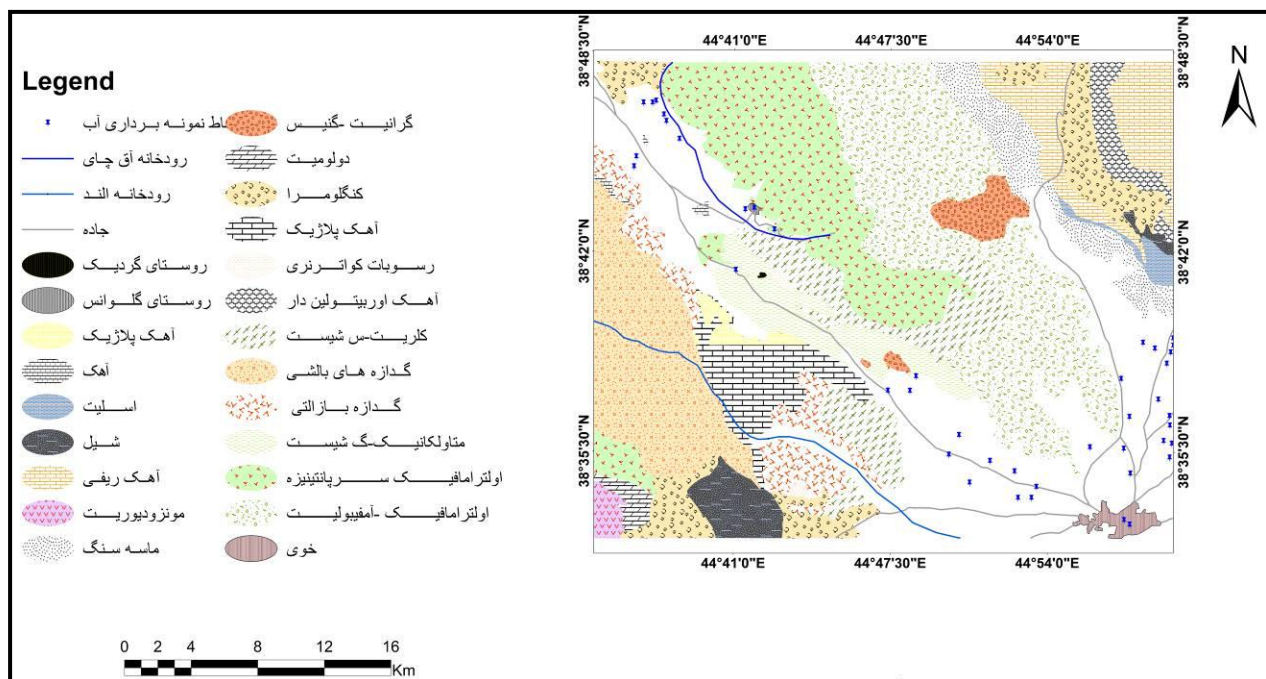
طی یک دوره ۵ روزه از ۴۲ منبع آبی شامل چشمه، قنات، چاه پیرومتری و چاه بهره‌برداری، نمونه‌برداری انجام پذیرفت. برای نمونه‌برداری از ظروف پلی‌اتیلن ۱/۵ لیتری استفاده گردید. ابتدا ظرف توسط اسید شسته و ۳ مرتبه توسط نمونه آبی مورد نظر شستشو داده شد. سپس pH و دمای نمونه آبی برداشت شده، در محل اندازه‌گیری گردید. به هر کدام از نمونه‌های برداشتی بین ۲ تا ۵ میلی‌لیتر اسید نیتریک غلیظ اضافه شد (این عمل موجب می‌شود که فلزات توسط ذرات کلوئیدی و معلق جذب سطحی نشوند و رسوب‌گذاری نکنند). در نهایت، توسط کاغذ تورنسل، pH نمونه‌ها سنجیده، تا میزان آن به ۲ برسد. این مقدار برای تثبیت نمونه‌های برداشت شده مناسب است. علاوه بر نمونه‌های آبی، به منظور بررسی منابع آلودگی احتمالی نمونه‌های آب برداشت شده، تعداد ۸



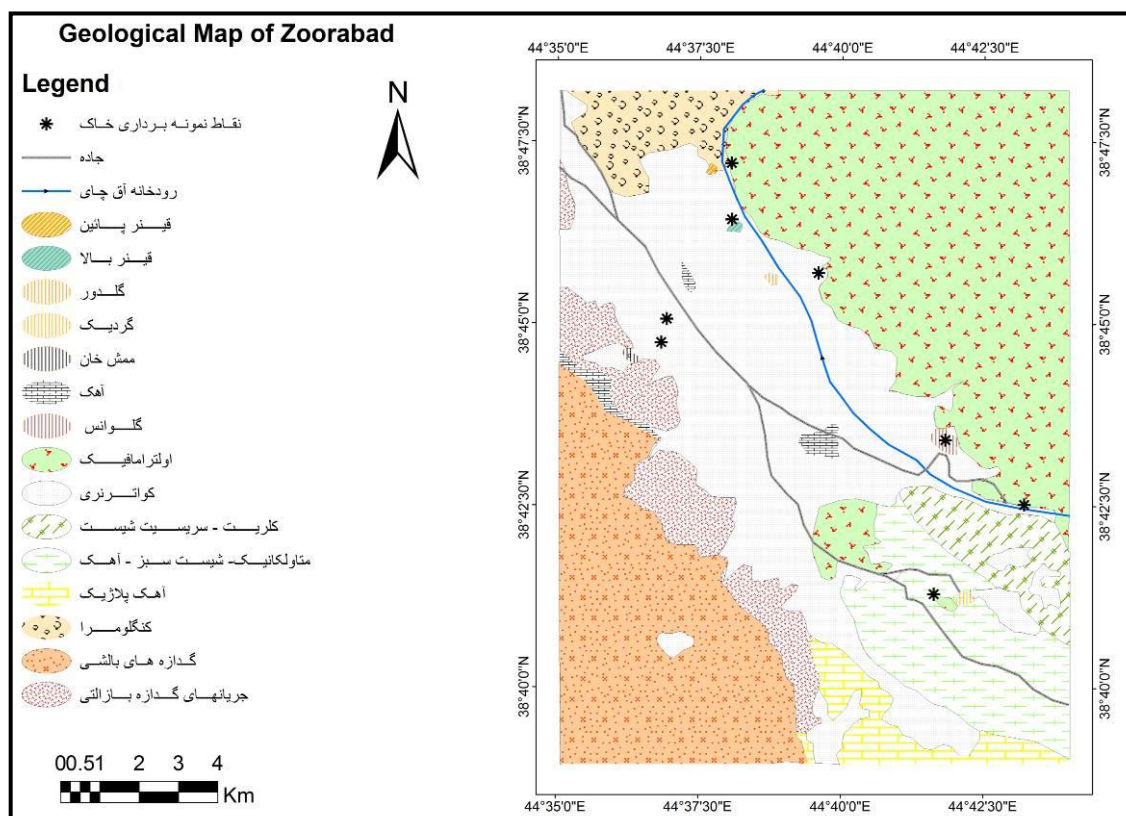
شکل ۱. موقعیت جغرافیایی منطقه مورد مطالعه در نقشه ایران. (وبگاه GoogleEarth)

جدول ۱. بیشینه غلظت آلاینده فلزات سنگین در آب آشامیدنی (WHO, U.S.EPA و استاندارد ملی) [۲۵ و ۲۷ و ۱]

عنصر	WHO (mg/l)	EPA (mg/l)	استاندارد ملی (mg/l)
Cr	۰/۰۵	۰/۵	۰/۰۵
Ni	۰/۰۲	۰/۰۵	-
Co	-	-	-
Mn	۰/۱	۰/۰۵	۰/۵



شکل ۲. نقشه زمین‌شناسی خوی و زورآباد (بر اساس برگه زمین‌شناسی ۱/۱۰۰۰۰۰ خوی، با تغییرات از [۹]) و نقاط نمونه‌برداری آب



شکل ۳. نقشه زمین‌شناسی زورآباد (براساس برگه زمین‌شناسی ۱/۱۰۰۰۰۰ خوی) و نقاط نمونه‌برداری خاک

۳- تجزیه شیمیایی نمونه‌ها

جهت تجزیه شیمیایی فلزات سنگین در نمونه‌های آب، از دستگاه جذب اتمی کوره گرافیتی برای عناصر Co، Cr، Ni و Mn استفاده شد (جداول ۲ و ۳). همچنین تجزیه شیمیایی نمونه‌های خاک، توسط دستگاه ICP-OES، مدل DV-7300، انجام گردید. ابتدا نمونه‌های خاک هوا خشک شدند و از الک ۲ میلی‌متر عبور داده شدند تا برای تجزیه آماده شوند. بافت خاک (درصد ذرات شن، سیلت و رس) با روش هیدرومتری [۱۲] و pH نمونه‌ها در گل اشباع خاک توسط pH متر اندازه‌گیری شدند [۱۴ و ۲۶]. از ۲ نمونه انتخابی، جهت تعیین نوع کانی‌های رسی خاک، آزمایش XRD (پراش اشعه ایکس: SIEMENS Diffractometer, Model D-5000, CuK α radiation, fixed graphite chromators, voltage 40kV, current 40 mA, scanning speed 2° per minute, scan range 2-70°, drive axis 2 θ) به عمل آمد.

