فصلنامه علمی پژوهشی زمین شناسی محیط زیست
سال نهم، شماره ۳۱، تابستان ۱۳۹٤

ارزیابی زیست محیطی آلودگی خاک منطقه فرومد به فلزات سنگین با استفاده از استخراج ترتیبی

مجید اطاری[۱]، رحیم دبیری [۲]، سلیمه اسحاقی ایل بیگی[۳] وحجت اله جغتایی [٤]

۱- دانش آموخته کارشناسی ارشد، باشگاه پژوهشگران جوان و نخبگان، واحد مشهد، دانشگاه آزاد اسلامی، مشهد، ایران
otari_ma@mshdiau.ac.ir
۲- استادیار گروه زمین شناسی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد مشهد. rahimdabiri@yahoo.com
۳- دانش آموخته کارشناسی، گروه منابع طبیعی، واحد تربت جام، دانشگاه آزاد اسلامی، تربت جام، ایران
٤- دانش آموخته کارشناسی ارشد زمین شناسی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد مشهد.

تاریخ دریافت: ۹۳/۸/۲۷ تاریخ تصویب: ۹٤/۲/۳۱

چکیده

عواملی از قبیل استخراج منابع معدنی و معدنکاری باعث ایجاد آلودگی منابع خاک به فلزات سنگین می گردد. در این تحقیق نمونه‌های رسوب برداشت شده از منطقه معدنی کرومیت فرومد با استفاده از روش استخراج ترتیبی، فلزات سنگین مورد بررسی قرار گرفت تا منشا این فلزات در رسوبات منطقه مشخص گردد. آنالیز نمونه های خاک نشان داد، غلظت عناصر کروم و نیکل در رسوبات منطقه بالاتر از مقدار آن در شیل جهانی می باشد. نقشه توزیع عنصر کروم و نیکل در خاک های منطقه نشان داد، بیشترین مقدار غلظت کروم و نیکل مربوط به نمونه ای است که از رسوبات باطله داخل معدن کرومیت فرومد برداشت شده است و با توجه به میانگین غلظت کروم و نیکل در شیل جهانی، میتوان بالا بودن مقدار کروم در رسوبات منطقه را منتسب به فعالیت های معدنی دانست. بر اساس آزمایش و مطالعات صورت گرفته بر روی رسوبات منطقه نشان داد که نیکل و کروم با غلظت بیش از ٤٥ درصد در فاز تبادل پذیر قرار داشته،که این امر نشان از منشاءآنتروپوژنیک می باشد. فعالیت معدنکاری نقش مهم در افزایش غلظت این عناصر در فاز تبادل پذیر داشته است. عناصر کادمیم، سرب، روی و آهن با غلظت بیشتر از ۳۰ درصد در فاز باقیمانده ، مرتبط با منشاء لیتوژنیک می باشد. نتایج حاصل از استخراج ترتیبی همخوانی قابل توجهی با ضریب آلودگی محاسبه شده در منطقه مورد مطالعه دارد.

واژگان کلیدی :**آلودگی خاک ، استخراج ترتیبی ، فرومد ، کرومیت.**

مقدمه

خاک از اجزاء متنوعی نظیر مواد معدنی، مواد آلی، آب، هوا تشکیل شده است (Lao J. 1988). آلودگی فلزات سنگین خاک به شدت به فعالیت های انسانی از قبیل تولیدات صنعتی ،عملیات کشاورزی، سوزاندن سوخت های فسیلی بستگی دارد (Pagnanellia,et al 2004). آلودگی در رسوبات به علت داشتن یک محیط نسبتاً پایدار بهتر قابل اندازه گیری و ارزیابی است (Meiggs, 1984). خطرات مرتبط با حضور فلزات سنگین متفاوت هستند و به خصوصیات شیمیایی آنها بستگی دارد. در محیط خاک بخشی از غلظت فلزات به صورت قابل جذب یا زیست دسترس پذیر وجود دارد که این بخش می تواند در اثر تغیرات فیزیکی شیمیایی در اختیار موجدات زنده قرار گیرد (Ma,1997). با ارزیابی دقیق زیستی می توان تعیین غلظت فلزات سنگین در خاک و محتوای دسترس پذیر یا گونه سازی فلزات آلاینده را نیز تعیین کرد (Leschber,1985). فلزات سنگین پس از ورود به بدن،

دیگر از بدن دفع نشده و در بافتهائی مانند چربی، عضلات، استخوانها و مفاصل رسوب کرده و موجب بروز بیماریها و عوارض متعددی در بدن می شود (کرباسی ، ۱۳۸۸).

