

بررسی زمین شیمی خاک‌های سطحی و نقش کانی‌شناسی در میزان دسترسی زیستی فلزات سنگین در منطقه‌ی سبزوار

سید علی مظهری

دانشگاه پیام نور، گروه علمی زمین شناسی، تهران ۴۶۹۷-۱۹۳۹۵-۱/ایران

(دریافت مقاله: ۹۵/۴/۸، نسخه نهایی: ۹۵/۶/۳۰)

چکیده: خاک‌های سطحی پهنه‌ی سبزوار از نظر خواص زمین‌شیمیایی به دو گروه خاک‌های سرپانتینی و خاک‌های غیرسرپانتینی تقسیم می‌شوند. خاک‌های سرپانتینی دارای Na_2O , Al_2O_3 , SiO_2 و بالاتر و Cu , Cr , Co , Ag , S , CaO , FeO , MgO , V و U , Ti , Sc , Li , Be , K_2O پایین‌تری نسبت به انواع غیرسرپانتینی هستند. از سوی دیگر، خاک‌های غیرسرپانتینی فراوانی عناصر خاکی نادر (REE) بالاتر و الگوی نموداری REE با تفکیک آشکار عناصر خاکی نادر سبک (LREE) به سنگین (HREE) را نشان می‌دهند ($\text{La}_N/\text{Yb}_N = 4.36-6.58$, $\Sigma\text{REE} = 31.89-58.3 \text{ ppm}$) در حالیکه خاک‌های سرپانتینی فراوانی REE کمتر با تهی-شدگی LREE را نمایش می‌دهند ($\text{La}_N/\text{Yb}_N = 0.69-0.77$, $\Sigma\text{REE} = 12.29-18.68 \text{ ppm}$). میزان عناصر کروم، نیکل و کبالت در تمام نمونه‌های مورد بررسی بالاتر از استانداردهای تعیین شده از نظر زیست محیطی هستند. آزمایش استخراج فلزات سنگین به روش DTPA نشان می‌دهد که میزان دسترسی زیستی این فلزات در خاک‌های سرپانتینی بالاتر از سایر نمونه‌های دیگرست. تجزیه گیاهان یونجه کشت شده در خاک‌های مختلف نیز انباشت زیستی بالاتر نمونه‌های خاک‌های سرپانتینی را تأیید می‌کند. تمام نمونه‌های خاکی در منطقه‌ی مورد بررسی خواص فیزیکی-شیمیایی (اسیدیته، میزان ماده آلی و ظرفیت تبادل کاتیونی) تقریباً مشابهی دارند و عامل اصلی مؤثر در تعیین دسترسی زیستی فلزات سنگین خاک، تغییرات کانی‌شناسی نمونه‌های برداشت شده است. وجود کانی‌های مستحکم اکسیدی دربردارنده‌ی فلزات سنگین در نمونه‌های غیرسرپانتینی مانع خروج و موجب پایین بودن دسترسی زیستی این عناصر در خاک‌های غیرسرپانتینی شده است؛ در حالیکه کانی‌های با شبکه‌ی بازتر مثل سرپانتین و تالک در نمونه‌های سرپانتینی عامل آزادسازی بیشتر و قابلیت دسترسی بالاتر فلزات سنگین بوده‌اند.

واژه‌های کلیدی: سبزوار؛ خاک سطحی؛ خاک‌های سرپانتینی؛ خاک‌های غیر سرپانتینی؛ دسترسی زیستی؛ انباشت زیستی.

مقدمه

فلزات سنگین در خاک نیز از طریق عوامل انسان‌زاد و هم به واسطه‌ی منابع طبیعی (زمین‌زاد) امکان پذیر است [۲]. در سال‌های اخیر بررسی‌های زیادی روی شیمی خاک و آلاینده‌ها و تعیین میزان آلودگی انجام گرفته، ولی بیشتر این پژوهش‌ها با هدف تعیین عوامل انسان‌زاد موجب آلودگی انجام شده است. با این حال، ترکیب خاک‌ها به شدت متأثر از عوامل زمین‌شیمیایی و کانی‌شناسی مواد سنگی اولیه است که موجب تنوع گسترده‌ی ترکیب فلزات سنگین در خاک‌ها می‌شوند [۱]. به همین دلیل است که بررسی زمین شیمی و کانی‌شناسی خاک‌ها دارای اهمیت فراوان است و باید در بررسی‌های زیست

سلامت انسان از راه‌های مختلف به کیفیت خاک و به ویژه به درجه‌ی آلودگی آن وابسته است [۱]. کیفیت و میزان آلودگی خاک بر سلامت انسان تأثیر مستقیم دارد. خاک چنانکه به عنوان مخزن عناصر ضروری برای رشد گیاهان عمل می‌کند، اگر آلوده شود می‌تواند با انتقال آلاینده‌ها به آب و چرخه‌ی غذایی، در نهایت منجر به ورود مواد سمی به انسان شود. بنابراین، پایش دقیق میزان عناصر مختلف در خاک (به خصوص عناصر سمی و فلزات سنگین) برای بررسی‌های زیست محیطی لازم است. آلودگی و غلظت بالای عناصر سمی به ویژه

محیطی خاک مورد توجه قرار گیرد.

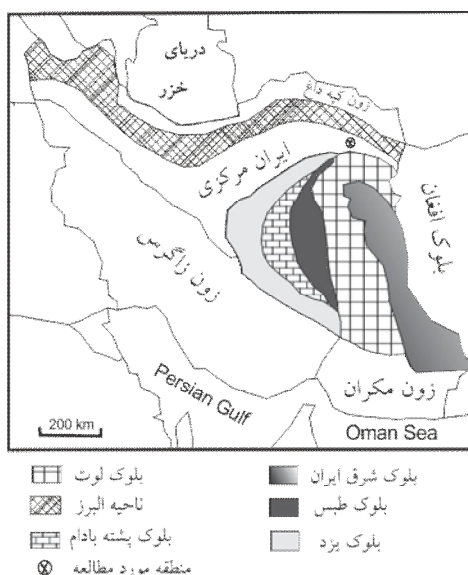
خاک‌های سرپانتینیتی به عنوان یک خاستگاه اصلی طبیعی از انباشت فلزات سنگین محسوب می‌شوند زیرا حاوی مقادیر بالای کروم، نیکل و کبالت هستند (۴۰۳). فلزات سنگین آلاینده‌های پایداری هستند که از طریق هوازدگی، فرسایش، شستشو و فرایندهای دیگر زمین‌شناسی - زیست محیطی می‌توانند وارد یک سیستم شده و موجب خطرهای جدی را موجب شوند. البته شواهد نشان می‌دهد که غلظت کلی فلز در خاک معیار کافی برای ارزیابی اثرات زیست محیطی نیست زیرا غلظت کل به تنهایی اطلاعاتی در مورد میزان دسترسی زیستی و سمی شدن فلزات ارائه نمی‌دهد (۵۰۴). بنابراین، تعیین شکل زمین شیمیایی و گونه‌ی شیمیایی فلزات در بخش‌های مختلف خاک برای پیش‌بینی تحرک و دسترسی زیستی فلزات سنگین در شرایط طبیعی بسیار اهمیت دارد (۷،۶). ناحیه‌ی سبزوار دربرگیرنده‌ی یکی از بزرگترین مجموعه‌ی افیولیتی ایران است که بخش بزرگ آن از سنگ‌های پردیوتیتی و سرپانتینیت‌ها تشکیل شده است. ترکیب بسیاری از خاک‌های این منطقه متأثر از این سنگ‌ها بوده و بررسی‌های گذشته نشان می‌دهد که حاوی مقادیر زیادی از فلزات سنگین یادشده هستند (۹،۸). در این پژوهش با نمونه‌برداری هدفمند از خاک‌های سطحی مناطق زیر کشت یونجه در ناحیه‌ی سبزوار سعی شده است تا ترکیب کانی‌شناسی و ویژگی‌های ژئوشیمیایی این خاک‌ها به همراه غلظت فلزات سنگین مورد بررسی قرار گیرند. علاوه بر بدست آوردن میزان غلظت کلی عناصر در خاک، میزان دسترسی زیستی عناصر دارای پتانسیل خطرناک زیست محیطی به روش DTPA تعیین شده و مقدار این عناصر در فراورده‌های خاک (گیاه یونجه) نیز بررسی شدند. مجموع این داده‌ها نقش عوامل زمین شیمیایی، ترکیب سنگ مادر و نوع کانی‌های حاضر در خاک را در میزان دسترسی زیستی فلزات سنگین مشخص می‌سازد.

زمین شناسی منطقه

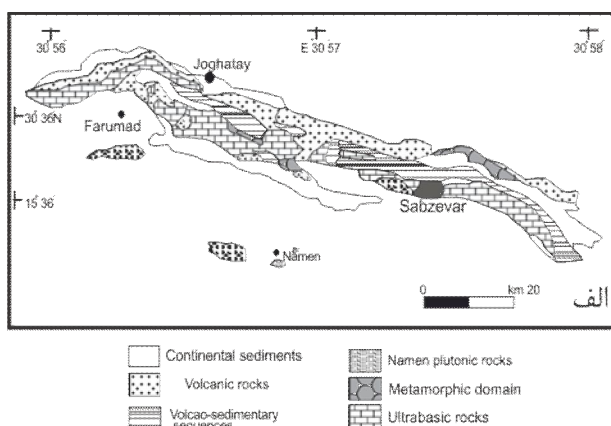
منطقه‌ی مورد بررسی شمال شرقی ایران قرار گرفته است و در تقسیم‌بندی مناطق زمین‌شناسی ایران در قلمرو ایران مرکزی قرار دارد (شکل ۱). پیلگر [۱۰] از این ناحیه به عنوان پهنه‌ی سبزوار یاد کرده است و علوی [۱۱] در نقشه‌ی زمین‌ساختی خاورمیانه، پهنه‌ی سبزوار را از ایران مرکزی جدا کرده است. کمربند افیولیتی بیشترین وسعت را در پهنه‌ی سبزوار تشکیل می‌دهد که به صورت نواری با روند تقریبی شمال‌غربی - جنوب - شرقی در حاشیه‌ی شمال شرقی ایران مرکزی قرار گرفته است. این مجموعه‌ی افیولیتی شامل کلیه‌ی بخش‌های یک دنباله‌ی