محاسبات آماری

عنصر کروم به عنوان یکی از مهم‌ترین فلزات سنگین مورد بررسی در تحقیقات زیست محیطی، دارای میزان تمرکز بین ۳-۳۰ $\mu\text{g/l}$ با میانگین ۱۵/۲۱ $\mu\text{g/l}$ و ۱۷-۶۰ $\mu\text{g/l}$ با میانگین ۳۷/۳۵ $\mu\text{g/l}$ را به ترتیب در شمال دشت خوی و زورآباد دارا می‌باشد (شکل‌های ۴، ۵ و ۶؛ جداول ۴ و ۵). بیش‌ترین تمرکز عنصر کروم (۶۰ $\mu\text{g/l}$) مربوط به نمونه آب برداشت شده از چشمه پائین دست روستای گردیک، واقع در دشت زورآباد است (جدول ۲)، که علت آن را می‌توان به غلظت بالای کروم در مواد مادر اولترامافیک و خاک منطقه دانست (شکل ۱). در مجموع مقادیر کروم اندازه‌گیری شده در کل منطقه، میزان کمتری از استاندارد WHO (۵۰ $\mu\text{g/l}$) را نشان می‌دهد (شکل‌های ۴، ۵ و ۶؛ جداول ۱، ۴ و ۵). تمرکز نیکل مقادیری از ۸/۴۰-۱۳/۲۰ $\mu\text{g/l}$ با میانگین ۱۰/۴۵ $\mu\text{g/l}$ و ۸/۴۰-۱۷/۹۰ $\mu\text{g/l}$ با میانگین ۱۲/۳۶ $\mu\text{g/l}$ را به ترتیب در دشت خوی و زورآباد نشان می‌دهند (جداول ۴ و ۵). بیش‌ترین میزان نیکل (۱۷/۹۰ $\mu\text{g/l}$) مربوط به

نمونه آب برداشت شده از چشمه روستای گردیک، واقع در دشت زورآباد می‌باشد (جدول ۲). میزان این عنصر تقریباً توزیع یکنواختی در کل منطقه نشان می‌دهد و در مجموع دشت شمال خوی دارای مقادیر کمتری از این عنصر نسبت به دشت زورآباد می‌باشد. در کل منطقه مقادیر ثبت شده از فلز نیکل دارای مقادیر کمتری از استاندارد WHO (۲۰ $\mu\text{g/l}$) است [۲۷]. میزان تمرکز فلز کبالت از ۸/۲۰-۱۳/۸۰ $\mu\text{g/l}$ با میانگین ۹/۹۸ $\mu\text{g/l}$ و ۹-۱۴/۲۰ $\mu\text{g/l}$ با میانگین ۱۱/۶۳ $\mu\text{g/l}$ به ترتیب مربوط به دشت خوی و زورآباد می‌باشند (شکل‌های ۴، ۵ و ۶؛ جداول ۴ و ۵). بیش‌ترین مقدار کبالت اندازه‌گیری شده (۱۴/۲۰ $\mu\text{g/l}$) مربوط به نمونه برداشت شده از قنات روستای قینر پائین می‌باشد. میزان فلز کبالت نسبت به دیگر فلزات مورد بررسی مقادیر کمتری را شامل شده است. عنصر منگنز مقادیری بین ۷-۲۴/۹۰ $\mu\text{g/l}$ با میانگین تمرکز ۱۲/۵۲ $\mu\text{g/l}$ و ۱۴/۲۰-۵۱/۶۰ $\mu\text{g/l}$ با میانگین تمرکز ۳۴/۷۸ را به ترتیب در دشت خوی و زورآباد دارا می‌باشند (شکل‌های ۴، ۵ و ۶؛ جداول ۴ و ۵). بیش‌ترین میزان تمرکز منگنز (۵۱/۶۰ $\mu\text{g/l}$) مربوط به نمونه آب چشمه، واقع در روستای گلوانس می‌باشد (جدول ۲). غلظت بالای این عنصر در روستای گلوانس به علت خروج آب از سنگ بستر سرپانتینیت است (شکل ۱) و تنها در این نقطه مقدار منگنز بیش از استاندارد WHO می‌باشد. همچنین کم‌ترین میزان این عنصر مربوط به نمونه آب چشمه روستای قشلاق می‌باشد که از سنگ‌های رسوبی آهکی خارج می‌شود (جدول ۱، شکل ۱).

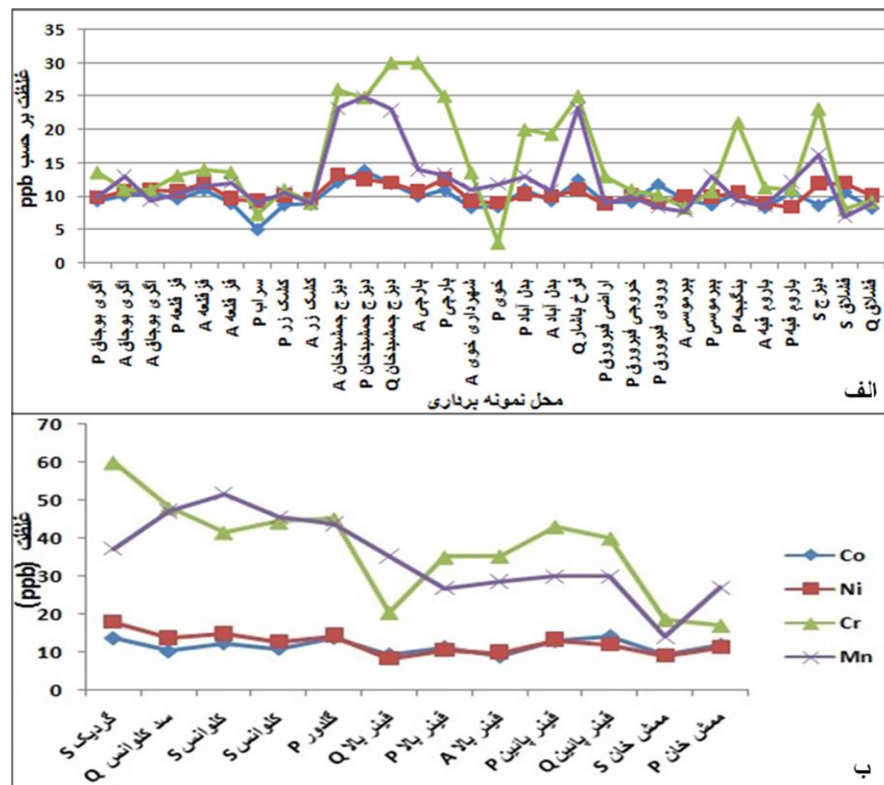
محاسبه ضریب همبستگی (پیرسون) فلزات در آب زیرزمینی دشت خوی (جدول ۶)، نشان دهنده‌ی همبستگی مثبت بین Cr-Mg ($r=0.750$)، Cr-Ni ($r=0.660$)، Co-Mn ($r=0.575$)، Cr-Co ($r=0.632$)، Co-Ni ($r=0.598$) و Ni-Mn ($r=0.603$) می‌باشد. همچنین در دشت زورآباد همبستگی مثبت قابل توجهی بین فلزات Cr-Ni ($r=0.860$) و Co-Ni ($r=0.710$) قابل مشاهده است (شکل ۴؛ جدول ۷).

جدول ۲. مقادیر عناصر سنگین اندازه‌گیری شده در نمونه‌های آب دشت زورآباد (بر حسب ppb)

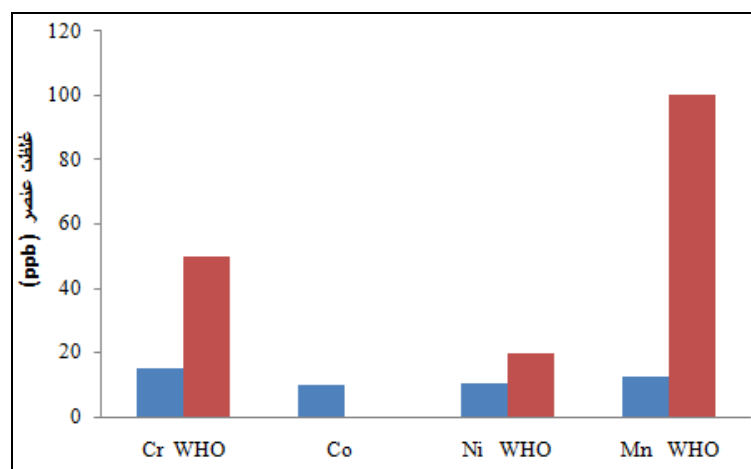
Mn	Cr	Ni	Co	y	x	نوع برداشت	محل
۳۷/۳	۶۰	۱۷/۹	۱۳/۷	۴۲۸۲۴۰۲	۴۷۲۵۶۱	چشمه	گردبیک
۴۷	۴۸	۱۳/۷	۱۰/۳	۴۲۸۶۱۳۱	۴۷۳۶۷۲	چشمه	سد گلوانس
۵۱/۶	۴۱/۵	۱۴/۸	۱۲/۴	۴۲۸۴۲۸۰	۴۷۴۸۱۵	چشمه	گلوانس
۴۵/۵	۴۴/۳	۱۲/۸	۱۱	۴۲۸۶۰۳۳	۴۷۳۱۳۲	قنات	گلوانس
۴۳/۷	۴۵/۱	۱۴/۴	۱۳/۸	۴۲۹۰۲۸۰	۴۶۹۱۷۸	پیزومتر	گلدور
۳۵/۳	۲۰/۴	۸/۴	۹/۵	۴۲۹۱۷۴۲	۴۶۸۲۴۴	قنات	قینر بالا
۲۶/۹	۳۵	۱۰/۶	۱۱/۴	۴۲۹۱۲۷۸	۴۶۷۵۵۴	پیزومتر	قینر بالا
۲۸/۶	۳۵/۳	۱۰	۹	۴۲۹۱۳۴۸	۴۶۸۳۸۹	کشاورزی	قینر بالا
۳۰	۴۳/۱	۱۳/۳	۱۳	۴۲۹۳۲۹۹	۳۸۰۱۵۵	پیزومتر	قینر پائین
۳۰	۴۰	۱۲/۱	۱۴/۲	۴۲۹۲۵۷۱	۴۶۷۷۷۲	قنات	قینر پائین
۱۴/۲	۱۸/۵	۹	۹/۳	۴۲۸۹۵۶۸	۳۸۰۸۰۷	چشمه	ممش خان
۲۷	۱۷	۱۱/۴	۱۲	۴۲۸۹۹۱۵	۳۷۹۸۹۵	پیزومتر	ممش خان

