

بررسی منشاء عناصر آلاینده رسوبات سد شیرین دره بجنورد (خراسان شمالی)

بهاره صدری^۱، محمد حسین محمودی قرایی^۲، حسین محمدزاده^۳، بوالفضل مساعدی^۴

^۱ دانشجوی کارشناسی ارشد، زمین شناسی زیست محیطی، دانشگاه فردوسی مشهد (۰۹۱۵۳۰۸۶۹۵۹)

Sadrabahareha@yahoo.com

^۲ استادیار گروه زمین شناسی، دانشکده علوم، دانشگاه فردوسی مشهد mhmgharaie@ferdowsi.um.ac.ir

^۳ دانشیار و سرپرست مرکز تحقیقات آب‌های زیرزمینی (متاب)، گروه زمین شناسی، دامشکده علوم، دانشگاه فردوسی مشهد

کدپستی: ۱۴۳۶ - ۹۱۷۷۵ Mohammadzadeh@um.ac.ir

^۴ دانشیار گروه منابع طبیعی، دانشکده منابع طبیعی و محیط زیست، دانشگاه فردوسی مشهد mosaeedi@yahoo.com

چکیده

سد شیرین دره به منظور تامین آب شرب و بخشی از آب کشاورزی در سال ۱۳۸۴ احداث شده است. منطقه مورد مطالعه در زون ساختاری کپه‌داغ قرار دارد. در این مطالعه رسوبات سد شیرین دره جهت تعیین میزان آلودگی به فلزات سنگین مورد بررسی قرار گرفتند. بدین منظور ۶ نمونه رسوب از مخزن سد تهیه شد و غلظت عناصر کرم، کبالت، مس، روی، نیکل و منگنز اندازه‌گیری شده و با معیارهای استاندارد زیست‌محیطی مقایسه گردید. خصوصیات رسوب‌شناسی رسوبات مخزن سد از جمله محتوای مواد آلی، کانی‌های رسی و اکسیدهای آزاد Fe، Mn و Al می‌تواند باعث تمرکز برخی فلزات سنگین در رسوبات سد گردد. همبستگی بالای عناصر سنگین نشان داد که منبع این عناصر می‌تواند ناشی از انحلال سازندهای منطقه و انتقال این عناصر به مخزن سد باشد. به طوریکه بررسی ضریب همبستگی میان عناصر خاک و لیتولوژی منطقه از همبستگی شدید و مستقیم میان آنها حکایت کرده و بیش‌ترین همبستگی مربوط به سازند سنگانه ($R=1$) می‌باشد.

واژه‌های کلیدی: آلودگی، فلزات سنگین، رسوبات، لیتولوژی، سد شیرین دره، خراسان شمالی

۱. مقدمه

رسوبات از عوامل مهم انتقال فلزات در چرخه هیدرولوژیکی هستند که از یک سو بسته به شرایط محیطی فلزات را از محیط آب جذب کرده و از سوی دیگر می‌توانند فلزات را مجدداً به محیط آب بازگردانده و نقش منشاء عناصر فلزی را ایفا نمایند. علاوه بر این، آلودگی در رسوبات به علت داشتن یک محیط نسبتاً پایدار بهتر از محیط متحرک و ناپایدار آب قابل اندازه‌گیری و ارزیابی است که می‌تواند اهمیت رسوبات در ارزیابی آلودگی شیمیایی رودخانه‌ها یا مخازن سد را نشان دهد (Salomons and Forstner, 1984:35, Meiggs, 1980:298).

فلزات سنگین بعنوان آلاینده‌های زیست محیطی بسیار پایدار بوده از این رو در محیط برای مدت زمان طولانی باقی‌مانده و از این طریق مقدارشان در زنجیره غذایی افزایش می‌یابد (Ogunfowokan and et al., 2013:6). تجمع فلزات سنگین در رسوبات خطری جدی برای محیط زیست و سلامت انسان بشمار می‌آید. مقدار فلزات سنگین در خاک نه تنها به منابع آلاینده طبیعی و انسانی بلکه به ترکیب خاک، مقدار و نوع کانی‌های رسی، مواد ارگانیک و اکسیدهای آهن و منگنز بستگی دارد. هدف از این مطالعه بررسی ژئوشیمیایی عناصر آلاینده و تعیین میزان آلودگی رسوبات به فلزات سنگین در سد شیرین دره بجنورد می‌باشد.