از اثرات زیست محیطی فلزات سنگین می‌توان به مواد زیر اشاره کرد، افزایش مقدار غلظت آهن در خون باعث رسوبگذاری و ایجاد بیماری‌های قلبی می گردد (Altman, 1992). از عوارض کادمیوم می توان به نارسایی کلیه (Satarug et al,2004)، التهاب راه هوایی(Kirschvink et al,2006)، بیماری‌های قلبی(Messner & Bernhard,2010)، دیابت و بیماری های عصبی اشاره کرد (Schwartz et al, 2003).

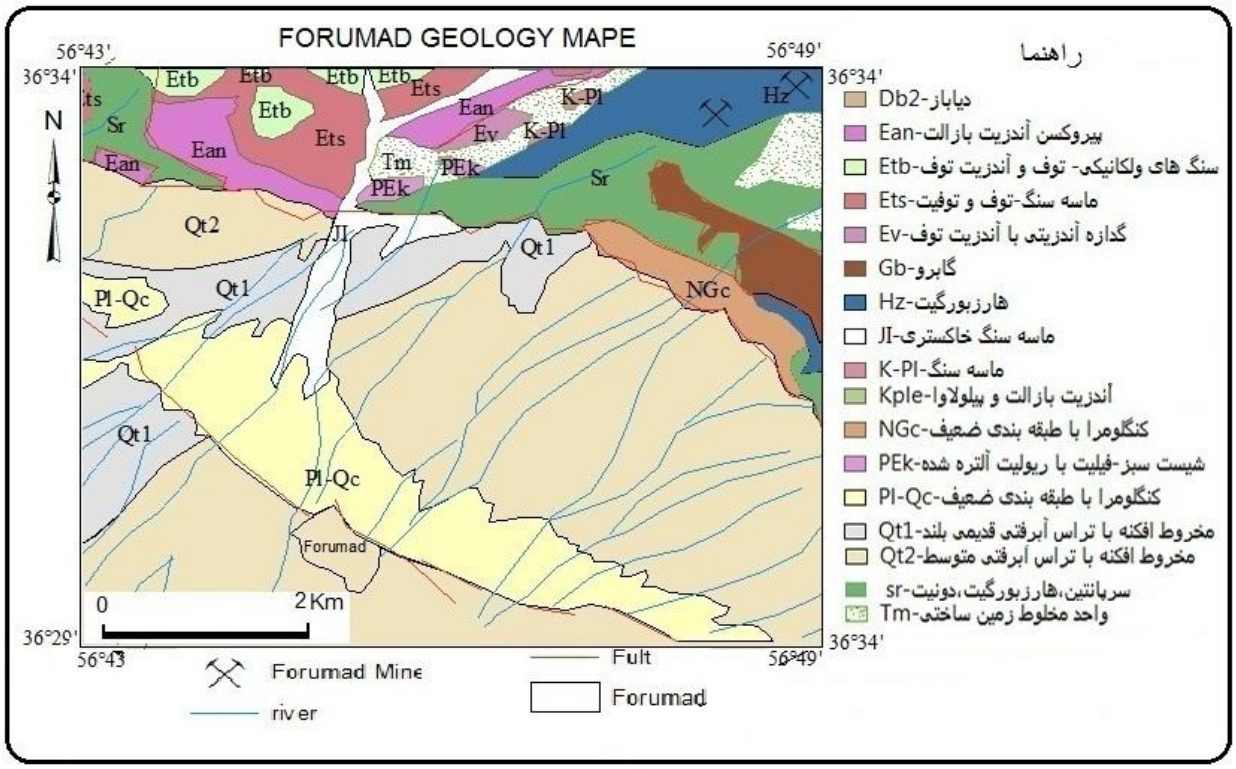
کروم از نوع ٦ ظرفیتی بسیار مضرر بوده و باعث بروز سرطان می گردد (Kimbrough et al., 1999). مطالعات زیست محیطی که در منطقه مورد مطالعه صورت گرفته است عبارتند از، مطالعه تحول هیدروژئوشیمیایی آبهای زیرزمینی منطقه افیولیتی فرومد، شمال شرق استان سمنان (رجب زاده و همکاران،۱۳۹۱). در پژوهش فوق به تاثیر مجموعه سنگ های افیولیتی بر کیفیت آب های زیرزمینی در محدوده روستای فرومد پرداخته شده است. مطالعه فوق نشان می دهد که تمامی نمونه های برداشت شده از محل های نزدیک به معادن کرومیت دارای شوری بسیار بالا، Cl ، pH و Mg بالاتر از حد مجاز شرب و آبیاری می باشند. ارزیابی میزان آلایندگی عناصر سنگین در خاک‌های افیولیتی فیروز آباد شاهرود (حاجی زاده و همکاران، ۱۳۸۵). در مقاله فوق به ارزیابی آلودگی فلزات سنگین پرداخته شده است. در این پژوهش نشان داده شد، در اغلب موارد غلظت عناصر سنگین از غلظت آن در خاک های طبیعی بیشتر است. ارزیابی زیست محیطی آبهای زیرزمینی در منطقه فیروزآباد شاهرود (حاجی زاده و همکاران، ۱۳۸۵). در این پژوهش به بررسی کیفیت آب در منطقه افیولیتی فیروزآباد شاهرود پرداخته شده است. بر اساس شاخصهایMI و HPI اغلب چشمه های منطقه نسبت به عناصر سنگین آلوده و غیر قابل شرب می‌باشند. بهترین روش برای تعیین غلظت کل فلزات‌روش استخراج ترتیبی که فازهای یا بخش های تبادل پذیر و تبادل ناپذیر فلزات در محیط جامد را تعیین میکند. نتایج حاصل از این روش منجر به تعیین منشاء رفتار و همچنین تحرک و خطر زیست محیطی عناصر سمی در معادن می شود (یوسفی،۱۳۹۲). در استخراج ترتیبی، سه فاز اول (فاز تبادل پذیر، فاز جزء متصل به اکسید های آهن و منگنز، فاز فلزات متصل به ماده آلی و سولفید ها) تحت عنوان فازهای دسترس پذیر و فاز نهایی (فاز باقیمانده) با منشاء لیتوژنیک می‌باشد (Farkas et al,2007).