جدول ۳. مقادیر عناصر سنگین اندازه‌گیری شده در نمونه‌های آب شمال دشت خوی (بر حسب ppb)

Mn	Cr	Ni	Co	Y	X	نوع برداشت	محل
۱۰	۱۳/۶	۹/۸	۹/۳	۴۲۷۶۷۶۲	۴۹۸۴۶۷	پیزومتر	اگری بوجاق
۱۳	۱۱	۱۰/۸	۱۰/۱	۴۲۷۷۶۶۸	۴۹۷۷۴۸	کشاورزی	اگری بوجاق
۹/۴	۱۱	۱۱	۱۰/۵	۴۲۷۸۰۱۶	۴۹۷۰۳۸	کشاورزی	اگری بوجاق
۱۰/۵	۱۳/۱	۱۰/۷	۹/۶	۴۲۷۷۴۱	۴۹۹۳۰۱	پیزومتر	قز قلعه
۱۱/۷	۱۴	۱۲/۱	۱۱	۴۲۷۷۸۵۵	۴۸۸۹۹۰۴	کشاورزی	قز قلعه
۱۲	۱۳/۶	۹/۷	۸/۹	۴۲۷۸۲۸۰	۴۹۹۰۴۸	کشاورزی	قز قلعه
۹	۷/۳	۹/۳	۵	۴۲۷۳۰۴۳	۴۹۸۶۵۲	پیزومتر	سراب
۱۰/۶	۱۱	۱۰/۱	۸/۷	۴۲۷۱۹۵۵	۴۹۹۷۶۴	پیزومتر	کشک زر
۹	۹	۹/۶	۸/۸	۴۲۷۱۱۱۷	۵۰۰۴۳۳	کشاورزی	کشک زر
۲۳/۳	۲۶	۱۳/۲	۱۲/۱	۴۲۷۳۵۵۹	۴۹۶۲۲۰	کشاورزی	دیزج ج خان
۲۴/۹	۲۴/۸	۱۲/۵	۱۳/۸	۴۲۷۴۵۹۹	۴۹۷۹۵۵	پیزومتر	دیزج ج خان
۲۳	۳۰	۱۲	۱۱/۹	۴۲۷۵۸۴۲	۴۹۵۷۲۲	قنات	دیزج ج خان
۱۴	۳۰	۱۰/۷	۱۰	۴۲۷۳۶۱۳	۴۹۸۶۲۷	کشاورزی	پارچی
۱۳/۲	۲۵	۱۲/۵	۱۰/۹	۴۲۷۲۱۱۲	۴۹۸۲۷۱	پیزومتر	پارچی
۱۱	۱۳/۶	۹/۳	۸/۳	۴۲۶۷۱۱۲	۴۷۸۸۸۰۸	کشاورزی	شهرداری خوی
۱۱/۹	۳	۹	۸/۴	۴۲۶۷۳۵۷	۴۹۵۸۹۲	پیزومتر	خوی
۱۳	۲۰	۱۰/۳	۱۱	۴۲۷۰۱۴۶	۴۹۶۲۷۳	پیزومتر	بدل آباد
۱۰/۸	۱۹/۳	۱۰	۹/۳	۴۲۷۱۶۵۰	۴۹۵۸۷۷	کشاورزی	بدل آباد
۲۳/۳	۲۵	۱۱	۱۲/۴	۴۲۷۱۶۷۴	۴۹۳۳۸۵	قنات	قرخ یاشار
۹	۱۳	۸/۹	۹/۱	۴۲۷۰۹۲۰	۴۸۷۸۳۷	پیزومتر	اراضی فیرورق
۱۰/۱	۱۱	۱۰/۲	۹/۱۱	۴۲۷۱۲۹۰	۴۸۵۳۶۵	پیزومتر	خروجی فیرورق
۸/۴	۱۰/۲	۹	۱۱/۷	۴۲۶۹۶۰۹	۴۸۶۶۱۳	پیزومتر	ورودی فیرورق
۷/۸	۸/۳	۱۰	۹/۵	۴۲۷۰۲۸۹	۴۸۹۳۱۳	کشاورزی	پیرموسی
۱۳	۱۰/۷	۹/۹	۸/۷	۴۲۶۹۳۵۱	۴۹۰۶۲۵	پیزومتر	پیرموسی
۹/۵	۲۱	۱۰/۶	۱۰/۶	۴۲۷۲۴۷۵	۴۸۵۹۷۴	پیزومتر	بنگیجه
۸/۷	۱۱/۳	۹	۸/۳	۴۲۶۸۶۹۲	۴۹۰۳۳۰	کشاورزی	یاروم قیه
۱۲/۲	۱۱	۸/۴	۱۰/۵	۴۲۶۸۶۹۳	۴۸۹۵۲۴	پیزومتر	یاروم قیه
۱۶/۳	۲۳/۱	۱۱/۹	۸/۶	۴۲۷۵۱۴۱	۴۸۱۷۰۲	چشمه	دیزج
۷	۸	۱۲	۱۰/۶	۴۲۷۶۰۰۸	۴۸۳۳۹۲	چشمه	قشلاق
۹	۹/۲	۱۰/۱	۸/۲	۴۲۷۵۱۳۳	۴۸۳۰۲۸	قنات	قشلاق



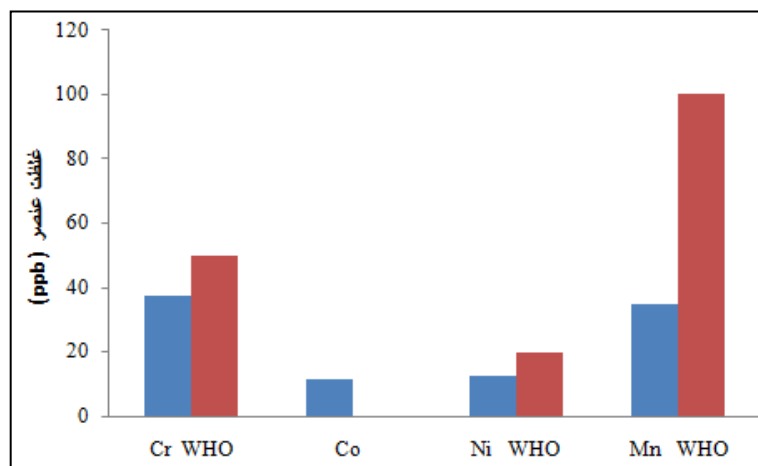
شکل ۴. مقدار و ضریب همبستگی کروم، کبالت، نیکل و منگنز در نمونه‌های آبی. (الف) شمال خوی و (ب) شمال غرب خوی (زورآباد)



شکل ۵. نمودار مقایسه میانگین فلزات اندازه‌گیری شده با شاخص WHO در شمال دشت خوی

جدول ۴. تجزیه‌های آماری عناصر در آب زیرزمینی شمال دشت خوی در مقایسه با شاخص WHO

پارامتر	Cr (ppb)	Co (ppb)	Ni (ppb)	Mn (ppb)
Mean	۱۵/۲۱	۹/۹۸	۱۰/۴۵	۱۲/۵۲
Std. Deviation	۷/۲۶	۱/۴۴	۱/۲۴	۴/۸۷
Minimum	۳	۸/۲۰	۸/۴۰	۷
Maximum	۳۰	۱۳/۸۰	۱۳/۲۰	۲۴/۹۰
WHO	۵۰	—	۲۰	۱۰۰