۲. موقعیت جغرافیایی و زمین شناسی منطقه

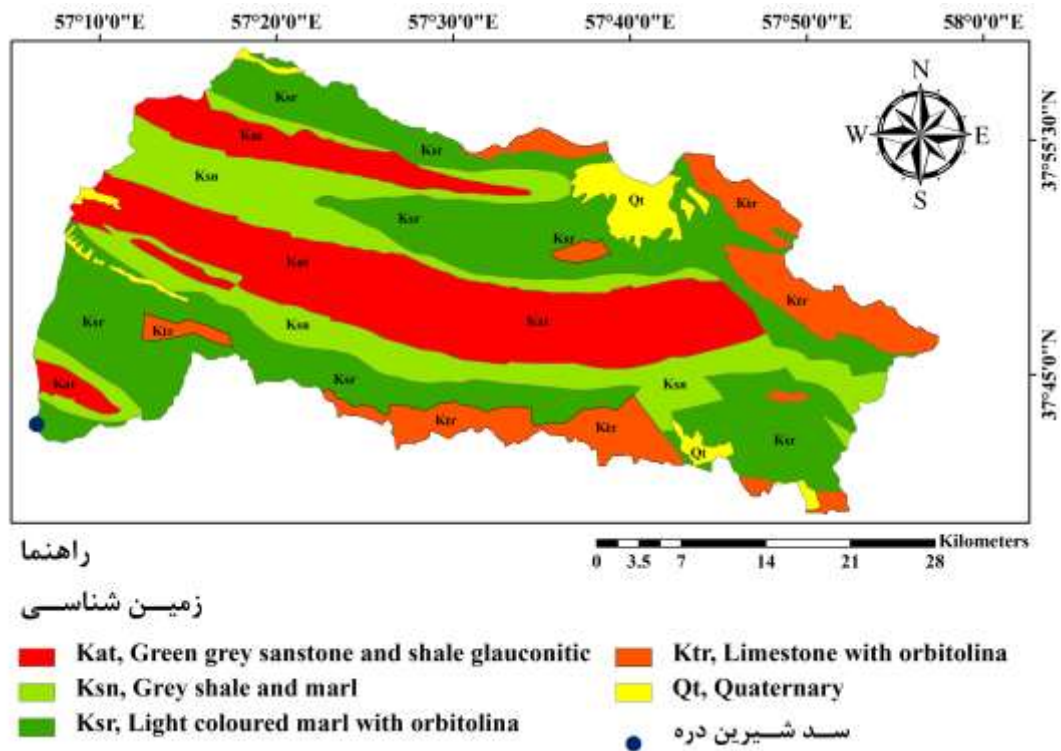
حوضه آبریز شیرین دره به وسعت ۱۶۱۴ کیلومتر مربع در استان خراسان شمالی یکی از زیر حوضه‌های حوضه آبریز اترک است که در شمال شهرستان بجنورد قرار گرفته است. حوضه مذکور بین طول جغرافیایی ۶° ۵۷' تا ۵۷° ۵۷' و عرض ۳۸° ۳۷' تا ۵۹° ۳۷' شمالی واقع شده است (شکل ۱). محدوده مطالعاتی در زون ساختاری کپه داغ قرار دارد و واحدهای سنگی سازنده آن شامل سازندهای تیرگان، سرچشمه، سنگانه، آیتامیر و نهشته‌های آبرفتی می‌باشد که به ترتیب ۱۲٪، ۳۷٪، ۲۲٪ و ۲۶٪ از کل سازندهای گستره حوضه آبریز را تشکیل می‌دهند (مهندسین مشاور طوس آب، ۱۳۷۴).

سد شیرین دره یکی از مهم ترین منابع تامین کنندهی آب شرب شهرستان بجنورد، در طول جغرافیایی "۶'۲۸° ۵۷° و عرض جغرافیایی "۶'۴۳° ۳۷° در ۶۵ کیلومتری شمال غربی شهر بجنورد بر روی رودخانه شیرین دره، یکی از سرشاخه های رود اترک احداث شده است (شکل ۱). جریان آب رودخانه شیرین دره به دو صورت جریان‌های زیرزمینی و سطحی تامین می‌شود (مهندسین مشاور طوس آب، ۱۳۷۹). سر شاخه‌های اصلی این رودخانه عبارتند از :

- سرشاخه پیغمبر: این رودخانه از دو سرشاخه کوچکتر به نام‌های آسیازو و میان‌زو تشکیل شده است. این سرشاخه از ارتفاعات مرزی ایران و ترکمنستان سرچشمه می‌گیرد.
- سرشاخه قرق: این رودخانه دارای جریان فصلی بوده، در روستای قتلش با پیوستن به سرشاخه پیغمبر، رودخانه شیرین دره را بوجود می‌آورد.