افیولیتی است که کاملاً تکتونیزه شده و بین بخش‌های مختلف انقطاع ایجاد شده است (شکل ۲ الف). افیولیت سبزوار شامل بخش گوشته‌ای سرپانتینیزه شده و دنباله‌ی سنگ‌های رسوبی - شیمیایی، دایک‌های دیابازی و گابروهای لایه‌ای و توده‌ای است که سن کرتاسه پسین تا پالئوسن را به آن نسبت داده‌اند [۱۳،۱۲]. علاوه بر این، سنگ‌های بازی دگرگون شده (شیست آبی، شیست سبز و آمفیولیت) در گستره‌های مختلف نیز در مجموعه‌ی افیولیتی ظاهر می‌شوند (شکل ۲ الف). این سنگ‌ها در کرتاسه پیشین (آلبین) دستخوش بیشترین دگرگونی شده‌اند [۱۵،۱۴]. علاوه بر سنگ‌های آذرین وابسته به دنباله‌ی افیولیتی که در پهنه‌ی سبزوار ظاهر شده‌اند، وسعت چشمگیری از این ناحیه به‌وسیله‌ی سنگ‌های ماگمایی غیرافیولیتی پوشیده شده است (شکل ۱ الف). این سنگ‌ها یا به صورت توده‌های نفوذی، نیمه عمیق و روانه‌های خروجی در نوار مجموعه‌ی افیولیتی رخنمون یافته‌اند [۱۶،۱۲] و یا در خارج از نوار افیولیتی (در نیمه جنوبی پهنه‌ی سبزوار) قرار گرفته‌اند [۱۸،۱۷]. بررسی‌ها نشان می‌دهند که بسیاری از سنگ‌های آتشفشانی ماهیت آداکیتی دارند [۱۹]. توده‌های ماگمایی نیز متنوع بوده و شامل فازهای مختلف فلسیک و مافیک می‌شوند [۲۰].

در این پژوهش با توجه به هدف مورد نظر یعنی بررسی عوامل زمین شیمیایی مؤثر بر غلظت و توزیع فلزات سنگین در خاک‌های این ناحیه، نمونه‌برداری هدفمند از خاک‌های زراعی گسترش یافته بر پهنه‌ی سبزوار انجام گرفت (شکل ۲ ب). جنس سنگ بستر این مناطق متفاوت و پراکندگی آنها نیز مختلف است که در ادامه به آنها اشاره خواهد شد. خاک‌های تشکیل شده در منطقه‌ی سبزوار معمولاً خاک‌های نابالغ با عمق کم هستند که اغلب حاوی قطعات نابرجای فراوانند [۹]؛ ولی میزان قطعات نابرجا در مناطق مختلف و به‌ویژه با توجه به ویژگی‌های توپوگرافی تغییر می‌کند. به طور کلی خاک‌های تشکیل شده در ارتفاعات خاک‌ها نابالغ و با ضخامت کم (Cambisol) هستند که بیشتر حاصل هوازدگی سنگ‌های زیرین هستند؛ ولی خاک‌های نواحی کم‌ارتفاع بیشتر از نوع fluvisol با قطعات نابرجای فراوان هستند [۹]. در این بررسی نمونه‌های خاک fluvisol از مناطق متفاوت سبزوار برداشت شدند. این مناطق دارای سنگ بسترهای مختلف هستند. البته با توجه به اینکه هوازدگی سرپانتینیت‌ها و سنگ‌های اولترامافیک تأثیر مهمی در ترکیب فلزات سنگین خاک‌های سبزوار دارد [۸، ۹]، تعداد مناطق برداشت شده از خاک‌های تشکیل شده روی این سنگ‌ها بیشتر است.



شکل ۱ موقعیت منطقه‌ی مورد بررسی در نقشه‌ی واحدهای زمین شناسی ایران [۲۱].



شکل ۲ الف) نقشه‌ی ساده‌ی زمین شناسی پهنه‌ی سبزوار (اصلاح شده از [۲۲]). ب) تصویر ماهواره‌ای پهنه‌ی سبزوار که در آن موقعیت مناطق نمونه برداری شده نشان داده شده‌اند.

روش پژوهش

با توجه به بررسی‌های گذشته و مقدماتی، هشت منطقه‌ی زراعی در پهنه‌ی سبزوار برای نمونه‌برداری خاک انتخاب شد (شکل ۲ ب). در هر منطقه بلوک‌هایی به وسعت ۰/۵ تا ۲ کیلومتر مربع مشخص شده و از هر بلوک سه تا پنج نمونه جمع‌آوری و با هم مخلوط گردید تا نمونه‌ی همگنی به وزنی حدود ۳ کیلوگرم از هر بلوک به دست آید. تمام نمونه‌ها از خاک‌های سطحی (عمق ۱۰ تا ۲۰ سانتی‌متر) برداشت شدند. بین این هشت نمونه، ۴ نمونه از خاک‌های سطحی بیشتر حاصل از هوازدگی سنگ‌های سرپانتینیتی و پریدوتیتی (خاک-های سرپانتینیتی) جمع‌آوری شده (نمونه‌های S2، S5، S6 و S8)، یک نمونه از دشت‌های سیلابی کم‌ارتفاع (S1)، یک نمونه از خاک‌های سطحی روی گرانیته‌ها (S4) و دو نمونه از خاک-های سطحی بر روی سنگ‌های آتشفشانی مختلف (S3، S7) برداشت شدند (شکل ۲ ب). نمونه‌های به دست آمده در هوا خشک شدند و از الک ۲mm عبور داده شد. در هر نمونه خاک پارامترهایی همچون میزان کربن (TOC)، pH و ظرفیت تبادل کاتیونی (CEC) برای شناخت بهتر ترکیب خاک و تفسیر ژئوشیمیایی، مورد استفاده گرفتند.

pH نمونه‌های خاک با استفاده از آب و 1MKCl با نسبت ۱:۲/۵ محلول/خاک اندازه‌گیری شد. اندازه‌گیری pH نمونه‌ها، با استفاده از pH متر مدل UB-5 انجام شد. TOC با استفاده از مدل اکسایشی تعیین گردید. روش مورد استفاده در این اندازه‌گیری، روش Walkley – Black بود که خاک را با اسید سولفوریک غلیظ و بی‌کرومات، مجاور کرده و پس از اتمام واکنش اکسایشی - احیاء، بی‌کرومات باقیمانده با فروآمونیم سولفات، عیارسنجی شد [۲۳].

برای تعیین میزان اکسیدهای اصلی و عناصر کمیاب به ترتیب آنالیزهای XRF و ICP-MS بر روی نمونه‌های خاک انجام گرفت. میزان اکسیدهای اصلی در روش XRF پس از گدازش با $Li_2B_4O_7$ در شرکت اهورا مزدا تعیین گردید. دقت آزمایش ۱/۵٪ ± برای تمرکز ۱۰٪ وزنی بوده است. میزان عناصر کمیاب به وسیله‌ی ICP-MS شرکت زرآما تعیین گردید. آماده‌سازی نمونه برای این بررسی بدین شکل صورت گرفت:

ابتدا ۰/۱۰۰۰ گرم از پودر نمونه در HNO_3+HF حل شده و سپس در یک ظرف تفلونی به میزان $180^\circ C$ نمونه گرما داده شد تا تبخیر کامل صورت گیرد و نمونه خشک شود. سپس نمونه در ۱۰۰ میلی‌لیتر محلول HNO_3 ۴٪ حل شد. دقت داده‌ها بهتر از ۵٪ ± برای غلظت ۱۰ ppm بوده است. ترکیب عناصر خاکی نادر (REE) به روش ICP-MS و در آزمایشگاه Actlabs کانادا تعیین شد. حد تشخیص برای این عناصر بدین شکل بوده است: ۰/۰۱ ppm برای Dy، Eu، Ho، Lu، Nd، Tb و ۰/۰۲ ppm برای Ce، Er، Gd، La، Pr، Sm و Yb. ترکیب کانی‌شناسی نمونه‌های خاکی به روش نیمه کمی پراش پرتو ایکس (XRD) در آزمایشگاه Actlabs انجام گرفت. الگوهای پراش با استفاده از پراش‌سنج Siemens D500 با یک تکفام ساز گرافیتی تطبیق داده شد. پراش‌سنج در ولتاژ ۴۰ kV و جریان ۳۰ mA با تابش $CuK\text{-}\alpha$ به کار گرفته شد. اسکن پراش‌ها در زوایای 2θ از 5° تا 65° و با قدرت تفکیک 0.02° با سرعت شمارش ۲ ثانیه در هر مرحله، اجرا شد. حد تشخیص کانی‌ها در این روش برای کانی‌های اکسیدی یک درصد و برای سایر کانی‌ها ۲ درصد می‌باشد. میزان دسترسی زیستی فلزات کروم، نیکل و کبالت در نمونه‌های خاک با استفاده از روش دی‌اتیلن تری‌آمین پنتااستیک اسید (DTPA) تعیین شد [۲۴]. برای این کار نخست ۵/۷ میلی‌لیتر اسید استیک به ۵۰۰ cc آب مقطر اضافه شد. سپس ۶۴/۳ میلی‌لیتر از NaOH یک نرمال به محلول اضافه و حجم آن به وسیله‌ی آب مقطر به یک لیتر رسانده شد تا pH محلول به دست آمده 4.93 ± 0.05 باشد. سپس به یک گرم از هر نمونه ۱۰ cc از محلول به دست آمده اضافه شد و به خوبی تکان داده شد. غلظت فلزات یاد شده در هر محلول با طیف‌سنج جذب اتمی به روش شعله‌ای (FAAS) در آزمایشگاه مرکزی دانشگاه تهران، تعیین شد.

نمونه‌های یونجه جمع‌آوری شده در هر مزرعه (نمونه‌ها از بخش‌های هوایی برداشت شده) ابتدا چند بار توسط آب دوبار تقطیر شده، شستشو داده شد. سپس نمونه‌ها در سایه و دمای حدود ۲۵ درجه‌ی سانتی‌گراد خشک گردید. پس از آن گیاه خشک شده خرد و به شکل پودر درآمد و برای بررسی در

ظرف‌های پلی‌اتیلن نگهداری شد. برای آنالیز یک محلول همگن از HNO_3 و H_2O_2 (به نسبت ۱:۲) تهیه شد و یک گرم از پودر نمونه‌ی گیاه در آن حل شد. این محلول تا دمای 130°C گرما داده شد تا حجم محلول به ۳ میلی‌لیتر کاهش یابد. سپس محلول سرد شد و با استفاده از صافی Whatman 42 به درون فلاسک ۲۵mL فیلتر شد. پس از آن محلول فیلترشده تا علامت فیلتر، رقیق شد [۶]. میزان عناصر Cr، Ni و Co در هر محلول با روش FAAS تعیین گردید.