شکل ۶. نمودار مقایسه میانگین فلزات اندازه‌گیری شده با شاخص WHO در دشت زورآباد

جدول ۵. تجزیه‌های آماری عناصر در آب زیرزمینی دشت زورآباد در مقایسه با شاخص WHO

پارامتر	Cr (ppb)	Co (ppb)	Ni (ppb)	Mn (ppb)
میانگین Mean	۳۷/۳۵	۱۱/۶۳	۱۲/۳۶	۳۴/۷۸
انحراف معیار Std. Deviation	۱۲/۹۹	۱/۸۴	۲/۷۰	۱۰/۷۰
کمینه Minimum	۴۳	۵/۲۰	۹/۵۰	۳۷/۴۰
بیشینه Maximum	۱۷	۹	۸/۴۰	۱۴/۲۰
WHO	۵۰	-	۲۰	۱۰۰

جدول ۶. نمودار ضریب همبستگی پیرسون برای عناصر فلزی موجود در آب زیرزمینی شمال دشت خوی

	Cr	Co	Ni	Mn
Cr	۱			
Co	۰/۵۷۵ **	۱		
Ni	۰/۶۳۲ **	۰/۵۹۸ **	۱	
Mn	۰/۷۵۰ *	۰/۶۶۰ *	۰/۶۰۳ **	۱

** معنی داری در سطح ۰/۰۱ * معنی داری در سطح ۰/۰۵

جدول ۷. نمودار ضریب همبستگی پیرسون برای عناصر فلزی موجود در آب زیرزمینی دشت زورآباد

	Cr	Co	Ni	Mn
Cr	۱			
Co	۰/۵۳۷	۱		
Ni	۰/۸۶۰ **	۰/۷۱۰ **	۱	
Mn	۰/۶۰۷ *	۰/۲۶۳	۰/۶۰۸ *	۱

** معنی داری در سطح ۰/۰۱ * معنی داری در سطح ۰/۰۵

بحث

عناصر کروم تنها در یک نقطه (گردیک) بالاتر از حد مجاز آب آشامیدنی می‌باشد. غلظت منگنز تنها در روستای گلوانس مقداری بالاتر از شاخص WHO (شکل‌های ۵ و ۶؛ [۲۷]) نشان می‌دهد. در بقیه نقاط غلظت این دو عنصر زیر حد مجاز شاخص‌های موجود برای آب است. به علاوه

نمودارها (شکل‌های ۴، ۵، ۶) و نقشه‌های هم‌غلظت (شکل‌های ۷ و ۸) عناصر مورد مطالعه در آب، توسط نرم‌افزار Arc GIS ترسیم شدند. همان‌طور که در این نقشه‌ها و نمودارهای ارائه شده مشخص است، غلظت

آب‌های زیرزمینی باشد. کانی‌های رسی موجود در خاک و تغییر در مودال آن‌ها، می‌توانند فلزات را با درصد‌های مختلف جذب سطحی کرده و از آزاد سازی آن‌ها به درون محلول خاک جلوگیری کنند. علاوه بر کانی‌های رسی، اکسیدهای آهن و منگنز نیز می‌توانند جذب کننده‌های خوبی برای عناصر سنگین در خاک‌های منطقه باشند. این عوامل باعث می‌شوند تا تحرک فلزات سنگین کاهش یابند، در نتیجه امکان انتقال آن‌ها به آب‌های زیرزمینی کمتر شود [۳].

یکی از مهم‌ترین کانی‌های موجود در خاک، رس‌ها هستند. ذره‌های کلئیدی کوچک خاک رس، یک لایه بیرونی، متشکل از کاتیون‌ها دارند که به صورت الکترواستاتیک به یک لایه باردار درونی متصل‌اند. بسته به غلظت کاتیون‌های موجود در آبی که ذره خاک رس را احاطه کرده است، کاتیون‌های روی ذره می‌توانند با کاتیون‌های موجود در آب مبادله شوند. چنانچه خاک اسیدی باشد، یون‌های فلزی در سطح به وسیله یون‌های H^+ جابه‌جا می‌شوند و در آن صورت یون‌های فلزی وارد فاز آبی می‌گردند. در pH بالاتر از ۷، یون‌های فلزی می‌توانند به صورت ترکیبات سولفیدی، کربناتی یا سولفاته رسوب کنند. فلزات سنگین به جای این که به صورت یون آزاد یا به صورت کمپلکس با زیست مولکول‌های انحلال‌پذیر مانند فولیک اسیدها در آب حل شوند، اغلب در سطح مواد ذره مانند، به ویژه ذرات آلی که در آب معلق‌اند، جذب سطحی می‌شوند. تهنشینی این ذرات معلق و دفن آن‌ها به مرور زمان در کف مخازن آبی، حذف مهمی را برای بسیاری از آلاینده‌های آب باعث می‌شوند. چنین آبی از این راه پاکیزه می‌گردد [۳].

عوامل فیزیکی، شیمیایی و زیست شناختی باعث تحرک عناصر می‌شوند. عواملی مانند pH، پتانسیل احیا و دما با کمک فرآیندهای باکتریایی بر انحلال‌پذیری، تحرک و رسوب فلزات تأثیر دارند. هم‌چنین پارامترهای دیگری مانند ناهمگنی بافت خاک و رسوب (اندازه دانه)، ترکیب خاک و رسوب (کانی‌شناسی و مقدار مواد آلی)، برهم‌کنش ذره یا سیال با آب بین روزه‌ای یا سطحی و فعالیت جانوران بر میزان تحرک فلزات سنگین تأثیر می‌گذارند. فلزات سنگینی که در طی فرآیند اکسایش آزاد می‌شوند، عمدتاً جذب جامدات ریزدانه بارداری مانند اکسی هیدروکسیدهای آهن و منگنز، کانی‌های رسی و مواد آلی

دو عنصر کبالت و نیکل هیچ‌گونه آلودگی را در منطقه مورد مطالعه نشان نمی‌دهند (شکل‌های ۵ و ۶). با توجه به ترکیب شیمیایی سنگ‌های اولترامافیک و مافیک (کمپلکس افیولیتی خوی)، انتظار می‌رفت که میزان فلزات سنگین مورد مطالعه بیش از استانداردهای مجاز آب آشامیدنی باشند، اما بر اساس نتایج به دست آمده از تجزیه شیمیایی فلزات سنگین (جداول ۱ و ۲)، تنها در گردنه روستای گردپیک عنصر کروم و در روستای گلوئانس مقدار منگنز بیش از حد استاندارد WHO می‌باشد. بر اساس نتایج به دست آمده از تجزیه خاک منطقه زورآباد (شکل ۹)، غلظت بسیار بالایی از فلزات سنگین، در خاک این منطقه وجود دارد. بنابراین آن‌ها پتانسیل آلوده‌سازی آب‌های زیرزمینی را دارا هستند. نتایج حاصل از تجزیه نمونه‌های آب زیرزمینی خلاف فرضیه بالا را نشان می‌دهد. عوامل مختلفی می‌توانند مانع از آلوده شدن آب‌های زیرزمینی منطقه توسط فلزات سنگین موجود در منطقه شوند.

وضعیت انحلال‌پذیری فلزات در محیط تابع pH است و مهم‌ترین عامل تحرک فلزات سنگین در خاک، عامل pH می‌باشد [۳]. تمامی نمونه‌ها دارای مقادیر pH بین ۶/۸ تا ۷/۶ بودند. بر اساس روش هیدرومتری بافت خاک منطقه در تمامی نقاط لوم رسی - سیلتی، به دست آمد و بر اساس نمودار حاصل از اشعه ایکس (شکل‌های ۱۰ و ۱۱)، کانی‌های رسی کائولینیت، کلریت، اسمکتیت، ورمیکولیت و کوارتز در نمونه‌های خاکی حضور دارند. دولتی [۴] کانی‌شناسی رس را در ۸ نمونه از خاک‌های منطقه مورد مطالعه قرار داد و با توجه به پراش‌نگارهای حاصل (شکل‌های ۱۰ و ۱۱)، خاک‌های منطقه را به دو گروه تقسیم نمود.

۱- خاک‌های دارای اسمکتیت، که خود به دو گروه تقسیم می‌شوند:

الف: خاک‌هایی که مقدار کلریت آن‌ها بیش‌تر از کانی‌های میکایی و اسمکتیت است.

ب: خاک‌هایی که مقدار کلریت آن‌ها تقریباً برابر با کانی‌های میکایی است.

۲- خاک‌های بدون اسمکتیت.

در هر ۸ نمونه خاک مورد مطالعه کائولینیت دیده می‌شود. تغییرات در مقدار این کانی‌ها در خاک‌های منطقه مورد مطالعه می‌تواند عامل مهمی در تغییرات آلودگی زمین‌زاد

بسیار ریز دانه می‌شوند. در صورتی که جذب سطحی کانی‌های خاک، اشباع شود و باعث آزادسازی H^+ گردد، این امر باعث کاهش pH شده و تحرک‌پذیری عنصر در فاز آبگین را افزایش می‌دهد. واضح است که pH و پتانسیل احیا، عامل اصلی تحرک و عدم تحرک فلزات سنگین در محیط می‌باشند [۱۰ و ۳].

برای مشخص شدن جهت جریان آب و مشخص شدن مکان‌های آلوده و نحوه گسترش آن‌ها، نقشه تراز سطح آب زیرزمینی (شکل ۱۲)، ترسیم شده و با نقشه زمین‌شناسی تطبیق داده شدند (شکل ۱۳) تا منبع تغذیه آب زیرزمینی و میزان اثر پذیری آن از سازندهای منشاء گرفته، مشخص گردد.