۳. مواد و روش‌ها

مطالعات صحرائی و نمونه‌برداری در تابستان ۱۳۹۲ صورت گرفته و ۶ نمونه از مخزن سد شیرین دره جمع‌آوری گردید (شکل ۲). بخش ماسه ای رسوبات جهت دانه‌بندی به روش تر و درصد سیلت و رس به روش هیدرومتری اندازه‌گیری گردید. pH و EC نمونه‌های خاک از طریق عصاره‌گیری با نسبت ۱:۲/۵ خاک به آب تعیین گردید. میزان مواد آلی به روش والکی و بلاک (۱۹۳۴) تعیین شد (پاولس، ۱۹۹۲:۳۷). مقدار اکسیدهای آزاد Fe و Mn به روش اسپکتروفتومتری جذب اتمی (AAS) در آزمایشگاه ژئوشیمی دانشگاه فردوسی مشهد اندازه‌گیری گردید. کربنات کلسیم کل از طریق تیتراسیون اندازه‌گیری شد (حقیقی، ۱۳۸۲:۵۵). همچنین نمونه رسوب همگن و خرد شده (الک ۲۳۰ مش)، جهت تجزیه شیمیایی به روش اسپکترومتری نشری پلاسمای جفت شده القایی (ICP-OES) به مرکز تحقیقات فرآوری مواد معدنی ایران ارسال گردید.



شکل ۱: نقشه زمین شناسی حوضه آبریز شیرین دره



شکل ۲: موقعیت جغرافیایی ایستگاه‌های نمونه برداری خاک از مخزن سد شیرین دره بر روی نقشه منطقه

۴. نتایج و بحث

در جدول ۱ مشخصه‌های آماری درصد رس (Clay)، کربن آلی (OC)، کربنات (CaCO_3)، اکسیدهای آزاد آهن و منگنز و غلظت فلزات سنگین در ۶ نمونه رسوب مورد مطالعه آورده شده‌است. بیش‌ترین مقدار رس در نمونه‌ها ۶۹/۲۸ و کمترین آن ۴/۹۸، بیش‌ترین مقدار مس، منگنز و روی به ترتیب ۵۸، ۶۲۸ و ۷۵ و کمترین آن ۱۰، ۳۵۹ و ۳۵ می‌باشد.

جدول ۱: پارامترهای آماری میزان رس، کربن آلی، اکسیدهای آزاد و عناصر انتخابی موجود در نمونه‌های رسوب

بیشینه	کمینه	میانگین	میانگین شیل ^۱	میانگین پوسته فاره‌ای ^۲	میانگین خاک‌های طبیعی ^۳	
69.28	4.98	29.29	-	-	-	(%) Clay
3.87	0.27	1.75	-	-	-	(%) OC
42.12	19.25	31.16	-	-	-	(%) CaCO_3
8.50	4.30	6.07	-	-	-	(ppm) Fe_2O_3
0.50	0.30	0.35	-	-	-	(ppm) MnO_2
5.24	2.82	4.04	800.00	7.96	710.00	(%) Al
16.00	10.00	14.66	19.00	24.00	8.00	(ppm) Co
49.00	30.00	43.83	90.00	126.00	100.00	(ppm) Cr
58.00	10.00	31.33	45.00	25.00	30.00	(ppm) Cu
628.00	359.00	476.16	850.00	716.00	600.00	(ppm) Mn
26.00	10.00	21.00	68.00	56.00	40.00	(ppm) Ni
75.00	35.00	61.33	95.00	65.00	50.00	(ppm) Zn