برداشت

نتایج تجزیه‌ی شیمیایی اکسیدهای اصلی و پارامترهای فیزیکو-شیمیایی در جدول ۱ و عناصر کمیاب و عناصر خاکی نادر (REE) در جدول ۲ ارائه شده‌اند. مقادیر pH تمام نمونه‌ها نزدیک به خنثی و با تغییرات کم ($7.73-7.85$) است. محتوای مواد آلی ($\text{TOC} = 0.809-1.13\%$) درصد و ظرفیت تبادل کاتیونی ($\text{CEC} = 13.23-14.22 \text{ mol.kg}^{-1}$) نیز تغییرات کم نشان می‌دهد. اسیدیته و میزان pH نقشی به سزا در انحلال-پذیری و میزان دسترسی فلزات سنگین در خاک ایفا می‌کنند

[۲۵]. در منطقه‌ی سبزوار خاک‌های سطحی دارای pH یکنواخت هستند و تغییرات محسوسی در میزان اسیدیته‌ی آنها دیده نمی‌شود. به همین دلیل است که بین pH و میزان عناصر مختلف رابطه معناداری مشاهده نمی‌شود. میزان مواد آلی و CEC نیز در تمام نمونه‌های خاکی تقریباً مشابه‌اند بنابراین می‌توان گفت که خاک‌های مورد بررسی در شرایط فیزیکو-شیمیایی مشابه تشکیل شده‌اند و این عوامل تأثیر چشمگیری در تنوع ترکیبی و توزیع عناصر مختلف نداشته‌اند.

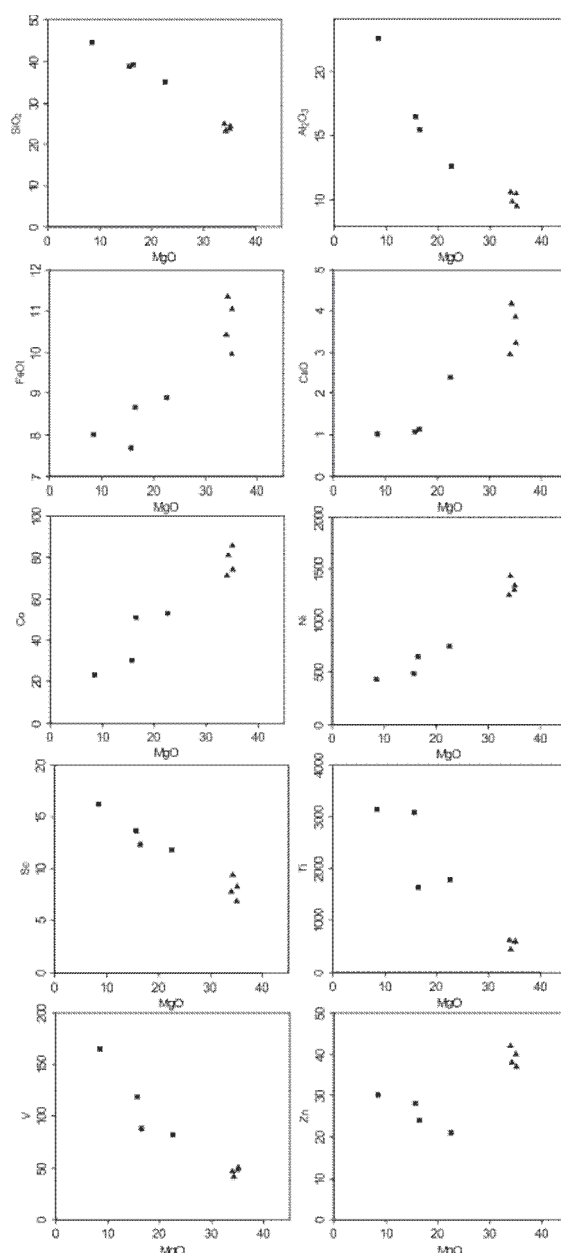
خاک‌های مورد بررسی از نظر میزان اکسیدهای اصلی و عناصر کمیاب، تنوع ترکیبی چشمگیری نشان می‌دهند. از نگاه کلی خاک‌های برداشت شده را می‌توان به دو گروه سرپانتینیتی (Se) و غیر سرپانتینیتی (Nse) رده‌بندی کرد (جدول ۱ و ۲). اصطلاح "خاک‌های سرپانتینیتی" به کلیه‌ی خاک‌هایی که دارای سنگ خاستگاه و مواد مادر سرپانتینیتی یا پریدوتیتی باشند، اطلاق می‌شود [۴]. خاک‌های سرپانتینیتی مورد بررسی ترکیب متمایزی نسبت به نمونه‌های غیر سرپانتینیتی نشان می‌دهند (شکل ۳).

جدول ۱ درصد اکسیدهای اصلی و خواص فیزیکو- شیمیایی نمونه‌های خاک مورد بررسی. مقادیر اکسیدهای اصلی برحسب درصد وزنی است. Se = خاک‌های سرپانتینیتی؛ Nse = خاک‌های غیرسرپانتینیتی؛ TOC = میزان مواد آلی به درصد؛ CEC = ظرفیت تبادل کاتیونی برحسب mol.kg^{-1} . دو ستون آخر به ترتیب ترکیب میانگین خاک‌های غیرسرپانتینیتی و سرپانتینیتی را نشان می‌دهد.

Sample	S1	S3	S4	S7	S2	S5	S6	S8	میانگین	میانگین
ID	Nse	Nse	Nse	Nse	Se	Se	Se	Se	Nse	Se
SiO ₂	۳۵.۱	۳۸.۸۷	۴۴.۶۵	۳۹.۳۲	۲۴.۳۷	۲۴.۸۴	۲۳.۲۲	۲۳.۷۸	۳۹.۴۹	۲۴.۰۵
TiO ₂	۰.۹۵	۰.۹۳	۰.۷۸	۰.۵۵	۰.۸۴	۰.۸۸	۰.۹۲	۰.۸۵	۰.۸۰	۰.۸۷
Al ₂ O ₃	۱۲.۶۳	۱۶.۴۶	۲۲.۵۴	۱۵.۴۷	۹.۵۱	۱۰.۶۳	۹.۸۳	۱۰.۵۴	۱۶.۷۸	۱۰.۱۳
FeOt	۸.۸۹	۷.۶۹	۸.۰۱	۸.۶۶	۱۱.۰۴	۱۰.۴۲	۱۱.۳۴	۹.۹۶	۸.۳۱	۱۰.۶۹
MgO	۲۲.۵۵	۱۵.۷۰	۸.۴۵	۱۶.۵۱	۳۵.۱۳	۳۳.۹۹	۳۴.۲۵	۳۵.۰۴	۱۵.۸۰	۳۴.۶۰
MnO	۰.۸۸	۰.۹۳	۱.۰۲	۰.۸۱	۰.۹۳	۰.۸۴	۰.۹۵	۱.۰۷	۰.۹۱	۰.۹۵
CaO	۲.۳۷	۱.۰۷	۱.۰۳	۱.۱۴	۳.۲۲	۲.۹۵	۴.۱۷	۳.۸۵	۱.۴۰	۳.۵۵
Na ₂ O	۱.۱۸	۲.۲۳	۲.۲۲	۱.۷۷	۰.۰۱	۰.۰۱	<۰.۰۱	۰.۰۱	۱.۸۵	۰.۰۱
K ₂ O	۰.۷۷	۱.۵۶	۱.۴۶	۱.۴۳	<۰.۰۱	۰.۰۱	<۰.۰۱	<۰.۰۱	۱.۳۱	۰.۰۱
P ₂ O ₅	۰.۱۳	۰.۰۶	۰.۰۸	۰.۰۱	۰.۰۱	۰.۰۱	<۰.۰۱	۰.۰۱	۰.۰۷	۰.۰۱
L.O.I.	۱۵.۳۱	۱۵.۰۳	۱۰.۹۸	۱۴.۵۲	۱۵.۴۲	۱۵.۷۲	۱۵.۵۷	۱۵.۳۹	۱۳.۹۶	۱۵.۵۳
Sum	۹۹.۸۸	۹۹.۶۰	۱۰۰.۲	۹۹.۳۸	۹۹.۵۵	۹۹.۴۶	۹۹.۳۰	۹۹.۴۳	۹۹.۷۷	۹۹.۴۴
pH	۷.۷۳	۷.۸۵	۷.۷۹	۷.۷۸	۷.۷۵	۷.۷۸	۷.۸۱	۷.۷۹	۷.۷۹	۷.۷۸
TOC	۰.۹۱۸	۰.۹۸۷	۱.۱۳۲	۱.۰۲۱	۰.۸۰۹	۰.۹۵۳	۰.۸۷۲	۰.۹۲۴	۱.۰۱۵	۰.۸۹۰
CEC	۱۳.۵۳	۱۴.۲۲	۱۳.۸۳	۱۳.۴۴	۱۳.۲۳	۱۳.۷۴	۱۴.۰۲	۱۳.۳۷	۱۳.۷۶	۱۳.۵۹

جدول ۲ نتایج حاصل از تجزیه شیمیایی عناصر کمیاب (برحسب ppm) نمونه‌های خاک مورد بررسی.