با توجه به نتایج حاصل از تجزیه نمونه‌های آب و خاک و نقشه‌های هم‌آلایش آب زیرزمینی در منطقه و با توجه به عدم وجود صنایع، به نظر می‌رسد عامل اصلی بالا بودن غلظت عناصر در خاک منطقه مورد مطالعه، تشکیلات زمین‌شناسی می‌باشند (شکل ۱۳). هم‌چنین با توجه به نقشه زمین‌شناسی (شکل ۲)، وجود کمپلکس افیولیتی خوی مصداقی بر آلودگی زمین‌زاد خاک، به ویژه در قسمت شرقی رودخانه آق‌چای و مجاورت سنگ‌های اولترامافیک می‌باشد.

مقدار نیکل در خاک زورآباد بیش‌تر از سایر فلزات بوده، که بر اساس مطالعات قبلی [۱۵ و ۱۷] می‌توان نتیجه گرفت که احتمالاً غلظت فلز نیکل در خاک توسط سنگ بستر کنترل می‌شود. حداقل غلظت عنصر نیکل در خاک‌های منطقه مربوط به حاشیه جاده ممش‌خان و حداکثر آن مربوط به روستای گردیک می‌باشد. بر اساس مطالعه [۱۸]، غلظت نیکل در سنگ بستر (پریدوتیت خوی) برابر 2180 mg/kg می‌باشد که احتمالاً نشان دهنده منشاء زمین‌زاد این فلز در خاک است.

فلز کبالت نیز با توجه به سنگ‌های بستر مافیکی-اولترامافیکی (غلظت کبالت به طور طبیعی در سنگ‌های اولترامافیک خوی $105/25 \text{ mg/kg}$ است) [۱۸]، دارای منشاء زمین‌زاد است.

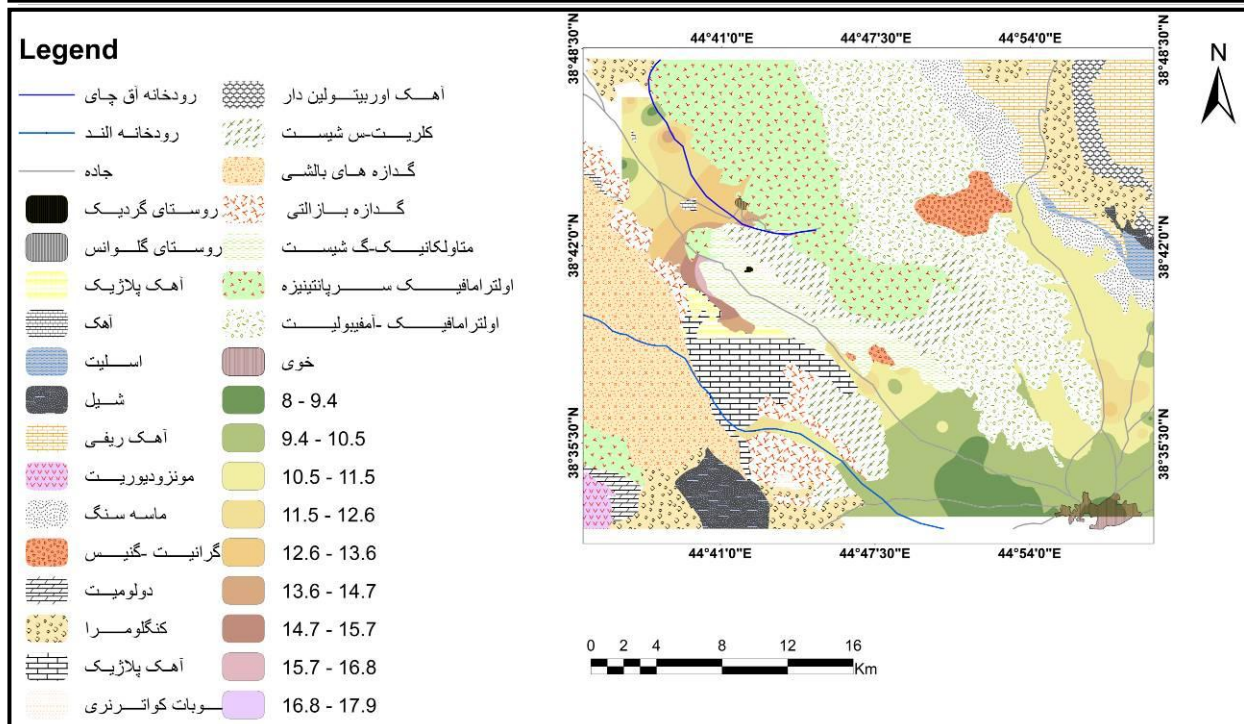
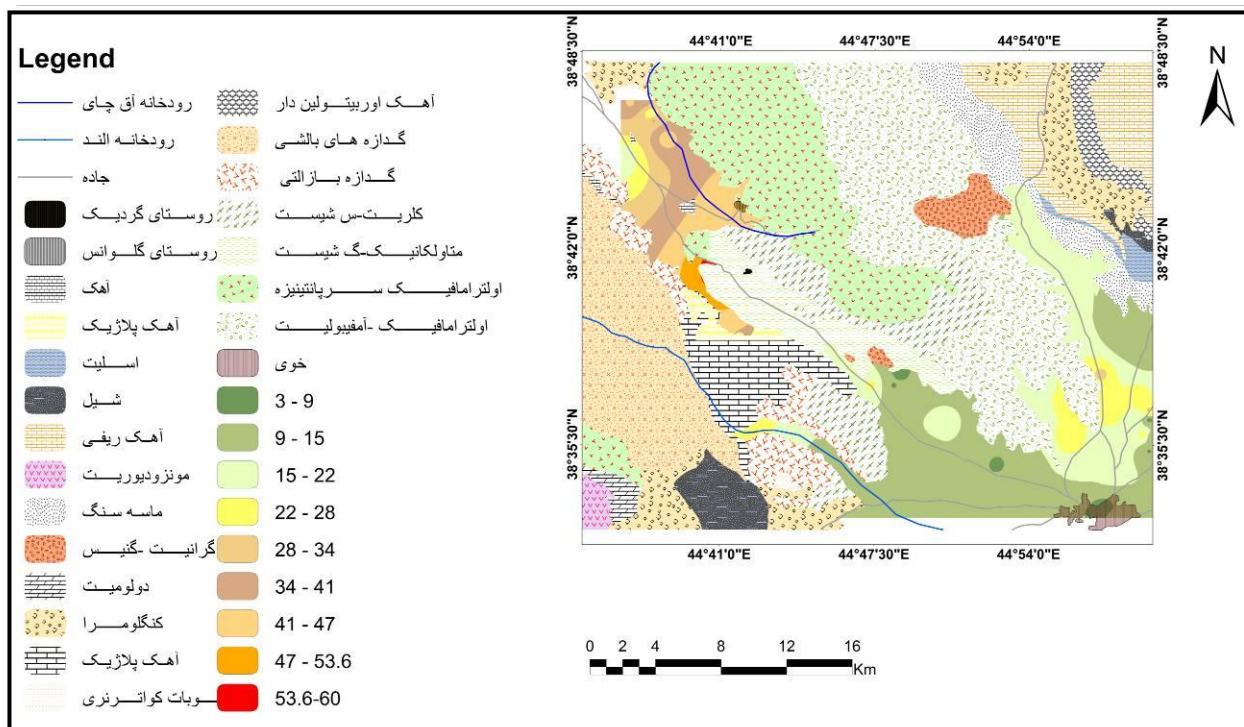
حداقل مقدار غلظت کروم، ۳۶ و حداکثر مقدار آن 840 mg/kg (شکل ۷) می‌باشد، که به ترتیب مربوط به نمونه قینر بالا و گردیک می‌باشند. هر دو روستا بر روی

بستر سنگی مافیک و اولترامافیک واقع شده است. بر اساس مطالعات انجام شده، مقدار طبیعی عنصر کروم در سنگ بستر ذکر شده، 2684 mg/kg می‌باشد [۱۸]. بنابراین عامل موثر در افزایش غلظت کروم در خاک منطقه زورآباد، احتمالاً مجموعه کمپلکس افیولیتی بوده است. اغلب پژوهشگران [۱۷، ۱۵ و ۱۲] عامل کنترل کننده غلظت عنصر کروم در خاک را سنگ بستر معرفی کردند.

