

ارزیابی آلودگی فلزات سنگین در خاک کشاورزی آبیاری شده با آب رودخانه خیاوچای - مشگین شهر، استان اردبیل

همت نصیری مویلی، عطا شاکری*، میثم رستگاری مهر

دانشگاه خوارزمی، دانشکده علوم زمین

پذیرش ۱۴۰۰/۰۵/۲۴

دریافت ۱۳۹۹/۰۶/۰۱

چکیده

آلودگی خاک چه ناشی از عوامل طبیعی و چه انسانی، کیفیت محیط زیست را کاهش می دهد. هدف این پژوهش ارزیابی آلودگی خاک های زراعی مشگین شهر با استفاده از شاخص زمین شیمیایی و روش های آماری است. برای این منظور ۱۴ نمونه خاک از زمین های کشاورزی تحت آبیاری رودخانه خیاوچای در مشگین شهر جمع آوری، و غلظت عناصر آرسنیک، کبالت، کروم، مس، آهن، منگنز، فسفر، سرب و روی در نمونه ها با استفاده از طیف سنج جرمی پلاسمای جفت شده الایی تعیین شد. شاخص های زمین شیمیایی شامل شاخص زمین انباشت (Igeo)، عامل آلودگی (CF) و ضریب غنی شدگی (EF) همراه با تحلیل مؤلفه اصلی (PCA) و ضریب هم بستگی پیرسون برای تعیین وضعیت و روند آلودگی خاک این منطقه استفاده شد. نتایج نشان داد که میانگین غلظت کل آرسنیک، سرب و روی در منطقه بررسی شده به ترتیب $17/35$ ، $20/09$ mg/kg است که این غلظت ها بیش تر از غلظت زمینه پسته بود. نتایج محاسبه شاخص های زمین شیمیایی نشان دهنده غنی شدگی زیاد آرسنیک در خاک منطقه است که به نظر می رسد در معدن آهن مویل به عنوان اصلی ترین منشأ این عنصر، به صورت ثانویه از چشمه های هیدروترمال در لیمونیت ته نشین شده است. همچنین آبیاری زمین های زراعی با رودخانه خیاوچای با غلظت بالای آرسنیک عامل دیگری در آلودگی خاک به این عنصر است. براساس نتایج تحلیل های آماری، آرسنیک، آهن و سرب بیش از سایر عناصر تحت تأثیر معدن آهن مویل و منابع هیدروترمال قرار داشته و فسفر، مس و روی در منطقه از عوامل انسان زاد نیز ناشی می شوند. نتایج این پژوهش می تواند در تدوین برنامه های پایش و ارزیابی های زیست-محیطی و سلامت منطقه استفاده شود.

واژه های کلیدی: فلزات سنگین، آرسنیک، شاخص های آلودگی خاک، مشگین شهر.

Investigation of Heavy Metals Pollution in Agricultural Soils Irrigated by Khiavchay River Water-Meshginshahr, Ardebil Province

Hemmat Nasiri Moili, Ata Shakeri*, Meisam Rastegari Mehr

Department of Applied Geology, Faculty of Earth Sciences, Kharazmi University

Abstract

Soil pollution, whether by natural or anthropogenic factors, decreases the quality of environment. The aim of this study is assessing agricultural soils' contamination in Meshginshahr using geochemical index and statistical methods. For this purpose, 14 soil samples were collected from farmlands irrigated by Khiavchay River in Meshginshahr, and concentration of As, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, P, Pb and Zn were determined using Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry (ICP-MS). Geochemical indices including geoaccumulation index (Igeo), contamination factor (CF) and enrichment factor (EF), along with principal component analysis (PCA) and Pearson's correlation

shakeri1353@gmail.com

* نویسنده مسئول

coefficient were used to determine the pollution status of the study area. Results showed that mean concentrations of As, Pb and Zn in the study area were 20.09, 17.35 and 100.85 mg/kg which these concentrations are higher than baseline in Earth crust. The results of geochemical indices revealed high enrichment of As in soils of the study area, which it seems that As is precipitated from hydrothermal springs in limonite minerals of Moil iron mine as the main source of this element. Also, irrigating the farmlands by Khiavchay River (with high As concentration) is the other factor in As contamination in soils. Based on the results of statistical analysis, As, Fe and Pb were affected by Moil iron mine and hydrothermal sources more than other studied elements, and P, Cu and Zn were affected by anthropogenic sources in the study area. The results of this study may be used to develop monitoring programs and environmental and health assessment of the area.

Keywords: Heavy metals, Arsenic, Soil pollution indices, Meshginshahr

مقدمه

آلودگی را می‌توان به صورت تغییرات نامطلوب فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیکی آب، خاک و هوا تعریف کرد که بر زندگی بشر، گیاهان و جانوران مرتبط با آنها، فرایندهای صنعتی و سرمایه‌های فرهنگی اثرگذار است (طلایی و همکاران، ۱۳۹۸). منابع آلودگی، اساساً به دو گروه زمین‌زاد و انسان‌زاد تقسیم‌بندی می‌شوند. منابع زمین‌زاد شامل آلودگی‌های ناشی از سازندهای زمین‌شناسی، اندیس‌های معدنی، چشمه‌های معدنی، منابع آب‌شور و لب‌شور است و از آلودگی‌های انسان‌زاد می‌توان به فعالیت‌های صنعتی، حمل و نقل، مصرف کودهای کشاورزی، فعالیت‌های معدنکاری و پسماندها و پساب‌ها اشاره کرد (Misra et al., 2009). عوامل مهم در تهدید سلامت خاک شامل فرسایش، کاهش ماده آلی و تنوع زیستی، آلودگی فلزات سنگین، شوری خاک و رانش زمین است (Andrews & Carroll, 2001). نگرانی عمده در مورد فلزات سنگین به علت منابع گسترده انتشار آنها، سمیت و پایداری آنها است (Islam et al., 2015). اگر چه خطر آلودگی خاک کم‌تر از دیگر آلودگی‌ها نیست، اما از آن‌جاکه این آلودگی ملموس نیست کم‌تر به آن توجه شده است (Hatami et al., 2015). بیش‌تر عناصر جزئی در غلظت‌های کم برای موجودات زنده ضروری هستند، با این حال مقادیر زیاد آنها در خاک آلوده، منجر به فروگاهی کیفیت خاک، کاهش محصول، و کاهش کیفیت مواد غذایی تولیدی می‌شود (Keshavarzi et al., 2015).