Sample	S1	S3	S4	S7	S2	S5	S6	S8	میانگین Nse	میانگین Se
ID	Nse	Nse	Nse	Nse	Se	Se	Se	Se		
Ag	۰٫۲۱	۰٫۱۶	۰٫۱۹	۰٫۱۶	۰٫۲۴	۰٫۲۵	۰٫۲۴	۰٫۲۳	۰٫۱۸	۰٫۲۴
As	۲٫۴	۴٫۷	۲٫۴	۲٫۵	۲٫۷	۲٫۶	۲٫۵	۲٫۶	۳	۲٫۶
Ba	۹۸	۱۷۴	۸۸	۷۸	۳۶	۳۴	۴۵	۳۷	۱۱۰	۳۸
Be	۰٫۲۳	۰٫۶۰	۰٫۷۰	۰٫۲۱	<۰٫۰۲	<۰٫۰۲	<۰٫۰۲	<۰٫۰۲	۰٫۴۳	<۰٫۰۲
Cd	۰٫۲۸	۰٫۳۰	۰٫۲۸	۰٫۲۷	۰٫۲۶	۰٫۲۷	۰٫۲۶	۰٫۲۷	۰٫۲۸	۰٫۲۷
Co	۵۳	۳۰	۲۳	۵۱	۷۴	۷۱	۸۱	۸۶	۳۹	۷۸
Cr	۱۲۴۷	۶۹۴	۹۰۲	۱۳۵۲	۱۲۸۳	۱۳۷۵	۱۴۴۸	۱۵۱۹	۱۰۴۹	۱۴۰۶
Cu	<۱	<۱	۲	<۱	۲۳	۱۴	۱۵	۹	۱	۱۵
Li	۱۱	۱۶	۲۰	۹	۳	۳	۲	۴	۱۴	۳
Mn	۶۷۰	۷۳۶	۸۷۶	۶۷۷	۶۵۸	۶۲۵	۶۸۰	۷۳۱	۷۴۰	۶۷۴
Ni	۷۴۶	۴۸۵	۴۳۱	۶۴۸	۱۳۳۹	۱۲۴۶	۱۴۳۰	۱۲۹۵	۵۷۸	۱۳۲۸
P	۳۳۵۴	۲۶۰۳	۲۹۵۸	۲۹۱۳	۲۳۷۵	۳۰۶۷	۲۸۹۲	۲۶۸۶	۲۹۵۷	۲۷۵۵
S	۲۱۳	۱۴۱	۱۰۸	۱۴۰	۳۲۳	۳۲۶	۳۰۶	۲۷۲	۱۵۱	۳۰۷
Sc	۱۱٫۸	۱۳٫۶	۱۶٫۳	۱۲٫۳	۸٫۳	۷٫۸	۹٫۴	۶٫۹	۱۳٫۵	۸٫۱
Sr	۳۴	۴۴	۱۰۸	۲۲	۴۶	۴۱	۵۴	۴۹	۵۲	۴۸
Th	۵٫۶	۷٫۳	۳٫۷	۶٫۰	۴٫۱	۳٫۷	۳٫۸	۳٫۶	۵٫۷	۳٫۸
Ti	۱۷۸۲	۳۰۸۷	۳۱۵۰	۱۶۴۲	۵۹۳	۶۱۲	۴۳۲	۵۷۸	۲۴۱۵	۵۵۴
U	۴٫۶	۵٫۴	۴٫۴	۴٫۵	۱٫۶	۲٫۲	۳٫۴	۳٫۰	۴٫۷	۳
V	۸۲	۱۱۸	۱۶۵	۸۸	۵۱	۴۷	۴۲	۴۹	۱۱۳	۴۷
Zn	۲۱	۲۸	۳۰	۲۴	۳۷	۴۲	۳۸	۴۰	۲۶	۳۹٫۲۵
Zr	۲۹	۵۰	۶۶	۲۲	۱۱	۷	۹	۷	۴۲	۸٫۵
La	۷٫۱۵	۱۱٫۷۸	۵٫۰۳	۵٫۱۳	۱٫۲۳	۱٫۷۵	۱٫۳۵	۱٫۵۱	۷٫۲۷	۱٫۴۶
Ce	۱۳٫۳۶	۲۲٫۳۱	۱۹٫۹۸	۱۰٫۰۸	۱٫۸۸	۱٫۹۳	۲٫۰۱	۲٫۰۸	۱۶٫۴۳	۱٫۹۸
Pr	۰٫۹۷	۲٫۰۱	۱٫۸۱	۰٫۸۵	۰٫۲۱	۰٫۴۰	۰٫۳۹	۰٫۴۱	۱٫۴۱	۰٫۳۵
Nd	۹٫۵۵	۱۲٫۸۵	۷٫۱۳	۸٫۸۵	۱٫۲۳	۱٫۲۵	۱٫۳۳	۱٫۴۴	۹٫۶۰	۱٫۳۱
Sm	۱٫۸۶	۲٫۲۳	۳٫۰۷	۱٫۸۳	۰٫۸۳	۰٫۹۱	۰٫۹۰	۰٫۹۵	۲٫۲۵	۰٫۹۰
Eu	۰٫۴۸	۰٫۵۸	۰٫۶۲	۰٫۴۲	۰٫۳۵	۰٫۴۲	۰٫۴۴	۰٫۴۶	۰٫۵۳	۰٫۴۲
Gd	۰٫۹۵	۱٫۴۳	۳٫۴۵	۰٫۹۰	۰٫۹۳	۱٫۱۲	۱٫۱۱	۱٫۳۲	۱٫۶۸	۱٫۱۲
Tb	۰٫۲۲	۰٫۲۵	۰٫۴۴	۰٫۲۰	۰٫۴۵	۰٫۶۰	۰٫۵۲	۰٫۶۹	۰٫۲۸	۰٫۵۷
Dy	۱٫۹۳	۲٫۲۵	۲٫۰۸	۱٫۷۷	۱٫۳۳	۱٫۵۸	۱٫۷۵	۱٫۷۸	۲٫۰۱	۱٫۶۳
Ho	۰٫۳۱	۰٫۴۱	۰٫۴۷	۰٫۲۱	۰٫۳۶	۰٫۳۶	۰٫۳۸	۰٫۳۹	۰٫۳۵	۰٫۳۷
Er	۰٫۷۴	۰٫۸۶	۱٫۴۵	۰٫۵۵	۱٫۲۱	۱٫۲۲	۱٫۴۰	۱٫۵۳	۰٫۹۰	۱٫۳۴
Tm	۰٫۱۵	۰٫۱۷	۰٫۱۸	۰٫۱۲	۰٫۳۲	۰٫۴۵	۰٫۴۲	۰٫۴۲	۰٫۱۶	۰٫۴۰
Yb	۰٫۸۷	۰٫۹۵	۰٫۵۲	۰٫۸۰	۱٫۱۲	۱٫۲۱	۱٫۳۳	۱٫۳۴	۰٫۷۹	۱٫۲۵
Lu	۰٫۱۹	۰٫۲۲	۰٫۲۲	۰٫۱۸	۰٫۸۴	۱٫۰۱	۱٫۱۲	۱٫۲۷	۰٫۲۰	۱٫۰۶
sumREE	۳۸٫۷۳	۵۸٫۳۰	۴۶٫۴۵	۳۱٫۸۹	۱۲٫۲۹	۱۴٫۲۱	۱۴٫۴۵	۱۵٫۶۸	۴۳٫۸۴	۱۴٫۱۶



شکل ۳ نمودارهای دوتایی نمایانگر تغییرات اکسیدهای اصلی و عناصر کمیاب خاک‌های مورد بررسی نسبت به MgO . مثلث نشان‌دهنده خاک‌های سرپانتینیته و مربع بیانگر خاک‌های غیرسرپانتینیته. علائم همانند شکل ۲ هستند.

در میان اکسیدهای اصلی، خاک‌های سرپانتینیته دارای MgO (۳۳-۳۵ wt%)، FeO_t (۹/۹۶-۱۱/۳۴ درصد وزنی) و CaO (۲/۹۵-۴/۱۷ wt%) بالاتری نسبت به نمونه‌های غیر سرپانتینیته هستند ($MgO = ۲۲/۵۵ - ۸/۴۵$ ؛ $FeO_t = ۷/۶۹-۸/۸۹$ و $CaO = ۱/۰۳-۲/۳۷$ درصد وزنی)؛ درحالی‌که در خاک‌های غیرسرپانتینیته میزان Al_2O_3 ، SiO_2 ، Li ، Be ، Sc ، Th ، Ti ، U و V همچون $HFSE$ و $LILIE$ به نسبت بالاتر است (جدول ۱ و شکل ۳). در مورد عناصر کمیاب نیز تفاوت چشمگیری بین این دو گروه دیده می‌شود. خاک‌های سرپانتینیته از گوگرد و فلزاتی همچون Ag ، Co ، Cr ، Cu و Ni غنی شده‌ترند و نمونه‌های غیرسرپانتینیته دارای غلظت بالاتری در بسیاری از عناصر

همچون Li ، Be ، Sc ، Th ، Ti ، U و V هستند. علائم همانند شکل ۲ هستند.

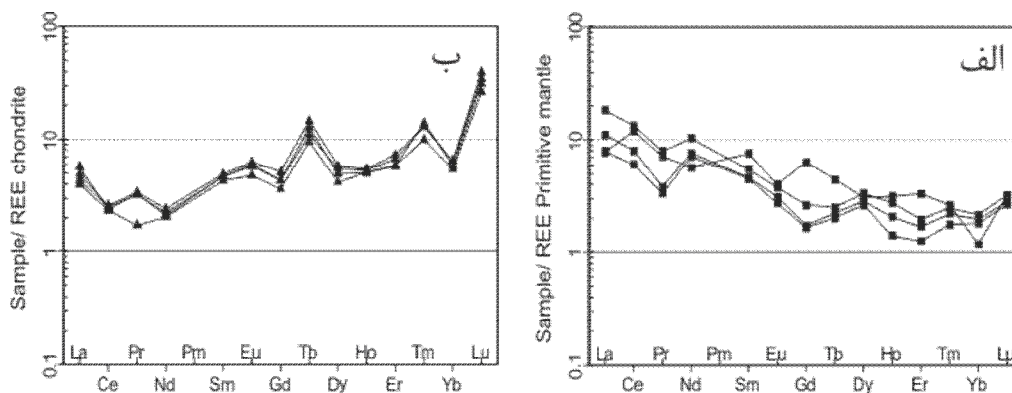
هستند (جدول ۲). این تفاوت‌های ترکیبی به خوبی بیانگر تفاوت در مواد مادر تشکیل دهنده این گروه‌ها هستند. خاک‌های سرپانتینیتی که بیشتر از سنگ‌های اولترامافیک و سرپانتینیت‌ها ریشه گرفته‌اند، بالطبع از عناصر موجود در سنگ مادر غنی‌تر هستند و به همین ترتیب خاک‌های حاصل از سنگ‌های نفوذی دیگر و آتشفشانی، فراوانی بیشتری از عناصر مواد مادر نشان می‌دهند. ولی نکته‌ی قابل تأمل در ترکیب خاک‌های غیرسرپانتینیتی، تمرکز نامعمول عناصر نیکل (۴۳۱-۷۴۶ ppm) و کروم (۶۹۴-۱۳۵۲ ppm) در این نمونه‌هاست. میزان این عناصر در سنگ‌های آتشفشانی و نفوذی منطقه‌ی سبزوار بسیار پایین‌تر از این مقادیر است [۲۰، ۱۹]. بنابراین قطعات حمل شده از واحدهای اولترامافیک در تمرکز این فلزات در خاک‌های غیرسرپانتینیتی نیز نقشی مؤثر داشته است.