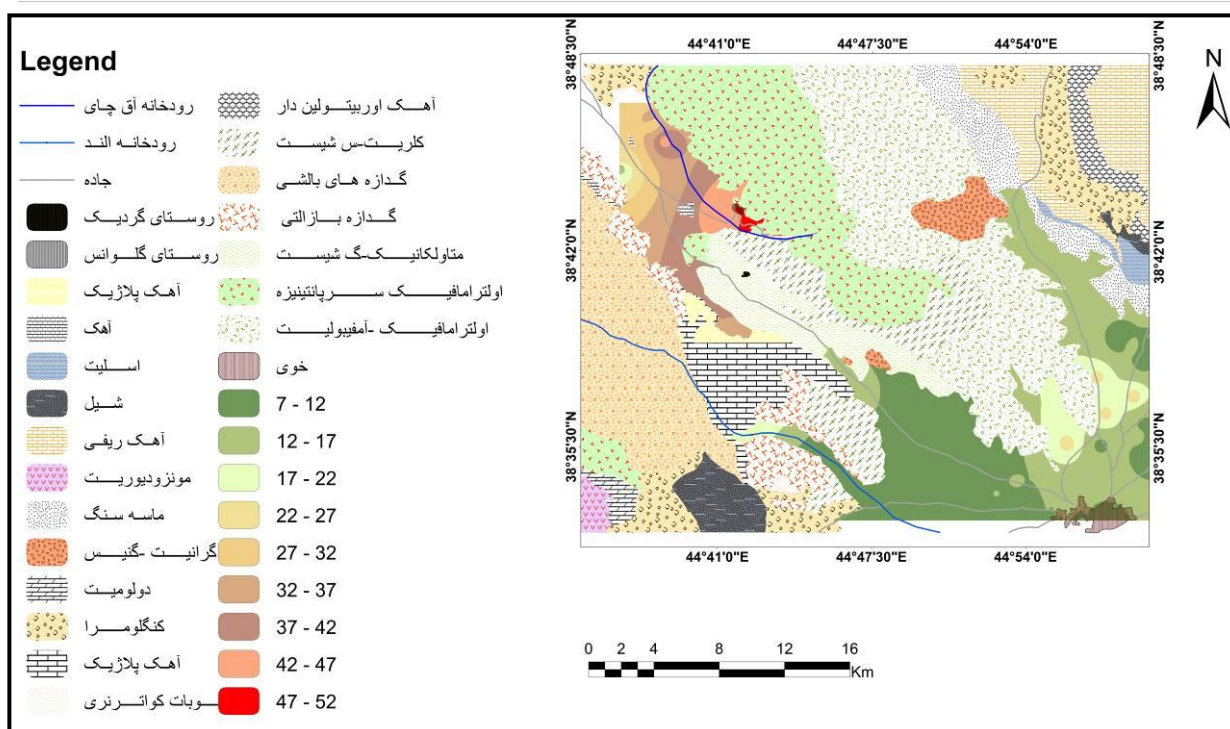
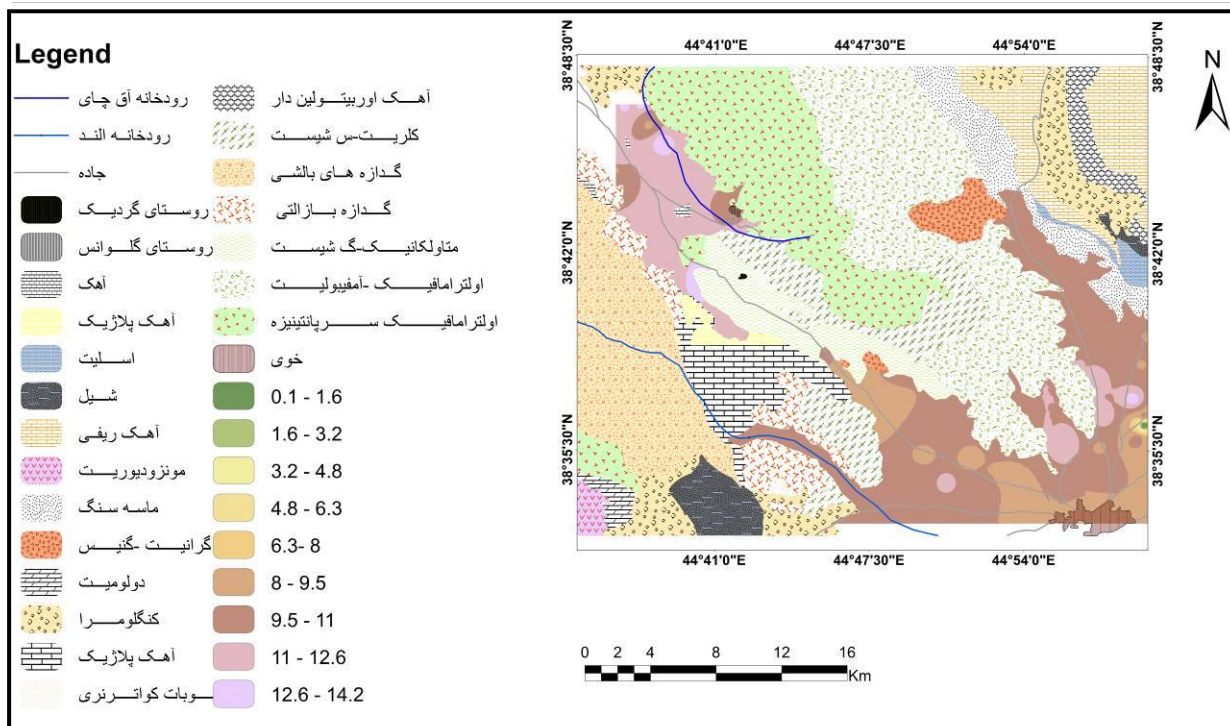
حداکثر میزان عنصر منگنز در نمونه روستای گلوانس به میزان 1000 mg/kg و حداقل غلظت آن در حاشیه جاده ممش‌خان و روستای قینر بالا به میزان 43 mg/kg می‌باشد. منشاء این عنصر احتمالاً نیز زمین‌زاد بوده و از گدازه‌های بازالتی، پیلولاواها و سنگ‌های اولترامافیک منطقه حاصل می‌شود.

به طور کلی منشاء کلیه این عناصر منابع طبیعی می‌باشد. در اثر هوازدگی سنگ‌های آذرین مافیک-اولترامافیک مانند پریدوتیت‌ها، الیوین بازالت، گابروها و پیلولاواها و در نتیجه تشکیل خاک منطقه، غلظت‌های بالایی از عناصر Cr، Ni، Co و Mn در خاک به ارث رسیده‌اند [۱۰]. الیوین، پیروکسن و کانی ثانویه سرپانتین، کانی‌های معمول یا گروهی از کانی‌ها در سنگ‌های اولترامافیک هستند. با فرآیند دگرسانی پرحرارت و سرپانتینی شدن سنگ‌های فوق، زمینه برای ایجاد خاک‌های سرپانتینی فراهم می‌شود. سرپانتینیت می‌تواند مقادیر زیادی Cr، Ni، Co و Mn را به خاک‌های منطقه منتقل کند.

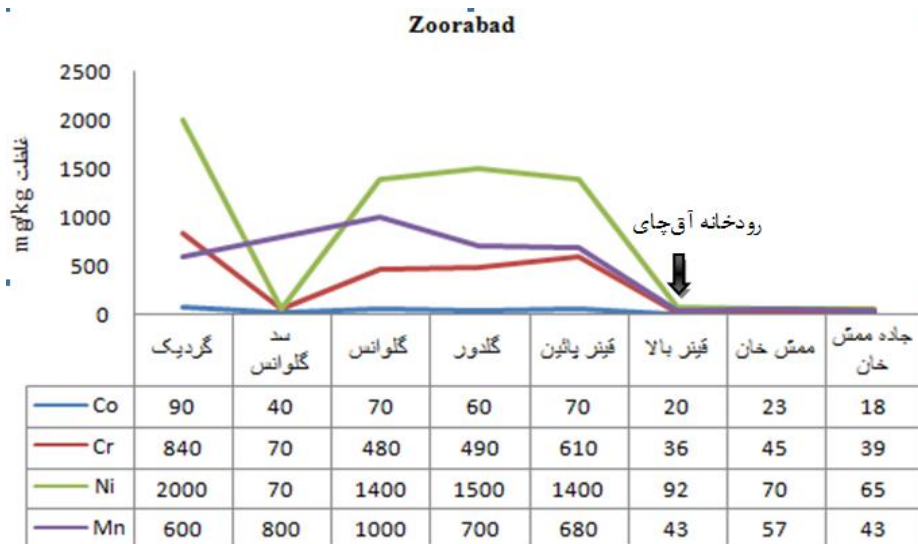
انطباق نقشه تراز سطح آب زیرزمینی و نقشه زمین‌شناسی (شکل ۱۱)، نشان می‌دهد که منبع تغذیه کننده آب زیرزمینی غرب رودخانه آق‌چای، سازندهای بخش غربی هستند. این قسمت بیش‌تر شامل گدازه‌های بازالتی و سنگ‌های آهکی است. در مقابل در قسمت شرقی رودخانه آق‌چای سنگ‌های اولترامافیک رخ داده‌اند. مقایسه این دو ناحیه، مقادیر کمتری از فلزات سنگین را در غرب رودخانه آق‌چای نشان می‌دهد. علت چنین وضعیتی کمتر بودن عیار فلزات سنگین در سنگ بستر و خاک غرب رودخانه آق‌چای می‌باشند.