عناصر مغذی ضروری و فلزات دیگر موجود در مواد غذایی، از راه خاک وارد شبکه غذایی می‌شوند. غلظت طبیعی عناصر بالقوه سمی در خاک معمولاً کم است، مگر در مورد خاک‌هایی که از سنگ‌های کانه‌دار تشکیل شده باشند. مقدار عناصر جزئی خاک‌ها می‌تواند در اثر فعالیت انسانی نیز به شدت افزایش یابد (Siegel, 2002). منشأهای غیرنقطه‌ای و زمین‌زاد از مهم‌ترین منابع آلوده‌کننده هستند که در آنها عناصر مختلف در اثر هوازدگی سنگ‌ها در محیط پراکنده می‌شوند. مناطق معدنی از جمله منابع غیر متمرکز آلودگی هستند که در آنها آزادسازی، تمرکز و تخلیه برخی از عناصر باعث ایجاد آلودگی در منابع خاک شده و در نهایت چرخه زیستی را نیز آلوده می‌سازند (Gruda, 2005).

در سال‌های اخیر، توسعه صنعتی و کشاورزی در ایران رشد فزاینده‌ای داشته است و محققان مختلف به دنبال ارزیابی آلودگی در محیط بوده‌اند (خیرآبادی و همکاران، ۱۳۹۴). از این‌رو لازم است تا از مجموعه روش‌های مختلف کمی و کیفی ارزیابی آلودگی خاک استفاده شود تا درک بهتری از وسعت آلودگی به دست آید. با توجه به آلودگی رودخانه خیاوچای در منطقه زمین‌گرمایی سبلان به وسیله منابعی مانند چشمه‌های طبیعی و معدن آهن مشگین‌شهر (Shakeri et al., 2020) و به دلیل آبیاری زمین‌های زراعی منطقه به وسیله این رودخانه، پژوهش حاضر با هدف ارزیابی آلودگی آرسنیک، کبالت، سرب، روی، مس، آهن، منگنز و کروم با استفاده از شاخص‌های زمین‌انباشت، عامل آلودگی و تحلیل مؤلفه‌های اصلی در خاک سطحی شهرستان مشگین‌شهر انجام شده است.

مواد و روش‌ها

معرفی منطقه بررسی شده

شهرستان مشگین شهر در شمال غربی ایران و در ۸۳۹ کیلومتری تهران و ۹۰ کیلومتری غرب شهرستان اردبیل واقع شده و از نظر مساحت دومین شهر بعد از مرکز استان اردبیل است. مشگین شهر با مساحت ۳۸۸۰ کیلومتر مربع، ۲۲ درصد مساحت استان را تشکیل می‌دهد. این شهر در محدوده $38^{\circ} 11' 55''$ و $38^{\circ} 22' 00''$ عرض شمالی و $47^{\circ} 38' 30''$ و $47^{\circ} 48' 20''$ طول شرقی قرار دارد. بیشترین بارش در ماه آبان ۶۰ میلی‌متر و کمترین بارش در ماه مرداد کم‌تر از ۵ میلی‌متر در سال ۲۰۱۴ گزارش شده است. از نظر زمین‌شناسی محدوده بررسی شده عمدتاً شامل جریان‌های گدازه‌ای تراکی آندزیت پلیوسن و پلیستوسن، داسیت، آندزیت، لاهار، توف و برش‌های پیروکلاستیک، و نهشته‌های آبرفتی کواترنری است (Shakeri et al., 2020) (شکل ۱).

نمونه برداری و تجزیه نمونه‌ها

در این پژوهش نقاط نمونه‌برداری با الگوی قضاوتی و با توجه به نوع کشت، منابع احتمالی آلاینده و شاخه‌های فرعی مهم ورودی به رودخانه انتخاب شدند. با توجه به اطلاعات ابتدایی موجود، در مجموع ۱۴ نمونه خاک (۲۰-۰ cm) از زمین‌های کشاورزی که با آب رودخانه خیاوچای آبیاری می‌شوند، برداشته شد. نمونه‌برداری از خاک با استفاده از بیلچه پلاستیکی انجام گرفت. در هر زمین تعداد ده نمونه خاک با الگوی زیگزاگی و گاه‌تصادفی برداشت و پس از ترکیب، به‌عنوان نمونه نماینده انتخاب شد. سپس نمونه‌ها شماره‌گذاری شد و به آزمایشگاه آماده‌سازی نمونه دانشکده علوم زمین دانشگاه خوارزمی منتقل شد. در آزمایشگاه نمونه‌ها در دمای اتاق خشک شد، سپس بخشی از آنها پس از عبور از الک ۲۳۰ مش برای هضم چهار اسید و تجزیه عنصری با طیف سنج جرمی پلاسمای جفت‌شده القایی (ICP-MS) به آزمایشگاه زرآرما ارسال شد. هم‌چنین فسفر نیز به‌دلیل ارتباط با جذب آرسنیک در خاک بررسی شد. شکل ۱ موقعیت نقاط نمونه‌برداری در منطقه بررسی شده را نشان می‌دهد.

روش‌شناسی تحلیل داده‌ها

روش‌های زمین‌شیمیایی متعددی در بررسی شدت آلودگی فلزات سنگین در خاک و رسوب استفاده می‌شود. در این پژوهش برای تعیین شدت آلودگی خاک به فلزات سنگین از شاخص زمین‌انباشت (Igeo)، عامل آلودگی (CF) و عامل غنی‌شدگی (EF) استفاده شد.