۴-۱ بررسی دانه‌بندی رسوبات و بافت خاک

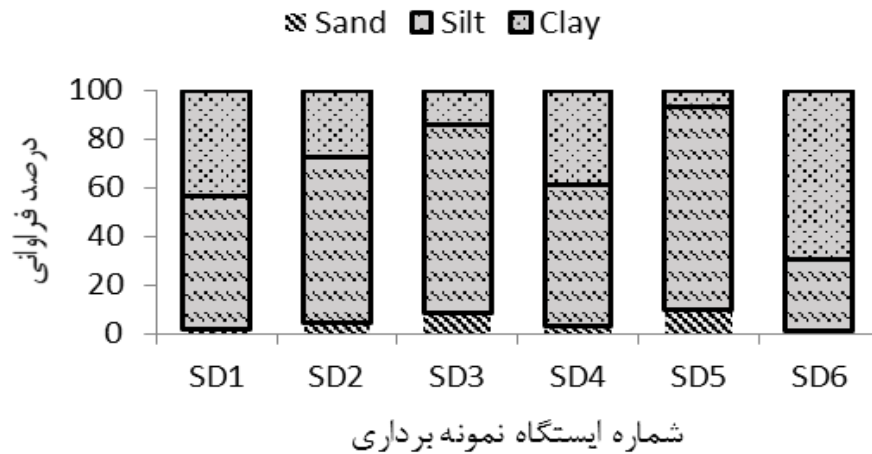
نمودار دانه‌بندی ۶ نمونه رسوب مورد مطالعه در شکل ۳ ارائه شده است. قسمت اعظم نمونه‌های رسوب شماره ۳، ۵ و مقدار متوسط نمونه‌های شماره ۱، ۲، ۴ و ۶ را سیلت تشکیل می‌دهد. در نمونه رسوب شماره ۶، میزان قابل توجهی و در نمونه‌های ۱ و ۴ به میزان کم‌تر، رسوب را ذرات رس تشکیل می‌دهند که می‌تواند تاثیر زیادی در جذب و نگهداشت فلزات در محیط داشته باشد (در بخش ۴-۴ به آن پرداخته خواهد شد).

بافت خاک به ظاهر سطحی آن نسبت داده می‌شود که تحت تاثیر اندازه ذرات موجود در آن می‌باشد. سه گروه اصلی ذرات خاک عبارت از ذرات در اندازه ماسه، سیلت و رس هستند. در اغلب حالات خاک‌های طبیعی ترکیبی از گروه‌ها با اندازه‌های مختلف می‌باشند. به منظور تعیین بافت و نام بافتی نمونه‌های خاک منطقه مورد مطالعه از روش طبقه بندی سازمان کشاورزی آمریکا (USDA) استفاده شده است. در شکل ۴ طبقه‌بندی بافت نمونه‌های خاک مورد مطالعه نشان داده شده است که عمدتاً در محدوده های سیلتی و رس سیلتی قرار می‌گیرند.

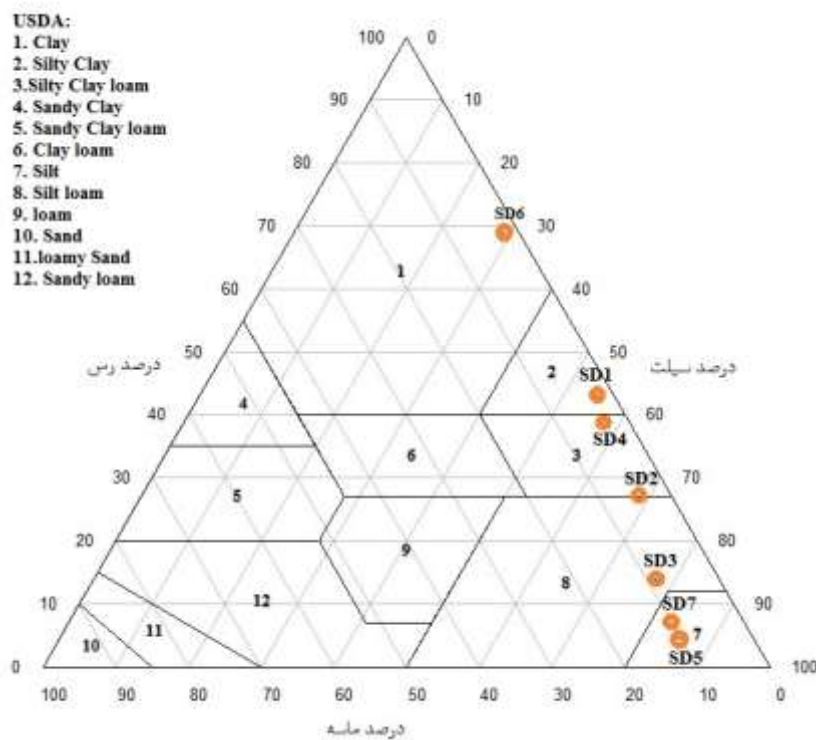
¹ Turekian and Wedepohl, (1961):187

² Wedepohl, (1995):1219

³ USEPA, (1983):273



شکل ۳: نمودار دانه‌بندی رسوبات مورد مطالعه



شکل ۴: طبقه بندی بافت نمونه‌های خاک مورد مطالعه طبق طبقه‌بندی سازمان کشاورزی آمریکا