نمودارهای عنکبوتی و میزان عناصر REE نمونه‌های خاکی این دو گروه نیز تفاوت زیادی با هم دارند (شکل ۴). در خاک‌های سرپانتینیتی، مجموع REE پایین (۱۸/۶۸-۱۲/۲۹ ppm) و تمرکز عناصر خاکی نادر سبک (LREE؛ ۰/۷۷ - ۰/۶۹ =

ارزیابی زیست محیطی ترکیب کلی خاک‌ها
در مقایسه‌ی ترکیب کلی خاک‌های مورد بررسی با استانداردهای تعیین شده برای خاک‌های ایران [۲۶]، تنها عناصر نیکل، کروم و کبالت دارای غلظت‌هایی بالاتر از حد مجاز (به ترتیب ۱۱۰، ۱۱۰ و ۵۰ برای Cr، Ni و Co) هستند. برای ارزیابی آلودگی خاک معمولاً از شاخص زمین انباشت (I_{geo}) استفاده می‌شود [۲۷]. این شاخص با رابطه‌ی زیر محاسبه می‌شود:

$$I_{geo} = \log_2 (C_n / 1.5 \times B_n)$$

که در آن I_{geo} شاخص زمین انباشت عنصر مورد نظر، C_n غلظت عنصر مورد نظر در نمونه‌ی خاک و B_n غلظت عنصر مورد نظر در زمینه و ضریب ۱/۵ نیز برای تصحیح سنگ‌شناسی اعمال می‌شود. بر اساس این شاخص، خاک‌ها از نظر آلودگی به هفت رده تقسیم می‌شوند (جدول ۳).



شکل ۴ نمودار توزیع عناصر خاکی نادر (REE) در خاک‌های غیرسرپانتینیتی (الف) و سرپانتینیتی منطقه مورد بررسی (بهنجار شده با کندریت [۲۸]).

جدول ۳ شاخص زمین انباشت و سطح آلودگی [۲۷].

رده	شاخص زمین انباشت	سطح آلودگی
۱	< ۰	غیرآلوده
۲	۰-۱	غیرآلوده تا آلودگی متوسط
۳	۱-۲	آلودگی متوسط
۴	۲-۳	آلودگی متوسط تا زیاد
۵	۳-۴	آلودگی زیاد
۶	۴-۵	زیاد آلوده تا به شدت آلوده
۷	> ۵	به شدت آلوده

در جدول ۴ مقادیر محاسبه شده I_{geo} برای عناصر مختلف در خاک‌های مورد بررسی آورده شده‌اند. از میانگین پوسته‌ی زمین [۲۹] به عنوان مقادیر غلظت زمینه در محاسبه شاخص زمین انباشت مورد استفاده قرار گرفت. چنانکه نتایج نشان می‌دهد به جز نیکل، کروم و در برخی نمونه‌ها کبالت، و سایر فلزات سنگین دارای پتانسیل خطر زیست‌محیطی نیستند. بنابراین در اینجا تمرکز اصلی بر روی این سه عنصر خواهد بود. البته چنانکه قبلاً اشاره شد، غلظت عناصر در ترکیب کلی خاک همیشه معیار مناسبی برای ارزیابی آلودگی خاک نیست، بلکه آن بخشی از تمرکز فلزات سنگین اهمیت دارد که برای گیاهان و موجودات زنده قابل دسترس باشد.

میزان دسترسی زیستی فلزات سنگین در نمونه‌های خاک و

میزان تمرکز آن‌ها در یونجه

برای تعیین میزان دسترسی عناصر از روش‌های مختلف استخراج منفرد یا متوالی استفاده می‌شود. بررسی‌های انجام شده روی خاک‌های سرپانتینیتی نشان داده است که روش DTPA کارآمدترین روش استخراج برای تعیین میزان دسترسی زیستی گیاهان خاک است [۳۰]. داده‌های حاصل از این آزمایش برای نمونه‌های خاکی منطقه‌ی مورد بررسی در جدول ۵ نشان داده شده است. با نگاه به این داده‌ها می‌توان دریافت که دسترسی زیستی فلزات سنگین در خاک‌های سرپانتینیتی به طور قابل توجهی بالاتر از گروه دیگر است.

میزان کبالت استخراج شده به روش DTPA (Co_{DTPA}) در خاک‌های سرپانتینیتی (۴/۴۰-۷/۱۴ ppm) به بیش از دو برابر خاک‌های ناسرپانتینیتی (۱/۲-۲/۵۹ ppm) می‌رسد. میزان کبالت در ترکیب کلی خاک‌های سرپانتینیتی نیز بیشتر بود ولی نسبت میزان دسترسی زیستی به غلظت کل آن در مقایسه با خاک‌های ناسرپانتینیتی بیشتر شده است. اگر میزان دسترسی زیستی را به صورت درصد عنصر استخراج شده به غلظت کل در نظر بگیریم (در مورد کبالت با نماد Co_{per})، این مقدار در خاک‌های سرپانتینیتی بین ۶/۱۹ تا ۸/۳۰ درصد است درحالیکه خاک‌های ناسرپانتینیتی Co_{per} کمتر از ۵/۲۲٪ دارند (جدول ۵). کروم در کلیه نمونه‌های مورد بررسی استخراج پذیری پایین دارد و میزان دسترسی زیستی آن همیشه کمتر از یک درصد است. این موضوع مطابق با سایر بررسی‌هاست که نشان داده کروم معمولاً در خاک به شکل یک عنصر غیرقابل دسترس برای گیاهان ظاهر می‌شود [۵، ۷، ۳۰]. البته در مورد کروم نیز میزان Cr_{DTPA} در خاک‌های سرپانتینیتی فراتر از نمونه‌های ناسرپانتینیتی است. نیکل بیشترین مقدار قابل استخراج به روش DTPA را نشان می‌دهد به طوریکه به بیشتر از ۱۷۸ ppm نیز می‌رشد (جدول ۵). میزان دسترسی زیستی نیکل در خاک‌های سرپانتینیتی (۱۱-۱۲/۵٪) نیز بالاتر از خاک‌های غیر سرپانتینیتی (۵/۶-۷٪) است.

جدول ۴ محاسبه شاخص زمین انباشت (I_{geo}) برای فلزات سنگین نمونه‌های خاک مورد بررسی

Sample	S1	S3	S4	S7	S2	S5	S6	S8
ID	Nse	Nse	Nse	Nse	Se	Se	Se	Se
$I_{geo}Ag$	۰/۱۰۷	-۰/۲۸۵	-۰/۰۳۷	-۰/۲۸۵	۰/۳۰۰	۰/۳۵۸	۰/۳۰۰	۰/۲۳۸
$I_{geo}As$	-۳/۰۲۲	-۲/۰۵۳	-۳/۰۲۲	-۲/۹۶۳	-۲/۸۵۲	-۲/۹۰۷	-۲/۹۶۳	-۲/۹۰۷
$I_{geo}Co$	۰/۸۹۵	۰/۰۷۴	-۰/۳۰۹	۰/۸۴۰	۱/۳۷۷	۱/۳۱۷	۱/۵۰۷	۱/۵۹۳
$I_{geo}Cr$	۳/۲۰۷	۲/۳۶۲	۲/۷۴۰	۳/۳۲۴	۳/۲۴۸	۳/۳۴۸	۳/۴۲۳	۳/۴۹۲
$I_{geo}Cu$	-	-	-۵/۰۷۷	-	-۱/۵۵۳	-۲/۲۶۹	-۲/۱۷۰	-۲/۹۰۷
$I_{geo}Mn$	-۰/۹۲۸	-۰/۷۹۳	-۰/۵۴۱	-۰/۹۱۳	-۰/۹۵۴	-۱/۰۲۹	-۰/۹۰۷	-۰/۸۰۳
$I_{geo}Ni$	۳/۳۱۴	۲/۶۹۳	۲/۵۲۳	۳/۱۱۱	۴/۱۵۸	۴/۰۵۴	۴/۲۵۳	۴/۱۱۰
$I_{geo}Sc$	-۰/۷۲۵	-۰/۵۲۰	-۰/۲۵۹	-۰/۶۶۵	-۱/۲۳۲	-۱/۳۲۲	-۱/۰۵۳	-۱/۴۹۹
$I_{geo}Ti$	-۰/۵۸۸	-۰/۳۴۹	-۰/۳۴۱	-۰/۶۲۳	-۱/۰۶۶	-۱/۰۵۲	-۱/۲۰۳	-۱/۰۷۷
$I_{geo}V$	-۱/۲۵۰	-۰/۷۲۵	-۰/۲۴۱	-۱/۱۴۸	-۱/۹۳۵	-۲/۰۵۳	-۲/۲۱۵	-۱/۹۹۳
$I_{geo}Zn$	-۲/۷۶۳	-۲/۳۴۷	-۲/۲۴۸	-۲/۵۷۰	-۱/۹۴۵	-۱/۷۶۳	-۱/۹۰۷	-۱/۸۳۳

جدول ۵ میزان عناصر سنگین استخراج شده به روش DTPA (با زیرنویس DTPA در هر عنصر)، درصد نسبت این میزان به غلظت کل (با زیرنویس per برای هر عنصر)، غلظت فلزات سنگین در گیاه یونجه (با زیرنویس alfafa برای هر عنصر) و فاکتور انباشت زیستی فلزات سنگین (با زیرنویس BCF برای هر عنصر). غلظت‌های استخراج DTPA و گیاه برحسب ppm می‌باشد.