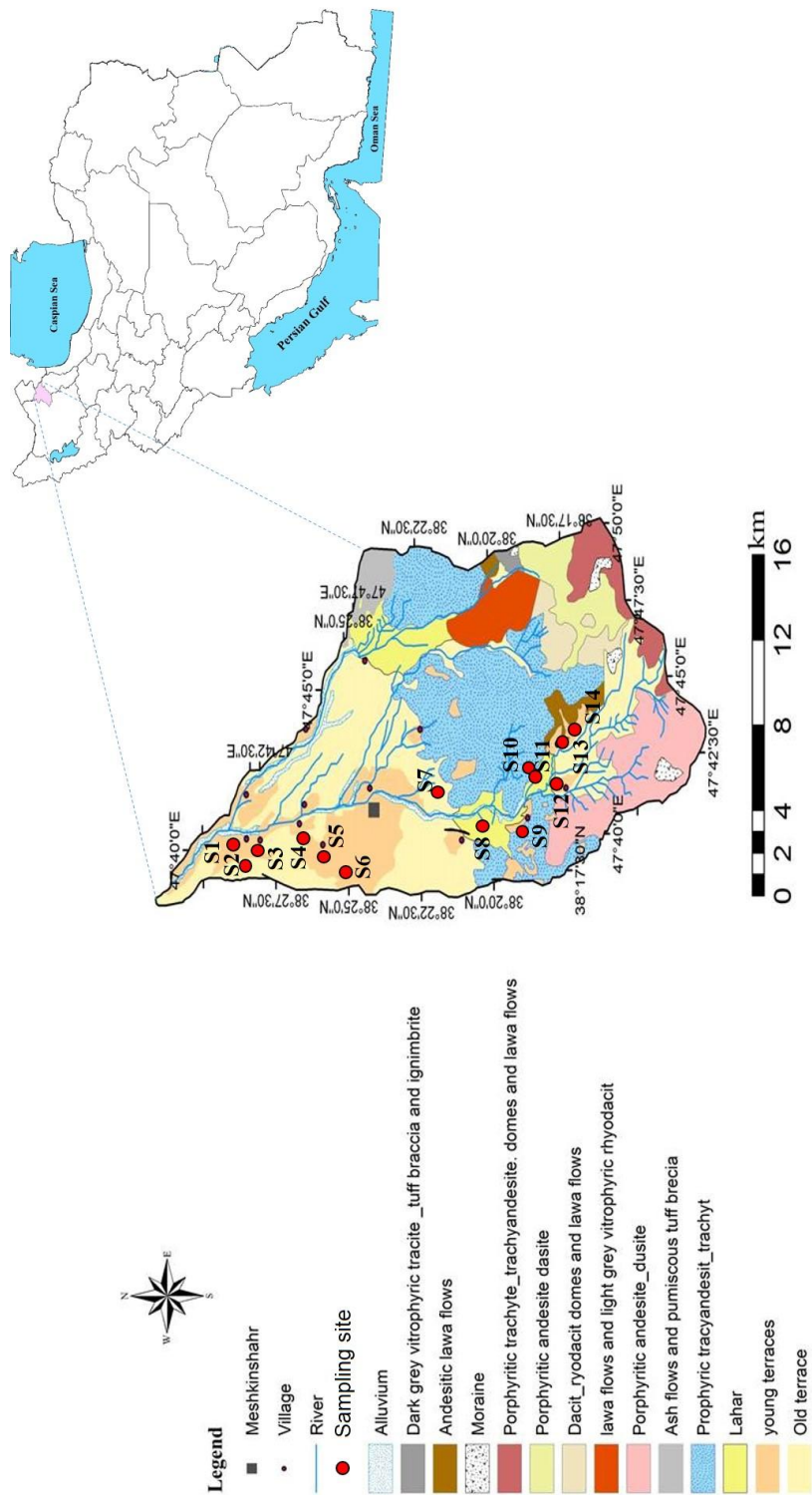
الف) شاخص زمین‌انباشت

شاخص زمین‌انباشت به‌وسیله Muller در سال ۱۹۶۹ برای ارزیابی آلودگی خاک به‌وسیله مقایسه میزان فلزات سنگین در حال حاضر و پیش از صنعتی شدن معرفی شده است (Muller, 1969). این شاخص به‌منظور مشخص کردن درجه آلودگی و میزان تأثیر عوامل انسانی از عوامل طبیعی در محیط خاک و رسوب استفاده شده (Yap et al., 2002) و از طریق معادله (۱) محاسبه می‌شود:

$$I_{geo} = \log_2 [C_n / 1.5 B_n] \quad (1)$$

در این معادله C_n غلظت اندازه‌گیری شده عنصر در نمونه و B_n غلظت همان عنصر در نمونه زمینه است. در این پژوهش از میانگین غلظت عناصر در پوسته زمین به‌عنوان مرجع استفاده شده است. در معادله (۱) برای تصحیح اثرات

مواد مادری خاک، نوسانات طبیعی و تغییرات بسیار کم ایجاد شده در اثر فعالیت‌های انسانی از ضریب ۱/۵ استفاده می‌شود. بر اساس این شاخص، خاک‌ها در ۷ گروه مختلف طبقه‌بندی می‌شوند (Muller, 1969).



شکل ۱. نقشه زمین‌شناسی محدوده بررسی شده و نقاط نمونه‌برداری

Figure 1. Geological map of the study area and sampling points

ب) عامل آلودگی

بر اساس عامل آلودگی، می توان مقدار فلزات را نسبت به مقدار طبیعی آنها سنجید و میزان آلودگی خاک را تعیین کرد (Naimi & Ayoubi, 2013). عامل آلودگی با معادله (۲) محاسبه می شود:

$$CF = \frac{[C]_{Sample}}{[C]_{Background}} \quad (2)$$

در این رابطه CF عامل آلودگی، [C] sample غلظت عنصر بررسی شده و [C] background غلظت عنصر در نمونه مرجع است. در این پژوهش از میانگین غلظت عناصر در پوسته زمین به عنوان مرجع استفاده شده است. خاکها از نظر آلودگی به فلزات سنگین بر اساس عامل آلودگی به ۴ گروه $CF < 1$ (آلودگی کم)، $1 \leq CF < 3$ (آلودگی متوسط)، $3 \leq CF < 6$ (آلودگی زیاد)، و $CF \geq 6$ (آلودگی بسیار زیاد) تقسیم می شوند (Islam et al., 2015).

ج) ضریب غنی شدگی

یکی از روشهای رایج در ارزیابی آثار انسان زاد روی خاک، محاسبه ضریب غنی شدگی بهنجار شده (EF) در غلظت های بیش تر از حد زمینه فلزات است. در راستای محاسبه EF باید مقدار فلز اندازه گیری شده را با توجه به فلز مرجع نمونه مانند آهن، اسکاندیم، تیتانیم، منگنز یا آلومینیوم بهنجار کرد (Chong et al., 2010). در این پژوهش، برای ارزیابی غنی شدگی فلزات سنگین در خاک نسبت به پوسته، از عنصر اسکاندیم به دلیل غیرمتحرک بودن و نیز داشتن کمترین تغییرات در نمونه ها به عنوان بهنجار کننده و مرجع، در محاسبات ضرایب آلودگی استفاده شده است. برای محاسبه ضریب غنی شدگی عناصر خاک از معادله (۳) استفاده شده است (Ho et al., 2010):

$$EF = \frac{Cn(Sample)/Cref(Sample)}{Bn(background)/Bref(background)} \quad (3)$$

در این رابطه Cn (sample) غلظت عنصر در نمونه خاک بررسی شده و Cref (sample) غلظت عنصر مرجع در نمونه خاک است. Bn (background) و Bref (background) نیز به ترتیب غلظت فلز در نمونه مرجع و غلظت عنصر مرجع را در محیط مرجع نشان می دهد.