۲-۴ بررسی آلودگی خاک منطقه

به منظور بررسی بهتر وضعیت آلودگی خاک به فلزات سنگین در ایستگاه‌های مورد مطالعه، فاکتور آلودگی (CF) و شاخص بار آلودگی (PLI) محاسبه گردید (Tomilson and et a.l, 1980:574). برای این منظور، مقدار فاکتور آلودگی از تقسیم مقدار غلظت عنصر در نمونه رسوب به مقدار میانگین محاسبه شد. CF بالاتر از ۱ بیانگر آلودگی و CF کمتر از ۱ بیانگر عدم آلودگی

ایستگاه به عنصر مورد نظر است. سپس مطابق رابطه ۱، مقدار شاخص بار آلودگی محاسبه گردید.

$$PLI = \sqrt[n]{CF_1 \times CF_2 \dots \times CF_n} \quad \text{رابطه (۱)}$$

n تعداد عناصر مورد مطالعه، CF فاکتور آلودگی می‌باشد. شاخص آلودگی بیش‌تر از ۱ بیانگر آلودگی، نزدیک به ۱ نشان‌دهنده‌ی غلظت نزدیک به غلظت زمینه و کمتر از ۱ بیانگر عدم آلودگی می‌باشد.

همان‌طور که در جدول ۲ مشاهده می‌شود، فاکتور آلودگی بر اساس میانگین شیل و میانگین پوسته قاره‌ای، گویای آلودگی مس در ایستگاه‌های ۲، ۵ و ۶ می‌باشد. ضریب آلودگی بر مبنای میانگین خاک‌های طبیعی برای عناصر Zn و Co در تمامی ایستگاه‌ها، Mn در ایستگاه ۱ و Cu در ایستگاه‌های ۲، ۵ و ۶ بالاتر از ۱ می‌باشد. با این وجود محاسبه شاخص آلودگی نشان‌دهنده عدم آلودگی در ایستگاه‌های مورد مطالعه است (Cf_{sh} فاکتور آلودگی بر مبنای شیل، Cf_c فاکتور آلودگی بر مبنای پوسته قاره‌ای و Cf_s فاکتور آلودگی بر مبنای خاک‌های طبیعی می‌باشد).

جدول ۲: شاخص CF و PLI برای عناصر مورد مطالعه در سد شیرین‌دره

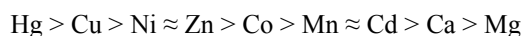
PLI	Zn	Ni	Mn	Cu	Cr	Co		
0.5	0.6	0.3	0.7	0.3	0.5	0.7	Cf _{sh}	نمونه ۱
0.6	0.9	0.3	0.8	0.6	0.3	0.6	Cf _c	
0.8	1.2	0.5	1.0	0.5	0.4	1.8	Cf _s	
0.6	0.6	0.3	0.4	1.2	0.4	0.8	Cf _{sh}	نمونه ۲
0.7	0.8	0.3	0.5	2.3	0.3	0.6	Cf _c	
0.9	1.1	0.5	0.7	1.9	0.4	1.8	Cf _s	
0.4	0.5	0.2	0.4	0.2	0.4	0.6	Cf _{sh}	نمونه ۳
0.5	0.7	0.3	0.5	0.5	0.3	0.5	Cf _c	
0.7	1.0	0.4	0.6	0.6	0.4	1.5	Cf _s	
0.5	0.6	0.3	0.5	0.2	0.5	0.8	Cf _{sh}	نمونه ۴
0.6	0.9	0.3	0.6	0.5	0.3	0.6	Cf _c	
0.8	1.2	0.5	0.8	0.6	0.4	2.0	Cf _s	
0.6	0.6	0.2	0.5	0.9	0.4	0.7	Cf _{sh}	نمونه ۵
0.6	1	0.3	0.7	1.6	0.3	0.5	Cf _c	
0.3	1.3	0.4	0.8	1.3	0.4	1.7	Cf _s	
0.6	0.7	0.3	0.5	1.0	0.5	0.8	Cf _{sh}	نمونه ۶
0.7	1.1	0.4	0.6	1.8	0.3	0.6	Cf _c	
0.9	1.5	0.6	0.7	1.5	0.4	2.2	Cf _s	