فازهای دسترس پذیر تحت عنوان بخش های ناپایدار می باشند و حاصل از ورود فلزات در نتیجه فعالیت های انسانی است و فاز نهایی که تحت عنوان بخش پایدار است و در نتیجه حضور طبیعی عناصر در پوسته زمین هستند به طور کلی در فاز نهایی دسترسی زیستی برای موجودات بسیار پایین است (Yap et al, 2002). عناصری که در فاز های دسترس پذیر قرار دارند بیشترین و عناصری که در بخش پایدار قرار می گیرند کمترین دسترسی زیستی را دارند (Pempkowiak et al., 1999).

در مطالعه فوق از روش استخراج ترتیبی BCR ، که به وسیله اتحادیه اروپا (EU) ارائه شده است، استفاده گردیده است (Tokalioglu,2003).

زمین شناسی منطقه

منطقه مورد مطالعه (فرومد) بخشی از کمربند افیولیتی سبزوار در شمال غربی شهرستان سبزوار واقع گردیده است. کمربند افیولیتی سبزوار در حاشیه شمالی خرده قاره شرق ایران مرکزی قرار گرفته و سن آن به مزوزوئیک منتسب می‌باشد (Alavi-Tehrani, 1976). واحدهای سنگی در منطقه فوق تشکیل شده از واحد های افیولیتی، واحدهای ولکانیک و پیروکلاستیک با سن نئوژن و آهک های پلاژیک با سن کرتاسه میباشد (شکل۱). کرومیت ها در منطقه از نوع کرومیتهای پادیفرم میباشد (زندی و همکاران، ۱۳۸۵). همچنین سنگهای اسیدی با جنس کنگلومرا، ماسه سنگ، توفها، توفیت و آگلومراهای اسیدی



شکل ۱- نقشه ساده شده زمین شناسی فرومد (برگرفته از نقشه ۱:۱۰۰۰۰۰ فرومد، بهرودی و عمرانی، ۱۳۸۰)

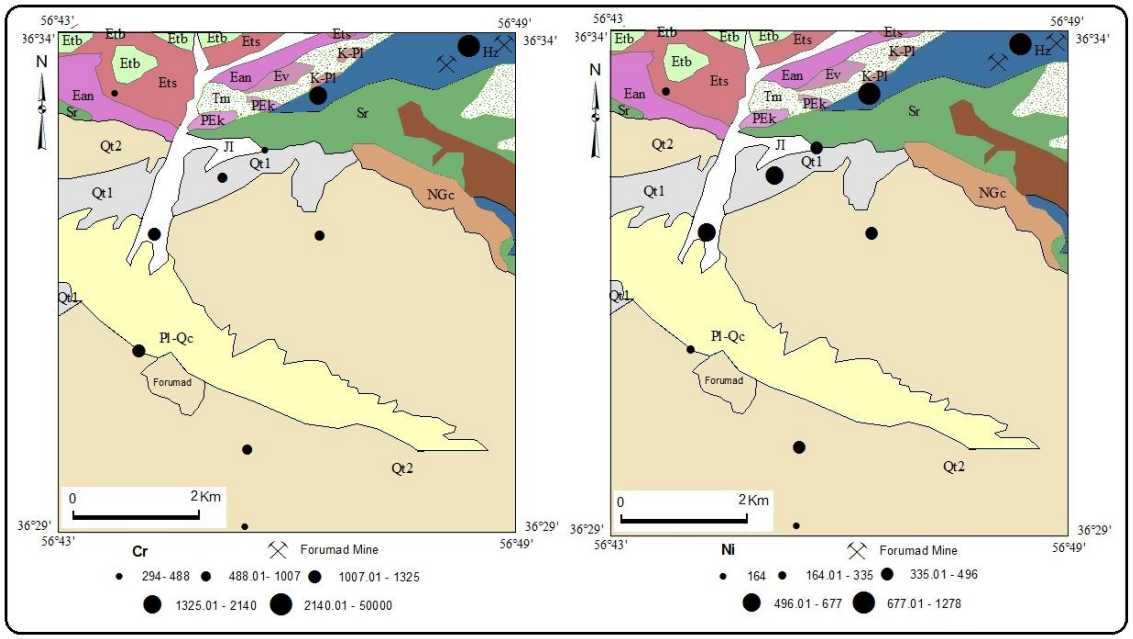
جدول ۱- نتایج حاصل از آنالیز استخراج ترتیبی (برحسبPPM)