مقدار عامل غنی شدگی بین ۰/۵ تا ۲ زمین زاد و مقادیر بیش از ۲ اثر انسان زاد تلقی می شود. هم چنین به طور کلی بر اساس عامل غنی شدگی پنج سطح آلودگی قابل تمایز است (Sutherland, 2000).

د) تجزیه های آماری

پس از تجزیه های شیمیایی، به منظور بررسی نحوه ارتباط عناصر با یکدیگر و نیز تعیین منشأ آنها، نتایج حاصل با استفاده از تجزیه های آماری بررسی شد. آمار توصیفی، ضریب هم بستگی و تحلیل مؤلفه های اصلی داده ها با نرم افزار SPSS 20 انجام شد.

یافته ها و بحث

نتایج تجزیه نمونه های خاک و خلاصه آماری مربوط به آنها همراه با مقادیر میانگین غلظت عناصر بررسی شده در پوسته زمین و خاک جهانی در جدول ۱ ارائه شده است. مقایسه غلظت عناصر در منطقه با میانگین آنها در خاک جهانی و پوسته زمین نشان می دهد که میانگین غلظت آرسنیک، روی و فسفر در خاک کشاورزی مشگین شهر بیش از مقادیر آنها در خاک جهانی و پوسته زمین است. هم چنین غلظت آهن و سرب در منطقه مطالعاتی نسبت به پوسته زمین، و غلظت کبالت و منگنز نسبت به خاک های جهانی بیش تر است. از میان عناصر بررسی شده، آرسنیک، فسفر و

آهن به ترتیب با مقادیر ۶۸/۶۱، ۳۴/۲۷ و ۳۰/۷۶ درصد بیشترین ضرایب تغییر را در منطقه نشان می‌دهند. ضریب تغییر زیاد به‌ویژه برای آرسنیک، نشان‌دهنده تفاوت غلظت زیاد در بخش‌های مختلف منطقه بررسی شده و احتمالاً تفاوت منبع آلاینده است. با مقایسه میانگین غلظت‌های به‌دست آمده از عناصر (جدول ۱) می‌توان مشاهده کرد که روند تغییرات عناصر سنگین در خاک مشکین‌شهر بدین‌صورت است:



چنانچه مشاهده می‌شود، آهن بیشترین و کبالت کمترین غلظت را در نمونه‌های خاک تجزیه شده دارد.
جدول ۱. غلظت عناصر در نمونه‌های خاک کشاورزی آبیاری شده با آب رودخانه خیاوچای (mg/kg)

Table 1. Elements' concentration in agricultural soil samples irrigated by Khiavchay River water (mg/kg)

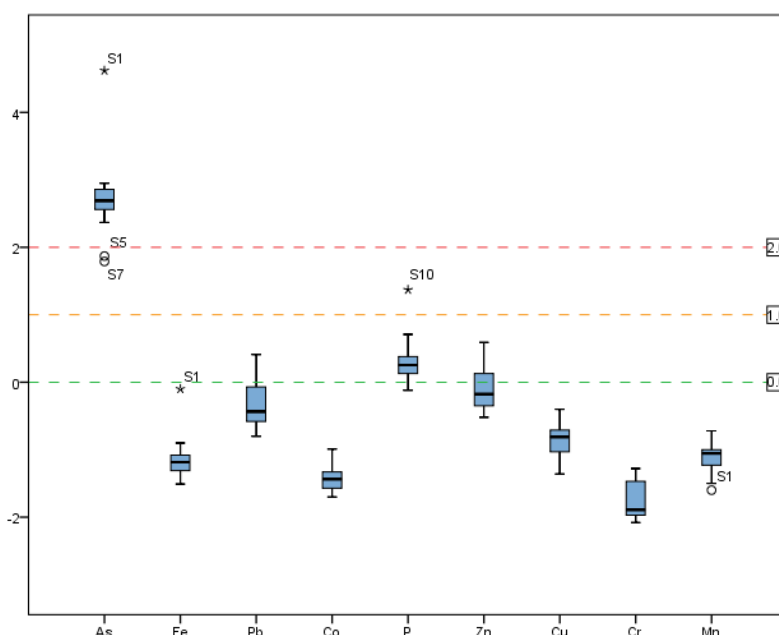
Co	Cu	Cr	Mn	P	Zn	Pb	Fe	As	شماره نمونه
۱۸	۳۵	۵۵	۴۶۸	۱۸۸۹	۸۸	۲۸	۷۸۵۳۵	۶۶/۵	S1
۱۴	۴۹	۵۳	۸۴۱	۲۵۸۳	۱۳۶	۱۸	۴۵۱۹۱	۱۹/۷	S2
۱۸/۸	۶۰	۶۳	۸۶۵	۱۷۳۰	۱۱۴	۲۱	۴۴۱۷۱	۱۶	S3
۱۵/۴	۵۵	۴۱	۷۷۴	۲۰۵۹	۱۱۵	۱۶	۳۸۵۱۳	۱۸/۲	S4
۱۳/۷	۴۹	۳۶	۷۰۶	۱۴۴۷	۸۲	۱۳	۳۵۰۲۵	۹/۹	S5
۱۲/۵	۴۲	۵۶	۶۷۸	۱۴۷۲	۷۹	۱۴	۳۳۸۶۳	۱۹/۸	S6
۱۲/۶	۵۲	۳۹	۶۰۶	۱۸۴۸	۸۲	۱۲	۳۴۱۵۸	۹/۴	S7
۱۱/۵	۴۳	۳۷	۵۰۱	۱۶۱۰	۷۳	۱۵	۳۱۱۲۰	۱۸/۵	S8
۱۱/۹	۴۴	۴۰	۵۶۷	۱۵۱۲	۸۵	۱۳	۳۰۸۹۰	۲۱	S9
۱۴/۹	۶۸	۳۸	۶۳۶	۴۰۸۴	۱۵۹	۲۵	۲۹۴۷۱	۱۴	S10
۱۴/۵	۵۱	۴۲	۶۶۱	۱۶۷۷	۹۷	۲۰	۳۹۷۸۵	۱۸	S11
۱۴	۵۵	۵۸	۷۰۸	۱۷۴۷	۸۹	۱۹	۳۸۳۵۴	۱۶/۹	S12
۱۳/۲	۵۱	۴۱	۷۰۸	۱۸۷۸	۱۱۷	۱۴	۳۵۸۷۳	۱۶/۴	S13
۱۳/۷	۵۳	۴۰	۶۸۹	۲۱۱۹	۹۶	۱۵	۳۸۲۰۹	۱۷	S14
۱۴/۱۹	۵۰	۴۵/۶۴	۶۷۲	۱۹۷۵	۱۰۰	۱۷/۳۵	۳۹۵۱۱/۲	۲۰/۰۹	میانگین
۱۱/۵	۳۵	۳۶	۴۶۸	۱۴۴۷	۷۳	۱۲	۲۹۴۷۱	۹/۴	کمینه
۱۸/۸	۶۸	۶۳	۶۸۹	۴۰۸۴	۱۵۹	۲۸	۷۸۵۳۶	۶۶/۵	بیشینه
۲۰/۰۹	۸/۱۴	۹/۱۷	۱۱۳/۶۶	۶۷۷/۰۱	۲۴/۵۱	۴/۷۸	۱۲۱۵۴/۱۴	۱۳/۷۸	انحراف معیار
۱۴/۷۸	۱۶/۱۲	۲۰/۰۹	۱۶/۹۱	۳۴/۲۷	۲۴/۳	۲۷/۵۴	۳۰/۷۶	۶۸/۶۱	ضریب تغییر
۲۰	۶۰	۱۲۶	۹۵۰	۱۰۰۰	۷۰	۱۵	۵۰۰۰۰	۱/۵	میانگین غلظت در پوسته زمین ^o
^o ۱۲	^o ۶۳	^o ۱۵۰	^o ۴۳۷	^o ۶۲۰	^o ۵۹/۸	^o ۳۲	^o ۳۲۰۰۰	^o ۱۴	میانگین جهانی غلظت در خاک