۳-۴ بررسی همبستگی عناصر

در جدول ۳ ضرایب همبستگی بین عوامل ذکر شده، در دو سطح خطا (* 0.05 و ** 0.01) ارائه شده‌است. ضریب همبستگی بیانگر میزان ارتباط میان تغییرات غلظت عوامل مختلف اندازه‌گیری شده‌است و نقش مهمی در ارزیابی گونه‌های شیمیایی فلزات سنگین در منطقه مورد مطالعه دارد. بیش‌ترین میزان همبستگی میان نیکل و کروم ($r=0.92$)، نیکل و کبالت ($r=0.83$) و نیکل و روی ($r=0.81$) و به میزان کم‌تر میان کبالت و کرم، کرم و روی و کبالت و روی مشاهده می‌شود، همچنین فلزات سنگین مورد مطالعه به استثناء منگنز همبستگی بالایی با آلومینیوم نشان داده‌اند که احتمالاً می‌تواند به دلیل شباهت خصوصیات ژئوشیمیایی این عناصر با یکدیگر و منشأ مشابه آن‌ها باشد.

همبستگی کربن آلی با عناصر از زیاد به کم عبارتست از: روی، مس، نیکل، کرم، کبالت و منگنز. اگر فلزات به لیگندهای آلی

متصل شده باشند، انتظار می‌رود که بین غلظت فلز و کربن آلی همبستگی وجود داشته باشد (Eby, 2004). مواد آلی انحلال یافته شامل گروه‌های عاملی از قبیل کربوکسیلیک (-COOH)، فنولیک و هیدروکسیلی (-OH) هستند، که قابلیت تشکیل کمپلکس-هایی با فلزات سنگین دارند (as cited in Ashworth and Alloway, 2008:539). کمپلکس مواد آلی از سری ایروین - ویلیامز پیروی می‌کند (Mantouara and et al., 1977:390):



میزان کانی‌های رسی به عنوان ذراتی با کارایی بالا در جذب عناصر سمی بسیار مهم است (Ibhadon and et al., 2004: 680). در نمونه‌های مورد مطالعه، میزان رس همبستگی بالایی با نیکل، کرم و کبالت و به مقدار کمتر با روی و منگنز نشان می‌دهد. این عناصر می‌توانند جذب سطحی کانی‌های رسی شده یا در ساختمان کانی‌های رسی شرکت کنند (Yuan and et al., 2004:772). به طوریکه در نمونه‌هایی که میزان رس بیش‌تر بوده افزایش غلظت فلزات سنگین نیکل، کرم و کبالت را شاهد هستیم (به ترتیب در نمونه‌های ۶، ۱ و ۴).

همبستگی مثبت عناصر سنگین با کربنات و اکسیدهای آزاد آهن و منگنز نشانگر تمایل عناصر مورد مطالعه برای تشکیل کمپلکس با این ترکیبات است. و این ترکیبات کنترل‌کننده رفتار ژئوشیمیایی آن‌ها در منطقه مورد مطالعه است. کربنات بیش‌ترین همبستگی را با کروم و به میزان کم‌تر با روی نشان می‌دهد. اکسید آزاد آهن بیش‌ترین همبستگی را با منگنز ($r = 0.72$) و به میزان کمتر با کبالت و کرم نشان می‌دهد.

به منظور منشاء‌یابی حضور فلزات سنگین در منطقه، سازندهای حوضه آبریز شیرین دره مورد بررسی قرار گرفتند. از این رو در جدول ۴ میانگین غلظت عناصر مورد مطالعه در نمونه‌های برداشته شده از سازندهای منطقه ارائه شده است. با توجه به جدول ۴ مشاهده می‌شود که بیش‌ترین مقادیر متعلق به سازندهای سنگانه و آیتامیر می‌باشد. سازندهای تیرگان و سرچشمه با توجه به لیتولوژی کربناته نمی‌توانند منشاء فلزات سنگین در حوضه باشند (Faure, 1992)، ولی سازندهای سنگانه و آیتامیر با لیتولوژی غالب شیلی، می‌توانند منبعی برای فلزات آلاینده باشند. به منظور تایید این فرضیه، همبستگی فلزات مورد بررسی در نمونه‌های رسوب مخزن سد و سازندها صورت گرفت (جدول ۵) که بیانگر همبستگی بالا میان عناصر آلاینده بوده و از این رو منشاء اصلی آلاینده‌ها در حوضه می‌تواند سازندهای آیتامیر و سنگانه باشند.