فاز ها	F1		F2		F3		F4	
	F007	F49	F007	F49	F007	F49	F007	F49
Cr	53	57	10	5	23	13	14	25
Zn	6	12	11	16	36	29	47	43
Cd	31	29	3	7	11	7	55	57
Ni	52	62	6	4	23	17	19	17
Fe	4	8	11	25	43	36	42	31
Pb	3	7	12	23	36	42	49	28

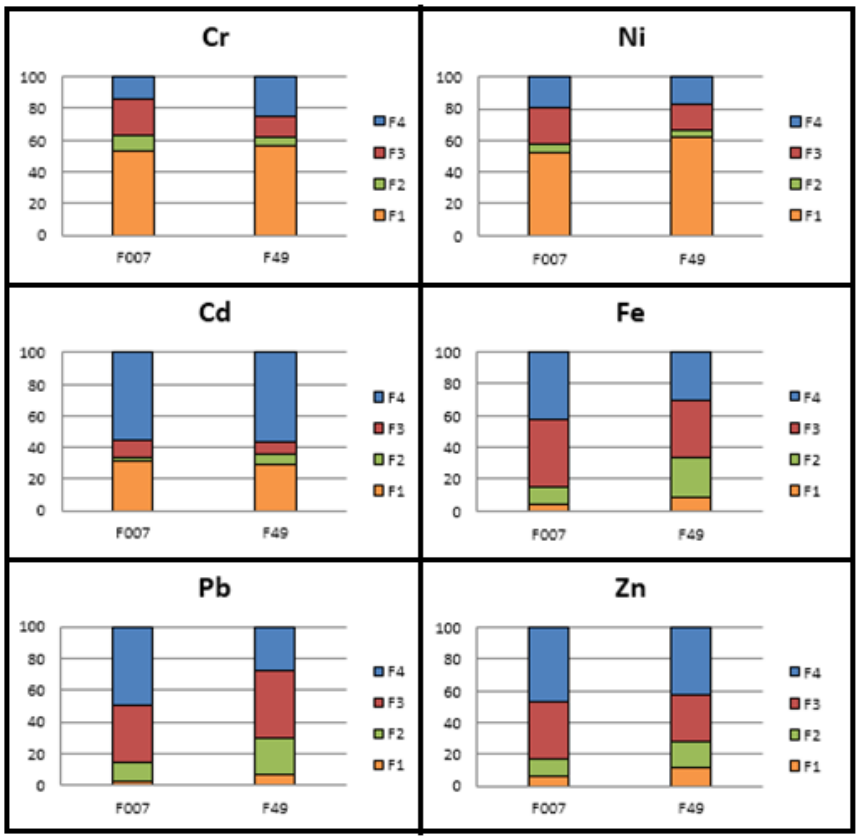
نیز در منطقه جای گرفته است. معدن کرومیت فرومد که کرومیتها در معدن بشکل لایه های ناپیوسته، عدسی و مدادی شکل، رگه ای، دانه ای وگرهکی در داخل واحدهای افیولیتی قرار دارند، به عنوان بزرگترین معدن کرومیت در ایران محسوب می شود (شکل۲).

مواد و روش ها

برای ارزیابی آلودگی فلزات سنگین در خاک،۱۰ نمونه از رسوبات منطقه برداشت گردید و به آزمایشگاه زیست محیطی‌دانشگاه مشهدانتقال داده شد وعملیات خشک کردن



شکل۲- نقشه توضیع غلظت عنصر کروم و نیکل در نمونه های خاک و رسوبات منطقه مورد مطالعه



شکل ۳- گونه سازی شیمیایی فلزات سنگین در رسوبات منطقه معدنی کرومیت فرومد (F1 فاز تبادل پذیر،F2 فاز جزء متصل به

و غربال گیری صورت پذیرد. نمونه‌ها برای آنالیز عناصر اصلی، نادر و نادر خاکی و آنالیز عناصر اصلی به روش استخراج ترتیبی (BCR) به آزمایشگاه شیمی دانشگاه آزاد واحد مشهد منتقل گردید. نمونه های ۷ و ٤۹ برای آزمایش

استخراج ترتیبی انتخاب گردید و از هر نمونه به مقدار ۵گرم، داخل ویال مخصوص ریخته شد. نتایج حاصل از آزمایش استخراج ترتیبی در جدول زیر آورده شده است (جدول ۱).