*Kabata-Pendias A., Mukherjee, 2007; **Bowen, 1982

بررسی شدت آلودگی

نتایج حاصل از محاسبه شاخص زمین انباشت در نمونه‌های خاک برداشت شده از ایستگاه‌های نمونه‌برداری محدوده بررسی شده در مشکین‌شهر در شکل ۲ ارائه شده است. این نتایج حاکی از آن است که میزان آرسنیک در خاک ایستگاه S1 (روستای مویل، مجاور معدن آهن) در محدوده آلودگی شدید تا بی‌نهایت آلوده قرار دارد (میزان Igeo برابر ۴/۶۲). هم‌چنین این عنصر در ۷۸ درصد از نمونه‌های برداشته شده (۱۱ نمونه) در محدوده آلودگی متوسط تا شدید (میزان Igeo بین ۲/۳۷ تا ۲/۹۵) و در دو ایستگاه در محدوده آلودگی متوسط قرار دارد (میزان Igeo بین ۱/۷۹ تا ۱/۸۷). به‌نظر می‌رسد تأثیر مستقیم چشمه‌های هیدروترمال آلوده به آرسنیک در محدوده معدن، و اثر غیرمستقیم آنها در آلودگی آب رودخانه در پایین‌دست و آبیاری زمین‌ها با آب رودخانه، عامل اصلی آلودگی خاک منطقه به این عنصر باشد. عنصر فسفر در ایستگاه S10 (روستای نصیرآباد) در محدوده آلودگی متوسط قرار دارد

(میزان Igeo برابر ۱/۳۷)، در ده ایستگاه در محدوده بدون آلودگی تا آلودگی متوسط (میزان Igeo بین ۰/۰۳ تا ۰/۷۱) و در سایر ایستگاهها بدون آلودگی است. سایر عناصر بررسی شده در محدوده بدون آلودگی قرار دارند.

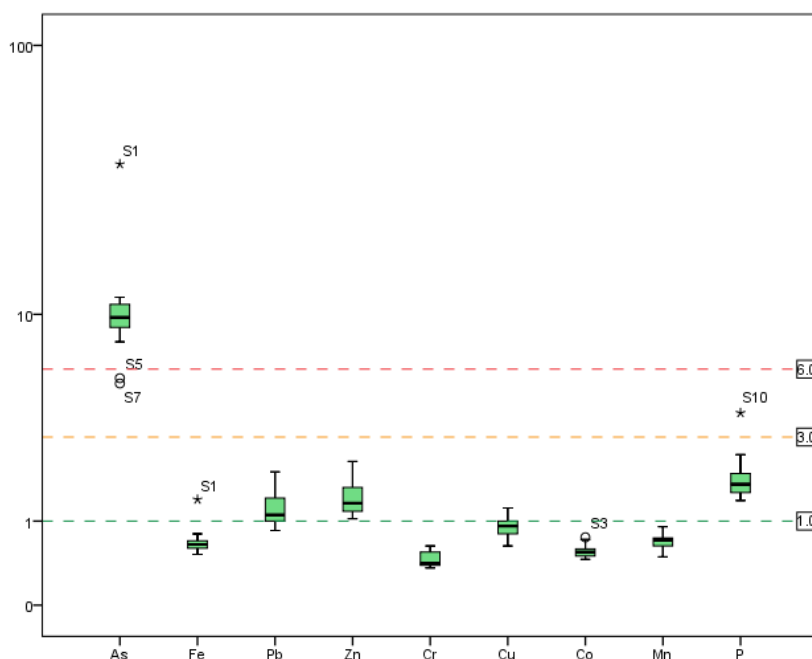


شکل ۲. نمودار جعبه‌ای شاخص زمین انباشت عناصر در خاک کشاورزی مشگین شهر

Figure 2. Box plot of elements' geoaccumulation index in agricultural soil of Meshginshahr