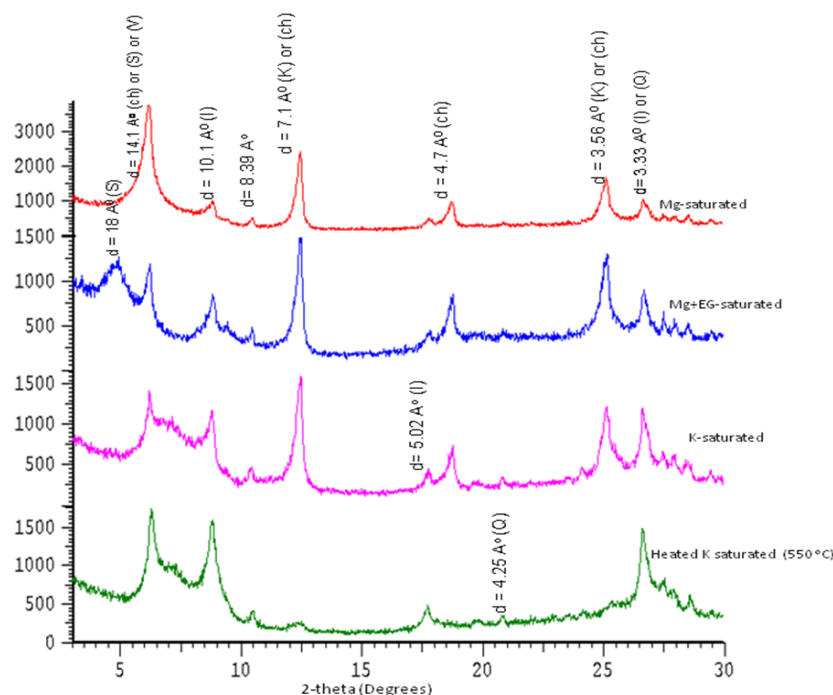
شکل ۷. نقشه‌های هم‌آلایش (الف) کروم، (ب) نیکل، در آب‌های زیرزمینی شمال و شمال‌غرب خوی



شکل ۸. نقشه‌های هم‌آلایش الف) کبالت، ب) منگنز در آب‌های زیرزمینی شمال و شمال غرب خوی



شکل ۹. نمودار میزان فلزات سنگین در خاک‌های منطقه زورآباد بر حسب (mg/kg). رودخانه آق چای مرز جداکننده ۵ نمونه اول (قسمت شرقی دشت - مجاور سنگ‌های اولترامافیک) و ۳ نمونه آخر (قسمت غربی دشت) است.



شکل ۱۰. پراش نگار (XRD) سری خاک خوی (K: کائولینیت، Ch: کلریت، S: اسمکتیت، Q: کوارتز، V: ورمیکولیت) [۴]

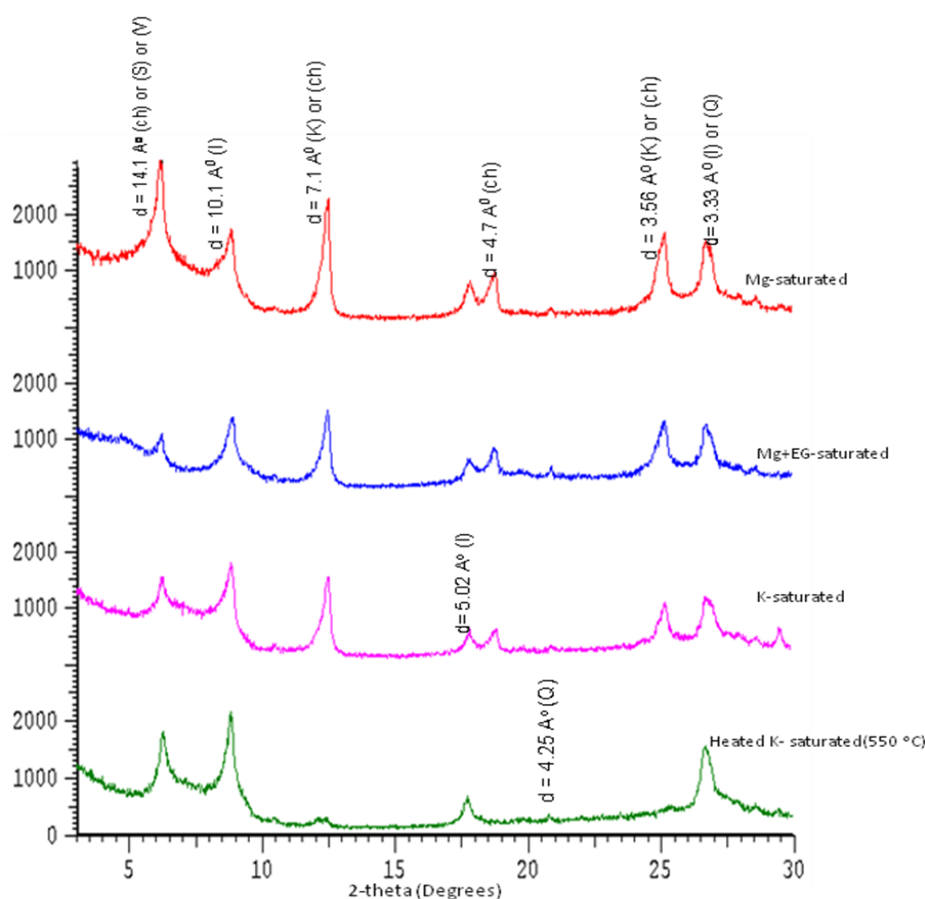
نتیجه‌گیری

با توجه به نقشه‌های زمین‌شناسی و قابلیت کاربری اراضی و همچنین مقادیر فلزات سنگین در سنگ بستر آن‌ها، تشکیلات زمین‌شناسی در منطقه (کمپلکس افیولیتی خوی) عامل اصلی بالا بودن غلظت فلزات سنگین در خاک‌های منطقه می‌باشند. بر اساس نمودارها و نقشه‌های

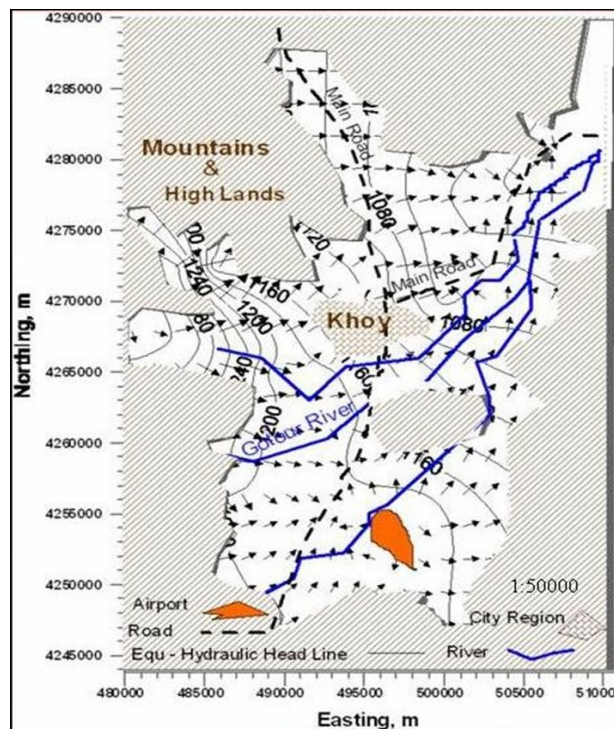
هم‌آلایش مربوط به فلزات سنگین ۴۲ نمونه آبی دشت شمالی خوی و شمال غرب (زورآباد)، تنها نمونه برداشت شده از گردنه روستای گردیک در ضلع جنوبی دشت زورآباد، آلودگی کروم و روستای گلوانس، آلودگی منگنز را نشان می‌دهند. آب‌های زیرزمینی در دیگر نقاط نمونه‌برداری شده عاری از آلودگی هستند.

سطحی کرده و از آزادسازی آن‌ها به درون محلول خاک جلوگیری کنند. از طرف دیگر اکسیدهای آهن و منگنز نیز می‌توانند جذب کننده‌های عمده در خاک‌های منطقه باشند. در نتیجه تحرک فلزات سنگین در این شرایط بسیار ناچیز تا تقریباً بی‌تحرک است. به علاوه امکان انتقال آن‌ها به آب‌های زیرزمینی بسیار کم است. همچنین با انطباق نقشه سطح تراز آب زیرزمینی و جهت جریان آب با نقشه زمین‌شناسی، مشخص شد که منبع تغذیه کننده آب زیرزمینی، تشکیلات ضلع غربی منطقه می‌باشند. این بخش در مقایسه با سنگ بستر اولترامافیک شرقی حاوی مقادیر کمتری از فلزات سنگین در ساختار خود می‌باشد.