جدول ۳: ضرایب همبستگی بین مقادیر عناصر، کانی‌های رسی، کربن آلی و اکسیدهای آزاد

	Clay	CaCO ₃	OC	Fe ₂ O ₃	MnO ₂	Al	Ni	Cu	Co	Cr	Zn	Mn
Clay	1											
CaCO ₃	0.520	1										
OC	0.108	0.087	1									
Fe ₂ O ₃	0.403	-0.171	-0.574	1								
MnO ₂	-0.054	-0.191	-0.132	0.272	1							
Al	0.663	0.378	0.476	-0.303	-0.455	1						
Ni	<u>0.936**</u>	0.269	0.320	0.318	-0.081	<u>0.749</u>	1					
Cu	0.097	-0.413	0.432	-0.272	-0.520	<u>0.644</u>	0.382	1				
Co	0.742	-0.047	0.113	0.401	0.380	<u>0.506</u>	<u>0.832*</u>	0.284	1			
Cr	<u>0.980**</u>	<u>0.552</u>	0.240	0.317	0.052	<u>0.649</u>	<u>0.928**</u>	0.044	<u>0.751</u>	1		
Zn	<u>0.649</u>	0.223	<u>0.788</u>	-0.166	0.020	<u>0.740</u>	<u>0.810</u>	0.441	<u>0.664</u>	<u>0.742</u>	1	
Mn	0.331	-0.273	0.057	<u>0.726</u>	0.525	-0.278	0.395	-0.191	0.493	0.375	0.289	1

جدول ۴: میانگین غلظت عناصر در سازندهای حوضه آبریز شیرین دره - برحسب mg/kg

<i>Al</i>	<i>Zn</i>	<i>Ni</i>	<i>Mn</i>	<i>Cu</i>	<i>Cr</i>	<i>Co</i>	
2566.00	1.00	2.00	32.00	6.00	6.00	4.00	تیرگان
30308.25	35.25	16.50	361.25	17.5	25.75	8.75	سرچشمه
66249.71	80.85	35.85	560.71	21.57	67.85	14.42	سنگانه
58936.6	51.60	24.00	278.00	12.4	52.80	8.6	آیتامیر

جدول ۵: ضریب همبستگی میان فلزات سنگین در رسوب سد و سازندهای مختلف بالادست حوضه آبریز

ضریب همبستگی Pearson	سازند
0.977	تیرگان
0.993	سرچشمه
1.00	سنگانه
0.998	آیتامیر

۵. نتیجه‌گیری

بخش اعظم نمونه‌های رسوب مورد بررسی را ذرات ریزدانه در محدوده سیلت و رس تشکیل می‌دهند؛ مطابق نمودار تعیین بافت (USDA)، غالب نمونه‌ها دارای بافت سیلتی می‌باشند. با توجه به بررسی‌های انجام شده، عناصر مس، روی، کبالت و منگنز در منطقه بیش‌تر از حد بوده و در برخی نمونه‌ها شاخص آلودگی نزدیک به مرز می‌باشد. از این رو افزایش غلظت عناصر آلاینده، می‌تواند در آینده تهدیدی جدی برای منطقه بشمار آید.

نمودارهای همبستگی، بیانگر همبستگی بالای میان عناصر با خصوصیات ژئوشیمیایی و منشاء مشابه می‌باشد. همبستگی مثبت اغلب عناصر با هیدروکسید آهن و منگنز حاکی از تمایل جذب این عناصر توسط هیدروکسیدهای آهن و منگنز و همبستگی منفی کربنات کلسیم با عناصر به دلیل عدم تمایل برای حضور در کانی‌های کربناته می‌باشد. همبستگی عناصر با کربن آلی در نمونه‌های مورد مطالعه از سری ایروین – ویلیامز پیروی می‌کند.