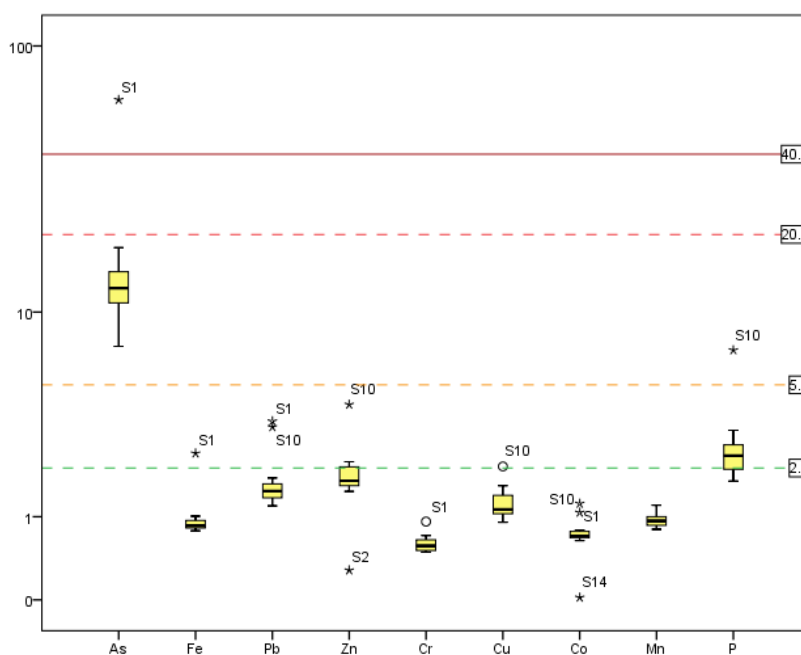
نتایج ضریب آلودگی در ایستگاه‌های بررسی شده در شکل ۳ ارائه شده است. طبق نتایج به دست آمده، آرسنیک در نمونه‌های S5 و S7 (به ترتیب مربوط به روستای دیزو و آقبلاق) دارای آلودگی قابل توجه (میزان Cf بین ۵/۲۲ تا ۵/۵) و در مابقی ایستگاهها دارای آلودگی بسیار زیاد (میزان Cf بین ۷/۷۷ تا ۳۶/۹۴) است. فسفر در ایستگاه S10 در محدوده آلودگی قابل توجه قرار دارد (میزان Cf برابر ۳/۸۸) و در مابقی ایستگاهها در محدوده آلودگی متوسط قرار دارد (میزان Cf بین ۱/۳۷ تا ۲/۴۶). روی (Zn) در تمامی نقاط نمونه برداری در محدوده آلودگی متوسط قرار دارد (میزان Cf بین ۱/۰۴ تا ۲/۲۷). عناصر آهن، سرب و مس در هر دو محدوده آلودگی متوسط و آلودگی کم قرار دارند و عناصر کبالت، کروم و منگنز تنها در محدوده آلودگی اندک قرار دارند.

نتایج حاصل از محاسبه EF برای فلزات سنگین نمونه‌های خاک بررسی شده در شکل ۴ نمایش داده شده است. مقدار متوسط EF برای عنصر آرسنیک در ایستگاه‌های بررسی شده در محدوده غنی‌شدگی قابل توجه (۱۵/۹۶) و برای عنصر فسفر در محدوده غنی‌شدگی متوسط قرار دارد (۲/۶۴). همچنین مقدار متوسط EF برای سایر عناصر شامل کبالت، کروم، مس، آهن، منگنز، سرب و روی، در محدوده سطح آلودگی تهی تا کمی غنی‌شده قرار دارد (مقدار متوسط EF بین ۰/۶۰ تا ۱/۸۳). بنابراین، منطقه به‌طور کلی غنی‌شدگی چشم‌گیری را نسبت به عنصر آرسنیک نشان می‌دهد. این نتایج تطابق خوبی با پژوهش انجام شده قبلی روی رودخانه خیاوچای داشته و با توجه به جنس سازندها و آبیاری زمین‌های کشاورزی با آب آلوده به آرسنیک، منطقی است. نتایج به دست آمده از شاخص‌های آلودگی حاکی از آن است که حداکثر آلودگی آرسنیک در ایستگاه شماره یک و نزدیک به معدن هماتیت روستای موئیل وجود دارد. وجود لیمونیت با تجمع ثانویه آرسنیک در این معدن مهم‌ترین دلیل غلظت زیاد این عنصر در آب، رسوب و به تبع آن خاک‌های کشاورزی آبیاری شده با آب رودخانه خیاوچای محسوب می‌شود.



شکل ۳. نمودار جعبه‌ای عامل آلودگی عناصر در خاک کشاورزی مشگین شهر

Figure 3. Box plot of elements' contamination factor in agricultural soil of Meshginshahr



شکل ۴. نمودار جعبه‌ای ضریب غنی شدگی عناصر در خاک کشاورزی مشگین شهر

Figure 4. Box plot of elements' enrichment factor in agricultural soil of Meshginshahr

تجزیه‌های آماری

ضریب هم‌بستگی

به‌منظور ارزیابی ارتباط میان عناصر بررسی شده، پس از نرمال سازی داده‌ها با روش لگاریتمی (Lognormal) از ضریب هم‌بستگی پیرسون استفاده شد. نتایج مربوط به ضریب هم‌بستگی عناصر در خاک مشگین شهر در جدول ۲ ارائه

شده است. هم‌بستگی زیاد آرسنیک با آهن ($r=0/911$) و سرب ($r=0/637$) و هم‌بستگی منفی آن با فسفر ($r=-0/65$) مشاهده شد. براساس بررسی‌های پیشین (Shakeri et al., 2020)، از میان کانی‌های آهن‌دار منطقه، بیش‌ترین غلظت آرسنیک در لیمونیت اندازه‌گیری شده است. در فرایند تشکیل لیمونیت فری هیدریت نامحلول به‌وسیله اکسایش آهن دوظرفیتی تشکیل می‌شود و طی این واکنش، آرسنیکی که از چشمه‌های آب گرم و آبهای هیدروترمال منطقه منشأ گرفته است با آهن هم‌ته‌نشین می‌شود (Bhattacharya et al., 2007). بنابراین آرسنیک در معدن آهن مویل تحت تاثیر منابع ژئوترمال و چشمه‌های آبگرم منطقه، به‌صورت ثانویه در لیمونیت ته‌نشین شده است. هم‌بستگی منفی آرسنیک با فسفر می‌تواند به‌دلیل رقابت این دو عنصر به‌صورت آنیون (آرسنات و فسفات) در جذب به‌وسیله کلئیدهای خاک باشد. هم‌چنین منشأ متفاوت آنها دلیل دیگر ارتباط منفی بین آرسنیک و فسفر است. با این وجود، سرب نیز با منشأ زمین‌زاد در منطقه ارتباط مثبتی با آرسنیک نشان می‌دهد. هم‌بستگی کبالت با آهن ($r=0/687$)، سرب ($r=0/756$) و کروم ($r=0/564$) نیز منشأ عمدتاً زمین‌زاد این عناصر را نشان می‌دهد. هم‌چنین هم‌بستگی مس با روی ($r=0/690$)، فسفر ($r=0/630$) و منگنز ($r=0/545$) نیز حاکی از منشأ متفاوت آنها از سایر عناصر است. بنابراین وجود سازندهای آذرین و سنگ‌های مربوط به فازهای نهایی تفریق ماگمایی در منطقه در کنار چشمه‌های هیدروترمال و معدن سنگ آهن منشأ عمده عناصر بررسی شده هستند.