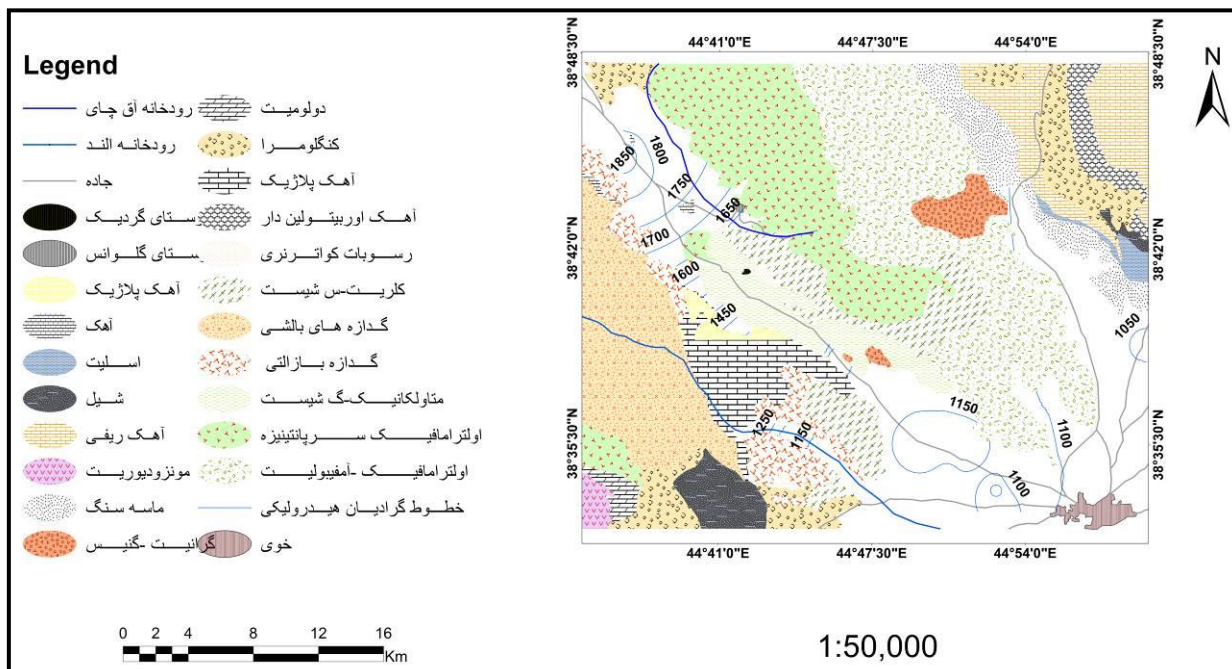
با توجه به این که pH نمونه‌های خاک مقادیری بین ۶/۸ تا ۷/۶ دارا هستند؛ از طرف دیگر درصد ذرات سیلت، رس و ماسه (بافت خاک)؛ درصد رس مقادیری بین ۲۷/۲۴ تا ۳۹/۲۴، درصد سیلت مقادیری بین ۵۴/۴ تا ۶۴ و درصد شن مقادیری بین ۶/۳۶ تا ۱۲/۷۶ (در خاک و همچنین بافت متوسط تا سنگین خاک (بر اساس رده‌بندی فائو، خاک‌های غالب در منطقه، Calcaric Regosols و Calcic Cambisols هستند) باعث می‌گردند تا محیط خاک، قلیایی شده و تحرک فلزات کاهش یابند. همچنین کانی‌های رسی (اسمکتیت، کائولینیت، کلریت، ورمیکولیت) موجود در خاک، می‌توانند فلزات را جذب



شکل ۱۱. پراش نگار سری خاک خوی [۴]



شکل ۱۲. نقشه خطوط هم‌تراز سطح آب زیرزمینی (اعداد بر حسب متر از سطح آزاد دریاها می‌باشد) دشت خوی در مهرماه سال ۱۳۸۴ برای چاه‌های مشاهداتی [۴]



شکل ۱۳. انطباق نقشه زمین‌شناسی و تراز سطح آب زیرزمینی در سال ۱۳۹۰ (اعداد بر حسب متر از سطح آزاد دریاها می‌باشد، جهت جریان از شمال غرب به سمت جنوب شرق و در ادامه به سمت شرق است).

منابع

- [16] Larocca, N., Andreoli, C., Giacometti, G.M., Rascio, N., and Moro, I (2009) Responses of the Antarctic micro alga *Kpeliella antartica* (Trebouxiophyceae, chlorophyta) to cadmium contamination. *Photosynthetica* 47, 471–479.
- [17] Mico, C., Recatala, L., Peris, V., and Sánchez, J (2006) Assessing heavy metal sources in agricultural soils of an European Mediterranean area by multivariate analysis. *Chemosphere* 65, 863–872.
- [18] Monsef, I. Rahgoshay, M., Mohajjel, M., and Shafaii Moghadam, H (2010) Peridotites from the khoy Ophiolitic Complex, NW Iran: Evidence of mantle dynamics in a supra-subduction- zone context. *Journal of Asian Earth Sciences* 38, 105–120.
- [19] Navari-Izzo, F., Pinzino, C., Dallavecchia, F., and Sgherri, C (1998) Thylakoid-bound and stromal antioxidative enzymes in wheat treated with excess of copper. *Physiol plant*, 104, 630–638.
- [20] Pagliano, C., Raviolo, M., Dalla Vecchia, F., Gabbrielli, R., Gonnelli, C., and Rascio, N (2006) Evidence for PSII donor-side damage and photoinhibition induced by cadmium treatment on rice (*Oryza sativa* L.) *Journal of Photochemistry and Photobiology B. Biology* 84, 70–78.
- [21] Quar Tacci, M. F., Cosi, E., and Navari-Izzo, F (2001) Lipids and NADPH-dependent superoxide production in plasma membrane vesicles from roots of wheat grown under copper deficiency and excess, *Journal of Experimental Botany* 52, 67–75.
- [22] Rabenhorst, M.C., Foss, J.E. and Fanning, D. S (1982) Genesis of Maryland soils formed from serpentinit. *Soil Science Society of American Journal* 46, 607–616.
- [23] Said Muhammad, M., Shah, T., and Khan, S (2011) Health risk assessment of heavy metals and their source apportionment in drinking water of Kohistan region, northern Pakistan. *Microchemical Journal* 98, 334–343.
- [24] SMEWW (1999) Standard Methods for the Examination of water and wastewater, 20th Edition.
- [25] U.S.Environmental Protection Agency (EPA), Standard Method (1999)
- [26] Weaver, R.W., Angle J.S., and Bottomley, P. S (1994) Methods of Soil Analysis, Microbiological and Biochemical Properties, Part II, Soil Science of America Inc., Wisconsin, USA.
- [27] WHO (2006) Guidelines for drinking water quality, 3rd edition. Geneva, Switzerland.
- [۱] اسماعیلی ساری، ع (۱۳۸۱) آلاینده‌ها بهداشت و استاندارد در محیط زیست، انتشارات دانشگاه تربیت مدرس.
- [۲] آقائاتی، ع (۱۳۸۱) زمین‌شناسی ایران، انتشارات سازمان زمین‌شناسی و اکتشافات معدنی کشور.
- [۳] برد، ک (۱۳۸۶) شیمی محیط زیست، عابدینی. م (مترجم). چاپ اول، مرکز نشر دانشگاهی.
- [۴] دولتی، ب (۱۳۸۴) بررسی احتمال تخلیه پتاسیم از خاک‌های تحت کشت آفتاب‌گردان در منطقه خوی، پایان‌نامه کارشناسی‌ارشد، دانشگاه تبریز، دانشکده کشاورزی.
- [۵] صابری، ج (۱۳۸۶) نقشه مطالعات ارزیابی منابع و قابلیت اراضی استان آذربایجان غربی، موسسه تحقیقات خاک و آب، سازمان تحقیقات کشاورزی و منابع طبیعی.
- [۶] غضبان، ف (۱۳۸۵) زمین‌شناسی زیست محیطی، چاپ اول، انتشارات دانشگاه تهران.
- [۷] کارآموز، م.، کراچیان، ر (۱۳۸۷) برنامه‌ریزی و مدیریت کیفی سیستم‌های منابع آب، انتشارات دانشگاه صنعتی امیرکبیر (پلی‌تکنیک تهران).
- [۸] ملکوتی، م. ج.، همایی، م (۱۳۸۳) حاصل‌خیزی خاک مناطق خشک و نیمه خشک (مشکلات و راه حل‌ها)، چاپ دوم، انتشارات دانشگاه تربیت مدرس تهران.
- [۹] نقشه زمین‌شناسی خوی، برگه ۱:۱۰۰۰۰۰ خوی، شماره ۴۶۶۷، سازمان زمین‌شناسی و اکتشافات معدنی کشور.
- [10] Alexander, E. B (2004) Serpentine soil redness, differences among peridotite and serpentinite materials, Klamath Mountains, California. *International Geology Review* 46, 754–764.
- [11] Association of Official Analytical Chemists. Official Methods Analysis of the AOAC (1995) 16th. ed. Ch.49. ASTM D 421 and d 422., AASHTO T 87-86 (1990) and T 88-90.
- [12] Inácio, M., Pereira, V., and Pinto, M (2008) The soil geochemical atlas of Portugal: overview and applications, *Journal of Geochemical Exploration* 98, 22–33.
- [13] Kierczak, J., Neel, C., Bril, H., and Puziewicz, J (2007) Effect of mineralogy and pedoclimatic variations on Ni and Cr distribution in serpentine soils under temperate climate. *Geoderma* 142, 165–177.
- [14] Klute, A (1986) Methods of Soil Analysis, Part I, Physical and Mineralogical Methods, 2nd edition, Soil Science Society of America Inc., Wisconsin, USA.
- [15] Lado, L. R., Hengl T., and Reuter, H. I (2008) Heavy metals in European soils: A geostatistical analysis of the FOREGS Geochemical database. *Geoderma*, 148, 189–199.