Sample ID	S1	S3	S4	S7	S2	S5	S6	S8
	Nse	Nse	Nse	Nse	Se	Se	Se	Se
Co _{DTPA}	۲,۵۹	۱,۷۱	۱,۲۰	۲,۱۴	۵,۱۸	۴,۴۰	۶,۳۲	۷,۱۴
Cr _{DTPA}	۳,۷۴	۲,۴۹	۱,۵۵	۳,۳۷	۸,۵۶	۷,۳۸	۸,۴۹	۷,۲۷
Ni _{DTPA}	۴۵,۴۸	۳۱,۳۸	۲۴,۰۲	۴۵,۶۷	۱۵۶,۵۳	۱۵۰,۷۹	۱۷۸,۳۵	۱۴۲,۳۲
Co _{per}	۴,۸۹	۵,۷۰	۵,۲۲	۴,۲۰	۷,۰۰	۶,۲۰	۷,۸۰	۸,۳۰
Cr _{per}	۰,۳۰۰	۰,۳۵۹	۰,۱۷۲	۰,۲۴۹	۰,۶۶۷	۰,۵۳۷	۰,۵۸۶	۰,۴۷۹
Ni _{per}	۶,۱۰	۶,۴۷	۵,۵۷	۷,۰۵	۱۱,۶۹	۱۲,۱۰	۱۲,۴۷	۱۰,۹۹
Co _{alfafa}	۰,۴۹	۰,۵۷	۰,۳۹	۰,۳۶	۱,۸۰	۱,۷۲	۲,۰۸	۲,۲۵
Cr _{alfafa}	۱,۱۸	۱,۱۵	۰,۳۸	۱,۰۶	۱۳,۲۷	۹,۵۶	۱۱,۲۵	۶,۰۳
Ni _{alfafa}	۲,۹۵	۲,۰۳	۱,۴۹	۳,۹۱	۱۷,۰۳	۱۷,۲۶	۲۰,۶۹	۱۳,۷۴
Co _{BCF}	۰,۰۰۹۲	۰,۰۱۹۰	۰,۰۱۷۰	۰,۰۰۷۱	۰,۰۲۴۳	۰,۰۲۴۲	۰,۰۲۵۷	۰,۰۲۶۲
Cr _{BCF}	۰,۰۰۰۹۵	۰,۰۰۱۶۶	۰,۰۰۰۴۲	۰,۰۰۰۷۸	۰,۰۱۰۳۴	۰,۰۰۶۹۵	۰,۰۰۷۷۷	۰,۰۰۳۹۷
Ni _{BCF}	۰,۰۰۴۰	۰,۰۰۴۲	۰,۰۰۳۵	۰,۰۰۶۰	۰,۰۱۲۷	۰,۰۱۳۹	۰,۰۱۴۵	۰,۰۱۰۶

سرپانتینیتی دارای BCF بالاتری در مقایسه با خاک‌های غیرسرپانتینیتی هستند.

ترکیب کانی‌شناسی نمونه‌های خاک

درصد فراوانی کانی‌های موجود در نمونه‌های خاک ناحیه سبزوار در جدول ۶ آورده شده است. خاک‌های سرپانتینیتی دارای سرپانتین و تالک فراوان می‌باشند در حالیکه این کانی‌ها در خاک‌های غیرسرپانتینیتی به ندرت دیده می‌شوند. کلریت، کرومیت و اکسیدهای آهن از کانی‌های رایج هر دو گروه هستند البته درصد این کانی‌ها متفاوت است به طوریکه میزان کلریت در خاک‌های سرپانتینیتی به نسبت بالاتر است، در حالیکه خاک‌های غیر سرپانتینیتی کرومیت و اکسیدهای آهن بیشتری دارند (جدول ۶). کانی‌های رسی و مواد بی‌شکل در همه‌ی نمونه‌های خاک وجود دارند البته میزان مواد بی‌شکل در خاک‌های سرپانتینیتی به نسبت بیشتر است.

بحث

داده‌های شیمیایی خاک‌های پهنه‌ی سبزوار حاکی از مقادیر بالای فلزات کروم، نیکل و کبالت در آنهاست. تمرکز بالای این فلزات در خاک‌ها، آنها را به عنوان خطر بالقوه زیست محیطی مطرح می‌کند. البته آزمایش‌های انجام شده برای تعیین میزان دسترسی زیستی (DTPA) نشان می‌دهد که تنها بخشی از غلظت اندازه‌گیری شده در ترکیب کلی خاک‌ها برای گیاهان قابل دسترس است. در بخش‌های پیش اشاره شد که خاک‌های

داده‌های تعیین غلظت فلزات کبالت، کروم و نیکل گیاه یونجه کشت شده در خاک‌های مورد بررسی نیز در جدول ۵ ارائه شده است. تفاوت معنی داری بین میزان فلزات سنگین یونجه کشت شده در خاک‌های سرپانتینیتی و غیرسرپانتینیتی مشاهده می‌شود. میزان کبالت یونجه (Co_{alfafa}) در خاک‌های غیرسرپانتینیتی کمتر از ۰/۶ ppm است، در حالیکه این میزان در خاک‌های سرپانتینیتی بین ۱/۷۰ تا ۲/۲۵ ppm متغیر است. مقدار Cr_{alfafa} خاک‌های غیرسرپانتینیتی نیز پایین است (۱/۲ ppm). در مقابل این میزان در یونجه‌ی خاک‌های سرپانتینیتی به بیش از ۱۳ ppm می‌رسد. غلظت نیکل در یونجه (همانند استخراج DTPA) بیشتر از دو عنصر قبلی است به طوریکه در خاک‌های سرپانتینیتی Ni_{alfafa} بین ۱۳/۷۴ تا ۲۰/۶۹ ppm و در خاک‌های ناسرپانتینیتی Ni_{alfafa} بین ۱/۴۹ تا ۳/۹۱ ppm تغییر می‌کند (جدول ۵).

فاکتور انباشت زیستی (BCF) به عنوان شاخصی برای انتقال عنصر از خاک به گیاه تعریف می‌شود و عبارت است از:

$$BCF = C_{\text{plant}} / C_{\text{soil}}$$

در این فرمول C_{plant} غلظت عنصر در گیاه و C_{soil} غلظت عنصر در خاک (غلظت کلی خاک) است. محاسبات فاکتور انباشت زیستی (جدول ۵) نشان می‌دهد که نیکل نسبت به کبالت و کروم انباشت بیشتری را در میان تمام نمونه‌های یونجه نشان می‌دهد؛ البته در اینجا نیز گیاهان روییده در خاک‌های

مورد بررسی در پهنه‌ی سبزوار دارای خواص فیزیکی- شیمیایی (pH، TOC و CEC) مشابه هستند و بنابراین، این پارامترها نمی‌توانند عامل اصلی در تنوع ترکیبی و میزان دسترسی زیستی عناصر در خاک‌های منطقه باشند. فلزات سنگین موجود در ترکیب خاک از طریق یک رشته فرایندهای فیزیکی، شیمیایی و زیستی (همچون جذب، انحلال، همبافت‌سازی و ...) به شکل‌های مختلف ژئوشیمیایی تبدیل می‌شوند [۳۱]. بنابراین، میزان سمی بودن و دسترسی زیستی فلزات سنگین در خاک، علاوه بر غلظت کل آنها، بستگی به شکل‌های تشکیل آنها دارد. به عنوان مثال بررسی‌ها نشان داد که فلزات سنگین زمانی که متصل به ساختارهای بلوری فشرده و سخت (همچون کانی‌های اکسیدی و سیلیکات‌های مستحکم) باشند، قابلیت دسترسی زیستی ندارند و معمولاً وارد فازهای محلول نمی‌شوند [۳۲]. این بخش از فلزات سنگین معمولاً در روش‌های استخراجی نیز وارد نمی‌شود و از نظر زیستی غیر قابل دسترسی هستند. دلیل اصلی کاهش میزان استخراج فلزات سنگین با روش DTPA نسبت به غلظت کلی در نمونه‌های خاک سبزوار نیز همین امر است. وجود کانی‌های مختلف سیلیکاتی و اکسیدی در خاک‌های سبزوار عامل اصلی جلوگیری از آزادسازی فلزات سنگین و کاهش میزان دسترسی زیستی آنهاست.

توزیع غلظت‌های مختلف بدست آمده از خاک‌ها و گیاهان مورد بررسی به همراه نسبت‌ها و فاکتورهای مورد بحث، در شکل ۵ آورده شده‌اند. چنانکه در تصویر دیده می‌شود، معمولاً در نمونه‌هایی که دارای غلظت کلی بالاتری از یک فلز سنگین هستند، میزان دسترسی بالاتر و تمرکز فلز در گیاه کشت شده روی نمونه نیز بیشتر است. البته، این نظم به طور کامل برقرار نیست و به ویژه میزان قابل دسترسی یا جذب شده در گیاه متناسب با تفاوت غلظت‌های نمونه‌های خاک نیست. به عنوان مثال در خاک‌های سرپانتینی ترتیب افزایش غلظت کلی نیکل بدین قرار است (جدول ۲): $S_6 < S_2 < S_8 < S_5$ ؛ درحالیکه از نظر میزان استخراج شده به روش DTPA، نمونه S_5 غلظت بالاتری از S_8 دارد و در تجزیه یونجه کشت شده بر روی نمونه‌های خاکی مورد بررسی، غلظت نیکل در نمونه‌ی S_5 از هر دو نمونه‌ی S_8 و S_2 بیشتر است (جدول ۵). با دقت بر روی مجموع داده‌ها و روابط بدست آمده از این نمونه‌های خاکی مشاهده می‌شود که بهترین همخوانی بین نسبت میزان استخراج شده به غلظت کل (D/T در شکل ۵) و فاکتور انباشت

زیستی (BCF) وجود دارد. این امر نشان می‌دهد که روش DTPA، شیوه‌ی استخراجی مناسب برای تعیین قابلیت دسترسی زیستی نمونه‌های خاکی سبزوار بوده است زیرا ارتباط مستقیمی بین انباشت فلزات سنگین در بافت گیاهی و غلظت بدست آمده از این روش استخراجی دیده می‌شود.