بحث ونتایج

فاکتور غنی شدگی در خاک های منطقه فرومد نشان داد، در خاک های منطقه سرب و آهن غنی شدگی اندک، کادمیوم غنی شدگی نسبتا شدید و نیکل غنی شدگی خیلی شدید و در نهایت کروم غنی شدگی بینهایت شدید در منطقه نشان می دهد (Otari & Dabiri,2015). ضریب بار آلودگی (PLI) برای ارزیابی و تخمین شدت آلودگی خاک استفاده می گردد (Vafabakhsh, 2000). ضریب بار آلودگی ارزیابی شده در منطقه افیولیتی فرومد نشان از آلوده بودن رسوبات به عناصر سنگین می باشد (اطاری و همکاران،۱۳۹۳).

ضریب آلودگی، بیانگر میزان آلودگی رسوبات به عناصر سنگین است (Abrahim & Parker,2008). ضریب آلودگی در منطقه افیولیتی فرومد نشان داد که عناصر کروم و نیکل بالاترین میزان آلودگی را در بین عناصر دارند. گمان میرود این حجم آلودگی در عناصر کروم و نیکل دارای منشاء آنتروپوژنیک در منطقه باشد (اطاری و همکاران،۱۳۹۳). غلظت کروم در رسوبات منطقه از ۲۹٤ ppm تا ۵۰۰۰۰ ppm و غلظت نیکل در رسوبات منطقه از ۱٦٤ppm تا ۱۲۷۸ ppm می باشد. مقدار غلظت کروم و نیکل در رسوبات منطقه بالاتر از مقدار آن در شیل جهانی می باشد. نقشه توزیع عنصر کروم و نیکل در خاک های منطقه نشان داد، بیشترین مقدار غلظت کروم و نیکل مربوط به نمونه ای است که از رسوبات باطله داخل معدن کرومیت فرومد برداشت شده است (شکل۲). با توجه به میانگین غلظت کروم و نیکل در شیل جهانی، می‌توان بالا بودن مقدار کروم در رسوبات منطقه را منتسب به فعالیت هستند (Zakir & Shikazono, 2008). همچنین غلظت عنصر آهن با بیش از ۳۵ درصد در فاز ۳ (جدا سازی فلزات متصل به ماده آلی و سولفید ها) قرار گرفته است.

های معدنی دانست. برای تعیین فازهای یا گونه های غالب شیمیایی در رسوبات مورد مطالعه از روش استخراج ترتیبی ٤ مرحله ای استفاده شد. روش استخراج ترتیبی در حقیقت یک روش آزمایشگاهی و تجزیه ای است که در فازهای مختلف ژئوشیمیایی فلزات در نمونه های رسوب در طی ٤ مرحله عملیاتی و با استفاده از حلال های مختلف جدا می شوند. فاز جزء تبادل، به علت آنکه پیوندهای الکترواستاتیک ضعیفی دارند میتوانند تحت تأثیر فرایند های تبادل یونی قرار گیرند (Tessier et al,1979). بیشترین غلظت عنصر نیکل در فاز اول (فاز جزء تبادل) قرار گرفته است (شکل۳). غلظت بالای نیکل در این فاز نشان از منشاء انسان زاد است که مرتبط با فعالیت معدنکاری در منطقه می‌باشد (F1>F4>F3>F2). کروم نیز بیشترین غلظت را در فاز تبادل پذیر خاک داراست (شکل۳) (F1>F4>F3>F2). درصد بالای این دو عنصر در فاز اول نشان می دهد این عنصر دسترس پذیری بالایی دارد (Kabata-Pendias & Mukhreeje,2007). عنصر کادمیوم در دو فاز تبادل پذیر و فاز باقیمانده قرار گرفته است (شکل۳). به دلیل آنکه کادمیوم شعاع یونی نزدیک به کلسیم دارد می تواند به جای کلسیم در ساختمان کربنات ها شود و با آنها ته نشین کند، بنابراین در فاز اول نیز قرار می گیرد و در pH های بالا کادمیوم میتواند بیشتر جایگزین کلسیم گردد و $CdCO_3$ بیشتری تشکیل دهد (Banerjee, 2003). حضور بالای غلظت کادمیوم در فاز باقیمانده نیز موید آن است که بخش اعظم کادمیوم به صورت اولیه در شبکه کانیهای سیلیکاته تشکیل دهنده خاک رخ داده است (F4>F1>F3>F2). غلظت عنصر آهن با بیش از ٤۰ درصد در فاز ٤ (فاز جزء متصل به اجزای سیلیکاته خاک و یا فاز باقی مانده) قرار گرفته است (شکل۳). فلزات غیر متحرک و پایدار در فاز باقیمانده قرار می گیرند و در نتیجه حضور طبیعی عناصر در پوسته زمین مواد آلی نیز عامل مهمی در جذب یا پراکندگی فلزات می باشد (Salomons & Forstner,1984). غلظت کمتر از

۲۰ درصد نیز در فاز ۲ (فاز جزء متصل به اکسید های آهن و منگنز) نیز مشهود است (F4>F3>F2>F1).