جدول ۲. ضریب هم‌بستگی پیرسون عناصر بررسی شده

Table 2. Pearson's correlation coefficient of the studied elements

	As	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Pb	Zn	P
As	۱								
Co	۰/۴۸۲	۱							
Cr	۰/۳۶۱	۰/۵۶۴	۱						
Cu	-۰/۶۱۰	۰/۲۱۷	-۰/۰۹۳	۱					
Fe	-۰/۹۱۱	۰/۶۸۷	-۰/۴۹۷	-۰/۴۶۲	۱				
Mn	-۰/۴۹۳	۰/۲۹۱	۰/۳۶۵	۰/۵۴۵	-۰/۱۹۷	۱			
Pb	۰/۶۳۷	۰/۷۵۶	-۰/۴۲۶	-۰/۱۳۹	۰/۶۶۱	-۰/۱۲۱	۱		
Zn	-۰/۱۴۰	۰/۳۵۶	-۰/۰۳۰	۰/۶۹۰	-۰/۰۵۱	۰/۴۸۲	۰/۴۴۵	۱	
P	-۰/۶۵	۰/۱۸۲	-۰/۱۵۷	۰/۶۳۰	-۰/۰۸۴	۰/۰۹۸	۰/۴۹۸	۰/۸۶۰	۱

تحلیل مؤلفه اصلی

تحلیل مؤلفه اصلی در حالی که تعداد ابعاد متغیرها را به تعداد کم‌تری مؤلفه غیرمرتبط کاهش می‌دهد، به توضیح بیش‌تر واریانس داده‌ها کمک می‌کند. در این پژوهش تحلیل مؤلفه اصلی با استفاده از استخراج مؤلفه‌ها به‌ویژه مقدار بزرگ‌تر از ۱ و پس از چرخش واریمکس داده‌ها^۱ با نرمال‌سازی کیزر^۲ استفاده شد. نتایج حاصل از تجزیه عاملی عناصر بررسی شده نمونه‌های خاک در جدول ۳ ارائه شده است. سه مؤلفه بیش از ۷۹ درصد از واریانس داده‌ها را استخراج می‌کنند. مؤلفه اول با توضیح ۳۸/۷۳ درصد از واریانس کل شامل آهن، آرسنیک، سرب و کبالت است. هم‌چنین کروم نیز بار متوسط در این مؤلفه نشان می‌دهد. این عناصر در منطقه دارای منشأ یکسان هستند که با توجه توزیع آنها می‌توان دریافت که این عناصر دارای منشأ سازندی هستند و عمدتاً تحت تاثیر معدن آهن (هماتیت) روستای موئیل هستند. لازم به ذکر است که وجود چشمه‌های هیدروترمال متعدد در محدوده معدن عامل اصلی قرارگیری آرسنیک در شبکه لیمونیت به‌صورت ثانویه است. مؤلفه دوم با توضیح ۲۸/۴۱ درصد از واریانس کل شامل عناصر فسفر، روی و

1. Varimax rotation
2. Kaiser normalization

مس است و می‌توان گفت که این عناصر دارای منشأ انسان‌زاد هستند به طوری که عنصر فسفر ناشی از افزودن کود به زمین‌های کشاورزی و باغات بوده و عناصر مس و روی به احتمال زیاد ناشی از خردایش لوله‌های مسی قدیمی که در شبکه آبرسانی به کار رفته حاصل می‌شود و از طریق فاضلاب‌ها و پساب‌ها به زمین‌های کشاورزی منتقل می‌شود. دو عنصر دیگر شامل منگنز و کروم با توضیح ۱۲/۳۱ درصد از واریانس کل در مؤلفه سوم قرار دارند و می‌توان نتیجه گرفت این عناصر نیز دارای منشأ عمدتاً زمین‌زاد هستند و به‌طور طبیعی در خاک منطقه مشگین‌شهر یافت می‌گردند، با این تفاوت که نسبت به عناصر مؤلفه اول کم‌تر تحت تأثیر معدن آهن و منابع هیدروترمال قرار دارند.

جدول ۳. مؤلفه‌های محاسبه شده برای عناصر بعد از چرخش واریمکس

Table 3. Calculated components for elements after Varimax rotation

	مؤلفه‌ها		
	مؤلفه اول	مؤلفه دوم	مؤلفه سوم
Fe	۰/۹۴۶	-۰/۱۷۴	-۰/۰۲۶
As	۰/۹۰۶	-۰/۲۱۱	-۰/۳۲۴
Pb	۰/۸۳۸	۰/۴۶۷	-۰/۰۳۴
Co	۰/۷۷۳	۰/۲۵۳	۰/۴۳۲
P	-۰/۰۸۲	۰/۹۵۳	-۰/۱۵۳
Zn	-۰/۰۹۳	۰/۹۱۳	۰/۲۲۸
Cu	-۰/۳۱۱	۰/۷۹۶	۰/۳۹۰
Mn	-۰/۱۹۳	۰/۲۵۴	۰/۹۰۵
Cr	۰/۵۹۰	-۰/۱۸۶	۰/۶۵۱