با توجه به ثابت بودن شرایط فیزیکی- شیمیایی (اسیدی، مواد آلی و ظرفیت تبادل کاتیونی)، تفاوت میزان دسترسی زیستی عناصر سنگین در خاک‌ها را می‌توان به نوع مواد مادر و ترکیب کانی‌شناسی وابسته دانست. با نگاه به درصد کانی‌های موجود در نمونه‌های خاک (جدول ۶) می‌توان دریافت که تفاوت کانی‌شناسی می‌تواند نقشی به سزا در میزان دسترسی فلزات سنگین داشته باشد. چنانکه اشاره شد، خاک‌های سرپانتینی میزان دسترسی زیستی بالاتری را نسبت به نمونه‌های غیرسرپانتینی نشان می‌دهند. عناصر نیکل، کروم و کبالت در نمونه‌های خاک می‌توانند در ساختار کانی‌های سیلیکاتی (همچون تالک، سرپانتین و کلریت)، کانی‌های اکسیدی (کرومیت، مگنتیت و انواع هیدروکسیدها) و مواد غیر بلورین (بی‌شکل) جای بگیرند [۳۰]. مقاومت این کانی‌ها در مقابل انحلال و آزادسازی فلزات سنگین متفاوت است. به طور کلی کانی‌های اکسیدی مقاومت بیشتری نسبت به کانی‌های سیلیکاتی نشان می‌دهند [۳۰]. بین کانی‌های اکسیدی نیز معمولاً گروه‌های آبدار سریعتر فلزات سنگین را آزاد می‌کنند [۳۳]. مواد غیر بلورین و بی‌شکل نیز دارای قابلیت آزادسازی بالاتری از فلزات سنگین به نسبت بلورها هستند [۳۴]. خاک-های سرپانتینی دارای نسبت بالایی از کانی‌های سیلیکاتی حاوی عناصر Ni، Cr و Co هستند و میزان کانی‌های اکسیدی در آنها به نسبت پایین‌تر از خاک‌های غیرسرپانتینی است (جدول ۶). میزان بالاتر آزادسازی این فلزات سنگین در خاک-های سرپانتینی و مقادیر بیشتر فاکتور انباشت زیستی در گیاهان رشد کرده روی این خاک‌ها نشان می‌دهد که درصد چشمگیری از این عناصر در کانی‌های سیلیکاتی (تالک، سرپانتین و کلریت) جای داشته‌اند که به نسبت کانی‌های اکسیدی بهتر، این عناصر را وارد محیط محلول و قابل دسترسی برای گیاهان ساخته‌اند. از آن سو در خاک‌های غیرسرپانتینی این فلزات سنگین بیشتر در ساختار کانی‌های اکسیدی جای گرفته‌اند که مقاوم بوده و از آزادسازی و انحلال عناصر پیشگیری کرده‌اند. میزان مواد بی‌شکل نیز در خاک‌های

سرپانتینی به نسبت بیشتر است که این نیز به نوبه خود در دسترسی بیشتر فلزات سنگین نقش داشته است.

بررسی دقیق تغییرات میزان دسترسی زیستی و BCF در نمونه‌های هر گروه خاکی (سرپانتینی و غیرسرپانتینی) نیز نقش کانی‌شناسی را تأیید می‌کند. به عنوان مثال در مورد عنصر نیکل که در بالا اشاره شد، ترکیب کانی‌شناسی خاک‌های سرپانتینی می‌تواند توجه کننده‌ی تفاوت بین میزان دسترسی زیستی و غلظت کل در نمونه‌های مختلف باشد. وجود Ni در ترکیب کانی‌هایی مثل سرپانتین و تالک به آزادسازی و دسترسی زیستی این عنصر در خاک کمک زیادی خواهد کرد [۳۳]. در خاک‌های سرپانتینی میزان Ni_{BCF} و Ni_{per} ارتباط کاملاً مستقیمی با مجموع کانی‌های سرپانتین، تالک و کلریت دارد به طوریکه نمونه‌ی S6 که دارای بیشترین میزان از این سه کانی است (۵۶ درصد)، دارای بالاترین مقادیر Ni_{BCF} (۱۴۵٪) و Ni_{per} (۱۲/۴۷٪) است. فراوانی این سه کانی در نمونه‌های دیگر خاک‌های سرپانتینی به ترتیب در S5، S2 و S8 کاهش می‌یابد و به همین ترتیب از میزان Ni_{BCF} و Ni_{per} نیز کاسته می‌شود (جدول‌های ۵ و ۶). در مورد خاک‌های غیرسرپانتینی نیز وجود مقادیر چشمگیری از کانی‌های یاد

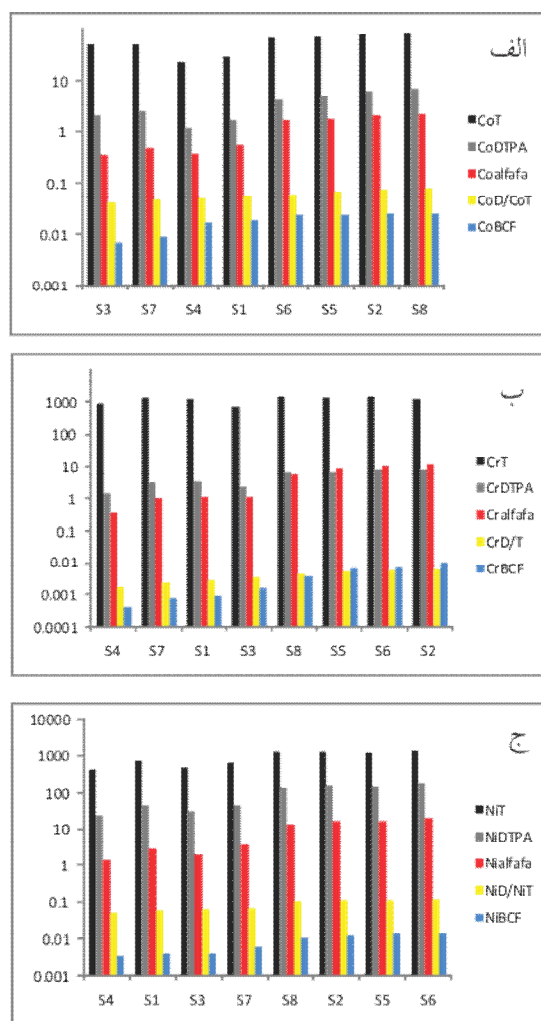
شده در نمونه‌ی S7 (۲۵٪ درصد، جدول ۶) موجب شده میزان Ni_{per} و Ni_{BCF} بالاتر از نمونه‌های دیگر خاک‌های ناسرپانتینی باشد. با کاهش میزان کانی‌های سرپانتین و تالک در نمونه‌های S1، S3 و S4، میزان دسترسی زیستی هم کاهش می‌یابد.

در مورد عنصر کروم نیز می‌توان گفت کانی‌های اصلی کنترل کننده‌ی غلظت کلی و میزان دسترسی زیستی این عنصر در خاک‌های مورد بررسی کانی‌های اکسیدی (به ویژه کرومیت) هستند. ترتیب فراوانی کانی‌های اکسیدی در نمونه‌های منطقه بدین شکل است (جدول ۶): $S2 < S6 < S5 < S8 < S3 < S1 < S7 < S4$

درحالی‌که ترتیب میزان دسترسی زیستی و فاکتور انباشت زیستی برای عنصر کروم درست عکس این روند است به طوریکه بیشترین میزان Cr_{BCF} و Cr_{per} به نمونه S2 و کمترین آن به نمونه S4 وابسته است (جدول ۵). این داده‌ها بیانگر همین واقعیت است که کانی‌های اکسیدی به صورت کانی‌های مقاوم از آزادسازی و انحلال فلزات سنگین در شبکه‌ی بلوری خود جلوگیری می‌کنند [۳۰، ۳۳].

جدول ۶ فراوانی فازهای جامد و درصد کانی‌های خاک‌های مورد بررسی بر اساس داده‌های XRD

Sample ID	S1	S3	S4	S7	S2	S5	S6	S8
	Nse	Nse	Nse	Nse	Se	Se	Se	Se
سرپانتین	۳	۴	<۲	۹	۲۴	۲۴	۲۷	۲۱
تالک	<۲	۲	<۲	۵	۱۱	۱۳	۱۴	۱۱
کلریت	۸	۹	۱۲	۱۱	۱۲	۱۴	۱۵	۱۲
اسپینل (کرومیت و مگنتیت)	۹	۸	۱۲	۱۰	۴	۷	۵	۷
هماتیت	۳	۳	۵	۴	۳	۲	۲	۳
گوتیت	۲	<۱	۲	۲	<۱	۲	<۱	<۱
فری هیدریت	۳	۴	۴	۵	<۱	<۱	۲	۳
کانی‌های رسی	۲۸	۲۰	۱۱	۱۷	۲۲	۹	۱۱	۱۴
کوارتز	۱۰	۲۶	۳۵	۷	۲	۲	<۲	۳
پلاژیوکلاز	۱۶	۸	۵	۱۹	۴	۶	۵	۶
فلدسپار پتاسیم	۲	۸	۹	۳	<۲	<۲	۲	<۲
کلسیت	۲	۳	<۲	۲	<۲	<۲	۲	۳
مسکوویت	<۲	۲	۳	<۲	<۲	<۲	<۲	<۲
مواد آمورف	۱۳	<۲	<۲	۵	۱۶	۱۹	۱۴	۱۵
مجموع کانی‌های اکسیدی	۱۷	۱۵	۲۳	۲۱	۷	۱۱	۹	۱۳
مجموع سرپانتین، تالک و کلریت	۱۱	۱۵	۱۲	۲۵	۴۷	۵۱	۵۶	۴۴



شکل ۵ نمایش توزیع تمرکز فلزات سنگین کبالت (الف)، کروم (ب) و نیکل (ج) در خاک‌های سطحی منطقه‌ی سبزوار. پسوند T نشانگر غلظت کل، DTPA میزان استخراج شده با این روش، D/T نسبت میزان استخراج شده به غلظت کل، alfafa غلظت در یونجه و BCF فاکتور انباشت زیستی هستند. ترتیب قرار گرفتن نمونه‌ها به ترتیب از چپ به راست با توجه به افزایش میزان دسترسی زیستی و فاکتور انباشت زیستی برای هر عنصر است.

در مورد عنصر کبالت روند کلی مشابه دو عنصر دیگر است یعنی میزان دسترسی زیستی در خاک‌های سرپانتینیته بیشتر از نمونه‌های دیگر است اما جزئیات تغییرات مقادیر پیچیده‌تر از این دو عنصر است (شکل ۵ الف). یک عامل برای این پیچیدگی می‌تواند تأثیر بیشتر سایر کانی‌ها در توزیع کبالت باشد [۳۵].