وجود اکسیدهای آهن و منگنز می تواند در نگهداری فلزات سنگین در خاک نقش مهمی را ایفا نمایید (Salomons & Forstner,1984). عنصر سرب در دو فاز متصل به ماده آلی ، سولفید ها و فاز باقیمانده قرار گرفته است (شکل۳). همانطور که مشاهده می گردد، در نمونه ۷ میزان غلظت سرب در فاز ٤ بیش از ٤۰ درصد و در فاز ۳ کمتر از ۳۰ درصد می باشد. همچنین در نمونه ٤۹ غلظت عنصر سرب در فاز ٤ کمتر از ۳۰ درصد و در فاز ۳ برابر ٤۰ درصد می باشد. سرب به دلیل ویژگی های ژئوشیمیایی مشابه که با عناصر پتاسیم، استرانسیم، کلسیم دارد، می تواند جانشین عناصر فوق گردد (Forghani et al,2009). سرب در خاک هایی با pH های قلیایی بالا بیشتر با فازهای اکسیدی رخ می دهد (Korfali and Davies,2004). همچنین وجود عنصر سرب در فاز باقیمانده نشان می دهد که بخشی از غلظت سرب در رسوبات منطقه به احتمال منشاء طبیعی دارد (F4>F3>F2>F1). عنصر روی با غلظت بیش از ٤۰ درصد در فاز باقیمانده قرار گرفته است . این امر نشان از منشاء طبیعی این عنصر در رسوبات منطقه می گردد. همچنین میزان غلظت این عنصر با بیش از ۳۰ درصد در فاز فلزات متصل به ماده آلی و سولفید ها مشاهده می گردد. فلز روی در خاک های قلیایی میتواند با ماده آلی تشکیل کمپلکس دهد، این عامل همراهی این فلز با فاز ۳ را توجیه می کند. همچنین روی با غلظت کمتر از ۱۵ درصد در فاز جزء متصل به اکسید های آهن و منگنز مشاهده می گردد (F4>F3>F2>F1). در فاز ۳ بخشی از فلزات در اثر جذب توسط اکسید های آهن و منگنز رسوب می کنند (قشلاقی و فرقانی،۱۳۹۰). با توجه به شکل ۳ روی، کادمیوم و سرب و آهن بیشتر در فاز باقی مانده قرار گرفته اند.

همچنین این عناصر کمترین تمرکز را در فاز تبادل پذیر دارند. اثر زیست محیطی فلزات به سهولت تحرک آنها در محیط بستگی دارد (Banerjee, 2003). درنتیجه روی و کادمیوم، سرب و آهن دارای کمترین اثر زیست محیطی در منطقه بوده و خطرات ناشی از آنها بیش از هر چیز به تغییر در شرایط شیمیایی محیط بستگی دارد.

نتیجه گیری

آنالیز نمونه های خاک نشان داد، غلظت عناصر کروم و نیکل در رسوبات منطقه بالاتر از مقدار آن در شیل جهانی می باشد. نقشه توزیع عنصر کروم و نیکل در خاک های منطقه نشان داد، بیشترین مقدار غلظت کروم و نیکل مربوط به نمونه ای است که از رسوبات باطله داخل معدن کرومیت فرومد برداشت شده است و با توجه به میانگین غلظت کروم و نیکل در شیل جهانی، می توان بالا بودن مقدار کروم در رسوبات منطقه را منتسب به فعالیت های معدنی دانست. تعیین فازهای مختلف ژئوشیمیایی به روش استخراج ترتیبی (BCR) بر روی رسوبات منطقه فرومد، نشان داد، نیکل، کروم (بیش از ٤۵ درصد) بیشترین غلظت را در فاز تبادل پذیر داشته تحت عنوان فازهای دسترس پذیر بوده و با حجم عظیم فعالیت معدنکاری در منطقه مورد مطالعه، نشان از منشاء آنتروپوژنیک می باشد. همچنین عناصر روی و کادمیوم و سرب و آهن (بیش از ۳۰ درصد) بیشتر در فاز باقی مانده قرار گرفته اند و دارای کمترین اثر زیست محیطی هستند. منشاء این فلزات لیتوژنیک می باشد.