به منظور بررسی منشا آلاینده‌ها در منطقه، سازندهای حوضه مور مطالعه قرار گرفتند. از میان سازندهای منطقه، سازندهای تیرگان و سرچشمه با توجه به ترکیب کربناته و عدم تمایل عناصر برای حضور در چنین ترکیبی نمی‌تواند منبعی برای حضور فلزات سنگین در منطقه باشد. اما سازندهای آیتامیر و سنگانه که در مجموع نیمی از وسعت حوضه را شامل می‌شوند به دلیل لیتولوژی شیلی و تجمع فلزات سنگین می‌تواند بعنوان منشاء اصلی در منطقه در نظر گرفته شوند. بررسی غلظت عناصر در سازندها نیز حاکی از غلظت‌های پایین فلزات سنگین در تیرگان و سرچشمه نسبت به آیتامیر و سنگانه است. بررسی‌ها، همبستگی بالای عناصر مورد مطالعه در سازندهای آیتامیر و سنگانه را با نمونه‌های رسوب تأیید می‌کند.

۶. منابع و مراجع

- ۱- شرکت مهندسی مشاور طوس آب. (۱۳۷۴). مطالعات مرحله دوم طرح سد مخزنی شیرین دره بجنورد. مشهد: پدید آورنده.
- ۲- شرکت مهندسی مشاور طوس آب. (۱۳۷۹). مطالعات مرحله اول طرح استفاده از آب رودخانه شیرین دره بجنورد، گزارش هیدرولوژی. مشهد: پدید آورنده.
- ۳- پاولس، جی.ام، وانرنست، ا، وولو، ام، و ام وندوزی، ا. ۱۳۸۵. "آنالیز خاک و گیاه". (مترجم: ج. غازان‌شاهی). انتشارات آبیژ، چاپ دوم. ۲۷۲ص. (تاریخ انتشار اثر اصلی، ۱۹۹۲).
- ۴- جعفری حقیقی، م. ۱۳۸۲. "روش‌های تجزیه خاک". انتشارات ندای ضحی، چاپ اول، ۲۳۶ص.
- 5- Ashworth D.J. and Alloway B.J. (2008) "Influence of Dissolved Organic Matter on the Solubility of Heavy Metals in Sewage-Sludge-Amended Soils". 39: 538–550.
- 6- Eby, G. N., (2004), "Principle of environmental geochemistry", Thompson, pp.515.
- 7- Faure, G. (1992). "Principles and application of inorganic geochemistry". John willey, pp.526.
- 8- Ibhaddon, A. O., Wright, P., and Daniels, R. (2004). "Trace metal speciation and contamination in an intertidal estuary". *Environmental Monitoring* 6, pp.679-683.
- 9- Mantouara, R.F.C., Dickson, A. and Riley, J.P. (1977). "The complexation of metals with humic materials in natural waters". pp.387-408. Institute for Marine Environmental Research
- 10- 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

- 11- Ogunfowokan, A.O., Oyekunle, J.A.O, Olutona, G.O, Atoyebi, A.O and Lawal, A., (2013).“Speciation study of heavy metals in water and sediments from Asunle River of the Obafemi awolowo university, Ile-Ife, Nigeria”. *International journal of environmental protection*, Vol.3Iss, pp.6-16.
- 12- Salomons, W. and Forstner, U. (1984) “*Metals in the Hydrocycle*” Springer-Verlag, New York, pp.349.
- 13- Tomilson D.C., Wilson J.G., Harris C.R., Jeffrey D.W., (1980). “Problems in assessment of heavy metals in estuaries and the formation of pollution index”, *Helgol Meeresunters* 33, pp.566–575.
- 14- Turekian, K.K and Wedepohl K.H. (1961). “Distribution of the elements in some major units of the earth’s crust”. *Geological Society of America Bulletin*, v.72, pp. 175-192.
- 15- USEPA Office of Solid Waste and Emergency Response, *Hazardous Waste Land Treatment*, SW-874 (April 1983), page 273.
- 16- Wedepohl, K.H. (1995). “The composition of the continental crust”. *Geochimica et Cosmochimica*, V. 59, No. 7, pp. 1217-1232.
- 17- Yuan, C.; Shi, J.; He, B.; Liu, J.; Liang, L.; Jiang, G., (2004). “Speciation of heavy metals in marine sediments from the East China Sea by ICP-MS with sequential extraction”. *Environment International*, 30: pp.769– 783.