نتیجه‌گیری

با بررسی غلظت فلزات سنگین در محدوده مشگین‌شهر (از روستای موئیل تا روستای عربلو) مشخص شد که میانگین غلظت کل آرسنیک، سرب و روی در منطقه بررسی شده به ترتیب ۲۰/۰۹ mg/kg، ۱۷/۳۵، ۱۰/۸۵ است که این غلظت‌ها بیش‌تر از غلظت زمینه بود. بر همین اساس، بیش‌ترین مقدار آلودگی شبه‌فلز آرسنیک و فلز سرب در ایستگاه شماره یک و نزدیک به معدن آهن (هماتیت) روستای موئیل به‌دست آمد. وجود چشمه‌های هیدروترمال با غلظت بالای آرسنیک در منطقه که از عوامل آلودگی آب رودخانه خیاوچای محسوب می‌شوند، و آبیاری زمین‌های زراعی با آب رودخانه از عوامل مهم غنی‌شدگی آرسنیک در خاک منطقه محسوب می‌شود. با توجه به مقدار شاخص زمین‌انباشت، خاک محدوده بررسی شده دارای آلودگی متوسط تا شدید نسبت به شبه‌فلز آرسنیک است. نتایج عامل غنی‌شدگی مبین غنی‌شدگی قابل توجه برای عنصر آرسنیک و غنی‌شدگی متوسط برای عنصر فسفر است که تحت تأثیر عامل سازندی و طبیعی برای عنصر آرسنیک و عامل انسانی برای عنصر فسفر است. نتایج حاصل از تجزیه‌های آماری نقش مهم معدن آهن موئیل و چشمه‌های هیدروترمال منطقه را در افزایش غلظت آرسنیک، آهن و سرب در خاک منطقه را نشان داد. با توجه به آثار منفی آلاینده‌های خاک بر محیط زیست و با در نظر گرفتن غلظت زیاد آرسنیک در محدوده بررسی شده، بررسی غلظت این عنصر در محصولات زراعی منطقه و ارزیابی ریسک سلامت ضروری به‌نظر می‌رسد. برای این منظور، ارزیابی تحرک و زیست‌دسترس‌پذیری عناصر با روش‌های استخراج ترتیبی، بررسی نقش پارامترهای فیزیکوشیمیایی خاک در تحرک عنصری و بررسی نقش گونه‌های گیاهی در جذب آلاینده از خاک می‌تواند کمک به‌سزایی در تحلیل بهتر نتایج داشته باشد.

منابع

۱. خیرآبادی ح.، افیونی م.، شمس‌الله ا.، سفیانیان ع.، "ارزیابی خطر ناشی از فلزات سنگین در خاک و گیاهان زراعی خوارکی عمده در استان همدان"، مجله علوم آب و خاک (علوم و فنون کشاورزی و منابع طبیعی)، جلد ۱۹، شماره ۷۴ (۱۳۹۴) ۳۸-۲۷.
۲. طلایی ر.، پیروان ح.، مطعم ف.، "ارزیابی زیست‌محیطی خاک‌های آلوده در معدن دوست بیگلو (شمال مشگین‌شهر-ایران)"، مجله مخاطرات طبیعی، شماره ۲۰ (۱۳۹۸) ۱۶۶-۱۴۷.
3. Andrews S. S., Carroll C. R., "Designing a soil quality assessment tool for sustainable agroecosystem management", *Ecological Applications*, 11(6) (2001) 1573-1585.
4. Bhattacharya P., Welch A. H., Stollenwerk K. G., McLaughlin M. J., Bundschuh J., Panaullah, G., "Arsenic in the environment: biology and chemistry" (2007).
5. Bowen H. J. M., "Environmental chemistry vol. 2 (specialist periodical report), (1982) The Royal Society of Chemistry.
6. Chong W. A. N. G., Hai-Nan K. O. N. G., Xin-Ze W. A. N. G., Hao-Dong W. U., Yan L. I. N., Sheng-Bing H. E., "Effects of iron on growth and intracellular chemical contents of *Microcystis aeruginosa*", *Biomedical and Environmental Sciences*, 23 (1) (2010) 48-52.
7. Gruda N., "Impact of environmental factors on product quality of greenhouse vegetables for fresh consumption", *Critical Reviews in Plant Sciences*, 24 (3) (2005) 227-247.
8. Hatami Manesh M., Mirzaei M., Gholamali Fard M., Riyahi Bakhtiyari A. R., & Sadeghi, M., "Evaluation of copper, zinc, and chromium concentration in landfill soil and hospital waste ash of Shahrekord municipal solid waste landfill", *Iranian Journal of Health and Environment*, 8 (1) (2015) 57-66.
9. Ho H. H., Swennen R., Van Damme A., "Distribution and contamination status of heavy metals in estuarine sediments near Cua Ong Harbor, Ha Long Bay, Vietnam", *Geologica Belgica*, 13 (1-2) (2010) 37-47.
10. Islam M. S., Ahmd, M. K., Habibullah-Al-Mamun M., Hoque, M. F., "Preliminary assessment of heavy metal contamination in surface sediments from a river in Bangladesh", *Environmental earth sciences*, 73 (4) (2015) 1837-1848.
11. Kabata-Pendias A., Mukherjee A. B., "Trace elements from soil to human", (2007) Berlin: Springer.
12. Keshavarzi B., Moore F., Ansari M., Mehr M. R., Kaabi H., Kermani M., "Macronutrients and trace metals in soil and food crops of Isfahan Province, Iran", *Environmental monitoring and assessment*, 187 (1) (2015) 4113.

13. Misra S., Newsom H. E., Prasad M. S., Geissman J. W., Dube, A., Sengupta, D., "Geochemical identification of impactor for Lonar crater, India", *Meteoritics & Planetary Science*, 44 (7) (2009) 1001-1018.
14. Muller G., "Index of geoaccumulation in sediments of the Rhine River", *Geojournal*, 2 (1969) 108-118.
15. Naimi S., Ayoubi S., "Vertical and horizontal distribution of magnetic susceptibility and metal contents in an industrial district of central Iran", *Journal of Applied Geophysics*, 96 (2013) 55-66.
16. Shakeri A., Fard M. S., Mehrabi B., Mehr M. R., "Occurrence, origin and health risk of arsenic and potentially toxic elements (PTEs) in sediments and fish tissues from the geothermal area of the Khiav River, Ardebil Province (NW Iran)", *Journal of Geochemical Exploration*, 208 (2020) 106347.
17. Siegel F. R., "Environmental geochemistry of potentially toxic metals (Vol. 32), (2002) Berlin: Springer.
18. Sutherland R. A., "Bed sediment-associated trace metals in an urban stream, Oahu, Hawaii", *Environmental Geology*, 39 (6) (2000) 611-627.
19. Yap C. K., Ismail A., Tan S. G., Omar H., "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 (1-2) (2002) 117-126.