نتایج حاصل از استخراج ترتیبی همخوانی با ضریب آلودگی محاسبه شده دارد. بر اساس نتایج حاصل از استخراج ترتیبی و ضریب آلودگی عناصر کروم و نیکل منشاء آنتروپوژنیک داشته است.

منابع

- **اطاری،م، دبیری،ر، فاضل ولی پور، م، (۱۳۹۳)،**"توزیع ژئوشیمیایی فلزات سنگین در سنگهای افیولیتی فرومد، شمال غرب سبزوار"، هجدهمین همایش انجمن زمین شناسی ایران، دانشگاه تربیت مدرس، ص ۱۲۰۰-۱۲۰۸.

- **اطاری،م، دبیری،ر، فاضل ولی پور، م، (۱۳۹۳)**، "اثرات زیست محیطی معدن کاری بر منابع خاکی دشت فرومد، شمال غرب سبزوار" ، دومین همایش ملی پژوهش های کاربردی در علوم شیمی، زیست شناسی ، زمین شناسی، دانشگاه تهران، ص ۱۰۰-۱۰۷.

- **بهرودی،ع ،(۱۳۸۰)**، "نقشه زمین شناسی 1:100000 فرومد، وزارت صنایع ومعدن"،سازمان زمین شناسی واکتشافات معدنی کشور.

- **حاجی زاده، ه، کرمی، غ، سعادت س**، (۱۳۸۵)، "ارزیابی میزان آلایندگی عناصر سنگین در خاک های افیولیتی فیروز آباد شاهرود"، بیست پنجمین گرد همایی علوم زمین، سازمان زمین شناسی واکتشافات معدنی کشور، ص ۵۵-٦۱.

- **حاجی زاده، ه، کرمی، غ، سعادت س، (۱۳۸۵)**، "ارزیابی زیست محیطی آبهای زیرزمینی در منطقه فیروزآباد شاهرود"، بیست پنجمین گرد همایی علوم زمین، سازمان زمین شناسی واکتشافات معدنی کشور ، ص ۲۰-۲۷.

-**کرباسی، م، کرباسی، ا، صارمی، ع، قربانی زاده خرازی، ح، (۱۳۸۸)**، "برسی میزان غلظت عناصر سنگین در منابع تامین کننده آب شرب شهرستان الشتر"، فصلنامه علمی پژوهشی دانشگاه علوم پزشکی. لرستان، ص ۱۹-۲۵.

- **زندی، ز، مهرابی، ب، مسعودی، ف، (۱۳۸۵)**، "ژئوشیمی و ژنز کانسارهای کرومیت پادیفرم فرومد سبزوار"، بیست و پنجمین گردهمائی علوم زمین، سازمان زمین شناسی و اکتشافات معدنی کشور، تهران، ص ۱۸-۲٤.

- **قشقایی،ا، فرقانی، گ،(۱۳۹۰)**،"کمی سازی تاثیر آلودگی رسوبات بر غلظت فلزات سنگین در آب های رودخانه ای با استفاده از روش استخراج ترتیبی و محاسبه ضریب توزیع(مطالعه موردی رودخانه الله لوچای،منطقه معدنی انگوران ، جنوب غربی زنجان)"،دومین کنفرانس ملی پژوهشهای کاربردی منابع آب ایران، ص ۳۰-۳۹.

- **رجب زاده، م ، رئیسی اردکانی، ع ، موسوی نسب، ز،(۱۳۹۱)**، "مطالعه تحول هیدروژئوشیمیایی آبهای زیرزمینی منطقه افیولیتی فرومد، شمال شرق استان سمنان"، شانزدهمین همایش انجمن زمین شناسی ایران، ص ۲۵-۳۰.

- **یوسفی،س، (۱۳۹۲)**،"بررسی روش های استخراج ترتیبی به عنوان راهکاری برای تفکیک شیمیایی عناصر سمی در محیط زیست"،همایش آلودگی محیط زیست و روشهای کنترل، ص ۱٦-۲۲.

-AlaviTehrrani (1976),"Geology and petrography in ophiolite rang NW of Sabzevar (Khorasan/iran)with special regard to metamorphism and genetic relations in an ophiolitesuit",Disscrtaion der Mathematisch-Naturwissensehaftlichen Fakultar der universitat Saarlande, pp 300-310.

Altman, L.,(1992)," High levels of iron are tied to an increased risk of heart disease",The New York tims,sept8,pp 28-36

-Abrahim, G. M. S., Parker, R. J.; (2008),"Assessment of heavy metal enrichment factors andthe degree contamination in marine sedimentsfrom Tamaki. Estuary, Auckland", New Zealand,Environmental Monitoring and Assessment 136,pp. 227- 238.

-Banerjee,K.(2003).,"Heavy metals and soild phase speciation in street dusts of Delhi,india",.EnvironmentalPollution.,Vol.123. pp95-105.

-Barceloux, D.,(1999), "Chromium Clin Toxicol", 37:,pp173–194.