برداشت

داده‌های ژئوشیمیایی خاک‌های سطحی منطقه‌ی سبزوار بیانگر میزان بالای عناصر کروم، کبالت و نیکل در آنهاست. این غلظت

بالا حاصل خاستگاه زمین زاد به واسطه‌ی دگرسانی و هوازدگی سنگ‌های اولترامافیکی و سرپانتینیته‌است. خاک‌های این ناحیه از انواع نابالغ و با ضخامت کم هستند و معمولاً حاوی قطعات نابرجای فراوانی هستند. همین قطعات نابرجا موجب شده که فراوانی عناصر یاد شده در خاک‌های غیرسرپانتینیته نیز بسیار بالاتر از حد معمول باشد. خواص فیزیکی- شیمیایی (اسیدیته، مواد آلی و ظرفیت تبادل کاتیونی) در تمام خاک‌های پهنه‌ی سبزوار مشابه‌اند و تأثیر زیادی در توزیع فلزات سنگین و میزان دسترسی زیستی آنها نداشته است. آزمایش تعیین

toposequence", Soil Science Society of America Journal. **75** (2011) 659-668.

[6] Kierczak J., Neel C., Aleksander-Kwaterczak U., Helios-Rybicka E., Bril H., Puziewicz J., "Solid speciation and mobility of potentially toxic elements from natural and contaminated soils: A combined approach", Chemosphere **73** (2008) 776-784.

[7] Garnier J., Quantin C., Guimaraes E., Garg V.K., Martins E.S., Becquer T., "Understanding the genesis of ultramafic soils and catena dynamics in Niquelandia, Brazil", Geoderma **151** (2009) 204-214.

[8] Mazhari S.A., Mazloumi Bajestani A.R., Sharifian Attar R., "Geochemical Investigation of Davarzan Surface Soils, West of Sabzevar, NE Iran", Iranian Journal of Earth Sciences **5** (2013) 43-53.

[9] Mazhari S.A., Sharifian Attar R., "Rare earth elements in surface soils of the Davarzan area, NE of Iran", Geoderma Regional, **5** (2015) 25-33.

[10] Pilger A., "Die zeitlich-tektonische Entwicklung der iranischen Gebirge", Clausthaler Geol Abh **8** (1971) 1-27.

[11] Alavi M., "Tectonic Map of the Middle East, Scale 2,500,000", (1991) Geological Survey of Iran, Tehran.

[12] Khalatbari Jafari M., Babaie H.A., Gani M., "Geochemical evidence for Late Cretaceous marginal arc-to-backarc transition in the Sabzevar ophiolitic extrusive sequence, northeast Iran", Journal of Asian Earth Sciences, **70-71** (2013) 209-230.

[13] Shafaii Moghadam H., Zaki Khedr M., Arai S., Stern R.S., Ghorbani G., Tamura A., Ottley C., "Arc-related harzburgite-dunite-chromitite complexes in the mantle section of the Sabzevar ophiolite, Iran: A model for formation of podiform chromitites", Gondwana Research **27** (2015) 575-593.

[14] Rossetti F., Nasrabadi M., Vignaroli G., Theye T., Gerdes V., Razavi M. H., Moin Vaziri H., "Early Cretaceous migmatitic mafic granulites from the Sabzevar range (NE Iran): implications

میزان قابل استخراج نمونه‌های خاک منطقه به روش DTPA نشان می‌دهد که میزان دسترسی زیستی خاک‌های سرپانتینی به طور چشمگیری بالاتر از نمونه‌های غیرسرپانتینی است. گیاهان کشت شده در خاک‌های سرپانتینی نیز دارای فلزات سنگین بیشتری نسبت به هم‌تایان خود در خاک‌های غیرسرپانتینی هستند. بررسی غلظت کلی، میزان قابل استخراج با DTPA و غلظت عنصر در گیاه نشان می‌دهد که بین میزان دسترسی زیستی حاصل از این روش تجزیه‌ای و غلظت عنصر در گیاه رابطه‌ی مستقیمی برقرار است.

بررسی ترکیب کانی‌های تشکیل دهنده‌ی نمونه‌های خاک نشان می‌دهد که کانی‌ها نقشی مهم در میزان دسترسی زیستی دارند. در نمونه‌هایی که فلزات سنگین در ساختار کانی‌های با شبکه سخت مثل کانی‌های اکسیدی جای می‌گیرند، میزان دسترسی زیستی کاهش می‌یابد؛ درحالی‌که کانی‌های با شبکه بلوری بازتر مثل سرپانتین و تالک این عناصر را به طور نسبی بهتر آزاد می‌سازند و موجب افزایش میزان دسترسی زیستی و انباشت آنها در بافت‌های گیاهی می‌شوند.

مراجع

[1] Hooda P.S. "Trace elements in soils, Wiley publication", (2010) 596p.

[۲] مظهری س.ع.، مظلومی بجستانی ع.ر.، شریفیان عطار ر.، "نقش عناصر کمیاب در زمین شیمی زیست محیطی"، انتشارات سخن گستر، ۳۴۰ صفحه (۱۳۹۲).

[3] Siebecker M., "Nickel Speciation in serpentine soils using synchrotron radiation techniques", 19th World Congress of Soil Science: Soil solutions for a changing world. International Union of Soil Sciences (IUSS), (2010) 160- 162.

[4] Tashakor M., Wan Zuhairi W.Y., Hamzah M., "Speciation and availability of Cr, Ni and Co IN serpentine soils of Ranau, Sabah", AJG **2** (2013) 4.

[5] Iizuka Y., Hseu Z.Y., Tsai H., Cheng C.H., Jien S.H., Chang Y.H., "Pedogenic chromium and nickel partitioning in serpentine soils along a

- [23] Schumacher B.A., "Methods for the determination of total organic carbon (TOC) in soils and sediments", Ecological Risk Assessments Support Center Office of Research and Development US. Environmental Protection Agency (2002).
- [24] Lindsay WL, Norvell WA., "Development of a DTPA soil test for zinc, iron, manganese and copper", Soil Science Society America Journal 42 (1978) 421-428.
- [25] Echevarria G., Massoura S. T., Sterckeman T., Becquer T., Schwartz C., Morel J. L., "Assessment and control of the bioavailability of nickel in soils", Environmental Toxicology and Chemistry, 25 (2006) 643-651.
- [۲۶] معاونت محیط زیست انسانی، "دفتر آب و خاک، استانداردهای کیفیت منابع خاک و راهنمای آن"، انتشارات سازمان محیط زیست (۱۳۹۲) ۱۶۶ صفحه.
- [27] Muller G., "Index of geoaccumulation in sediments of the Rhine River", Geology Journal 2 (1969) 108-118.
- [28] Sun S. S., McDonough W. F., "Chemical and isotopic systematics of oceanic of basalts: implication for mantle composition and processes". In: Magmatism in oceanic basins (Eds. Saunders, A. D. and Norry, M. J.) Geological Society of London (1989) 42 313-345.
- [29] Turekian K.K., Wedepohl K.H., "Distribution of the elements in some major units of the earth's crust", Geological Society of American Bulletin., 72 (1961) 175-192.
- [30] Quantin C., Ettler V., Garnier J., Sebec O., "Sources and extractibility of chromium and nickel in soil profiles developed on Czech serpentinites", C. R. Geoscience 340 (2008) 872-882.
- [31] Kraemer S., Hering J., "Biogeochemical controls on the mobility and bioavailability of metals in soils and groundwater", Aquatic Sciences 66 (2004) 1-2.
- [32] Rodríguez L., Ruiz E., Alonso-Azcárate J., Rincón J., "Heavy metal distribution and chemical speciation in tailings and soils around a Pb-Zn for the closure of the Mesozoic peri-Tethyan oceans in central Iran", Terra Nova 22 (2010) 26-34.
- [۱۵] نصرآبادی م.، روزتی ف.، معین‌وزیری ح.، رضوی س.م.ح.، مجل م.، "کانی‌شناسی و دما- فشارسنجی شیست‌های آبی مجموعه‌ی دگرگونی سلطان آباد (شمال شرق سبزوار)"، مجله بلورشناسی و کانی‌شناسی ایران، شماره ۲۰ (۱۳۹۱) ص ۱۴۰-۱۲۱.
- [16] Khalatbari Jafari M., Babaie H.A., Mirzaie M., "Geology, petrology and tectonomagmatic evolution of the plutonic crustal rocks of the Sabzevar ophiolite, northeast Iran", Geological Magazine, 150 (2013) 862-884.
- [17] Alamnia Z., Karimpour M.H., Homam S.M., Finger F., "The magmatic record in the Arghash region (northeast Iran) and tectonic implications", International Journal of Earth Science, 102 (2013) 1603-1625.
- [۱۸] قورچی روکی م.، کریمپور م.ح.، ابراهیمی نصرآبادی خ.، "تعیین سن، منشأ و جایگاه تکتونیکی توده‌های نفوذی جنوب سبزوار"، پترولوژی، شماره ۱۶ (۱۳۹۲) ص ۲۰-۱.
- [19] Mazhari S.A. "Petrogenesis of adakite and high-Nb basalt association in the SW of Sabzevar Zone, NE of Iran: Evidence for slab melt-mantle interaction", Journal of African Earth Sciences, 116 (2016) 170-181.
- [۲۰] مظهری س.ع.، مجتهدی فر و.، جعفریان ع.، "ژئوشیمی، سنگ زایی و کانی زایی سنگهای نفوذی نامن، جنوب غربی پهنه سبزوار"، مجله بلورشناسی و کانی شناسی ایران، شماره ۲۳ (۱۳۹۴) ص ۵۳۲-۵۱۷.
- [۲۱] نبوی م.ح.، "دیاچهای بر زمین شناسی ایران"، انتشارات سازمان زمین شناسی (۱۳۵۵).
- [22] Lensch G., Mihm A., Alavi Tehrani N., "Petrography and geology of the ophiolite belt north of Sabzevar Khorasan (Iran)", Neues Jahrbuch für Geologie und Paläontologie, Monatshefte 131 (1977) 156-178.

availability study in serpentinised areas of Portugal", *Geoderma*, 164 (2011) 155–163.

[35] Hsiao K.H., Bao K.H., Wang S.H., Hseu Z.Y., "Extractable Concentrations of Cobalt from Serpentine Soils with Several Single-Extraction Procedures", *Communications in Soil Science and Plant Analysis* 40 (2009) 2200–2224.

mine in Spain", *Journal of Environmental Management* 90 (2009) 1106–1116.

[33] Rajapaksha A. U., Vithanage M., Oze C., Bandara W. M. A. T., Weerasooriya R., "Nickel and manganese release in serpentine soil from the Ussangoda ultramafic complex, Sri Lanka", *Geoderma*, 189-190 (2012) 1–9.

[34] Alves S., Trancoso M. A., Gonçalves M. d. L. S., Correia dos Santos M. M., "A nickel