Basaham, A.S., (2010),"Distribution and partitioning of heavy metals in subtidal sediments of the Persian Gulf coast of Saudi Arabia". Journal of King Abdulaziz University. Earth Sciences, 21(1),pp 201-222.

-Farkas, A., Erratico, C., & Viganó, L. (2007), "Assessment of the environmental significance of heavy metal pollution in surficial sediments of the River Po", Chemosphere, 68,pp 761–768.

Forghani,G.,Moore,F., 2009).,"Geochemistry and sepeciation of metals in sediments of the MaharluSalineLake,Shiraz,SWiran",Environmentalscience.,Vol73,pp.173-184.

KabataPendias,A.,Mukherjee,A.B.(2007),"Trace Elements from soild to Human",. Springer Berlin,New York.550P.

-Kashem, M.A., Singh, B.R., Kondo, T., Imamul Huq, S.M. Kawai, S. (2007), "Comparison of Extractability of Cd, Cu, Pb, and Zn with Sequential Extraction in Contaminated and Non-contaminated Soils". Int. J. Environ. Sci. Tech. 4 (2), pp169 – 176.

-Korfali,S.I.,Davies.B.E.(2004),"Speciation of metals in sediment and water in a river underlain by limeston:role of carbonate species

Environmental Pollution 132 (2004), pp 189–201.

-Pempkowiak, J.; Sikora, A.; Biernacka, E., (1999),"Speciaton of heavy metals in marine sediments vs their bioaccumulation by mussels". Chemospher, 39(2),pp 313-321.

-Salomons, W. and Forstner, U. (1984) "Metals in the Hydrocycle" Springer-Verlag, New York, 349P.

-Satarug, S., Moore, M., 2004,"Adverse health effects of chronic exposure to low-level cadmium in foodstuffs and cigarette smoke" ,Environ. Health Perspect, 112, pp1099–1103.

-Tokalioglu, S., Kartal,S. and Birol,G. (2003),"Application of Three Stages Sequential Extraction Procedure for the Determination of Extractable Metal Content in Highway Soils". Turk. J. Chem. 27,pp 333-346.

-Tessier, A., Campbell, P. G. C., Bisson, M. (1979) "Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals", Analytical Chemistry 51(7),pp 844-851.

-Vafabakhsh, K and K. Kharghany, (2000). "Effects of treated Municipal wastewater on quality and yield of cucumber and carrot. Agricultural resource recycling Symp., Isfahan". Khorasgan Azad University. Agricultural College., Iran,pp100-107

Yap, C.K.; Ismail, A.; Tan, S.G.; Omar, H., (2002)"Correlations between speciation of Cd, Cu, Pb and Zn in sediment and their concentrations in total soft tissue of green-lipped mussel Perna viridis from the west coast of Peninsular Malaysia". Environment International, 28,pp 117-126.

-Zakir, H.M.; Shikazono, N., (2008)." Metal fractionation in sediment: a comparative assessment of four sequential– extraction schemes". Journal of environmental Science for Sustainable Society, 2,pp1-

for purification capacity of rivers",.Advanced Environment Research,Vol.8,pp.599-612.

-Kimbrough,D., Cohen,Y., Winer,A., Creeman, L., Mabuni, C., (19999), "A critical assessment of chromium in the environment". Crit Rev Environ Sci Technol.; pp29:1–46.

-Kirschvink, N., Martin, N., Fievez, L., Smith, N., Marlin, D., Gustin, P., (2006), "Airway inflammation in cadmium-exposed rats is associated with pulmonary oxidative stress and emphysema".Free Radic. Res., 40, pp241–250

-Lao J. (1988), "Handbook for Soil Agricultural and Chemical Analysis. Beijing, China": Agriculture Press,pp325-331

-Leschber,R,.Davis, R,D and Hermite,P,L(Eds),(1985),"Chemical Methods for assessing bioavailable metals in sludge and soils",Elsevier Applied Science Publishers,London,p,108.

-Ma.Q.,Rao,G.N (1997) ,"Effects of phosphate rock on sequential chemical extraction of lead in contaminated soild",.Environmental Quality.,Vol.26,pp.788-794.

-Meiggs, T. O. (1980), "The use of sediment analysis in forensic investigations and procedural requirements for such studies" In, Contaminants and Sediments, R. A. Baker, ed. Ann Arbor Sci. Publ., Ann Arbor, MI, pp.297-308.

-Otari,M, Dabiri, R, (2015),"Geochemical and Environmental Assessment of Heavy Metals in Soils and Sediments of Forumad Chromite Mine, NE of Iran", Journl of Mining and Environment(JME).pp 251-261.

-Pagnanellia, Giulianob,V.\Toro, , L,(2004), "Sequential extraction of heavy metals in river sediments of an abandoned pyrite mining area: pollution detection and affinity series",