فصلنامه علمی پژوهشی زمین شناسی محیط زیست
سال هشتم، شماره ۲۹، زمستان ۱۳۹۳

بررسی آلودگی زمین‌شیمیایی فلزات‌سنگین در نهشته‌های تراورتن و خاک، محور قروه-تکاب، شمال‌غرب ایران

ریحانه روشنک [۱]، فرید مُر [۲]، بهنام کشاورزی [۳]

۱- دانشجوی دکتری زمین شناسی اقتصادی دانشگاه شهید چمران اهواز.r-roshanak@phdstu.scu.ac.ir
۲ - استاددانشکده علوم زمین دانشگاه شیراز
۳- استاد دانشکده علوم زمین دانشگاه شیراز

تاریخ دریافت: ۹۳/۲/۲۵ تاریخ تصویب: ۹۳/۱۲/۱

چکیده

چرخه زیست‌زمین‌شیمیایی عناصر با سنگ آغاز می‌گردد، بنابراین زمین شناسی و زمین‌شیمی سنگ و فرسایش خاک بیشترین نقش را در توزیع و تمرکز عناصر بالقوه سمناک در هر بوم سامانه ایفا می‌کند. در این پژوهش نمونه‌های سنگ و خاک مناطق قروه، بیجار و تکاب در استان‌های کردستان و آذربایجان‌غربی با استفاده از روش آنالیز دستگاهیICP-MS، تجزیه زمین شیمیایی شد. در بررسی زمین‌شیمیایی، غلظتهای بالایی از فلزات‌سنگین As ، Ni، Cd، Se و Co در نمونه‌های خاک و تراورتن یافت شد که در این میان، آرسنیک غلظت بسیار بالایی (بیش از ppm۱۰۰۰۰) را نشان داد. چگونگی حضور فلزات‌سنگین در تراورتن‌های منطقه نیز با استفاده از تجزیه XRD بررسی شد و با تلفیق نتایج کانی شناختی و زمین‌شیمیایی، یکی از علل اصلی غلظت بالای آرسنیک در این نهشته‌ها، حضور کانی‌های آرسنیک‌دار می باشد. برخی شاخص‌های زیست‌محیطی شامل ضریب غنی‌شدگی(EF)، ضریب آلودگی(Cf)، بار آلودگی جمعی(PLI) و خطر بوم‌شناختی بالقوه (RI) برای نمونه‌ها محاسبه شد و اکثر نمونه‌ها در رده آلودگی بسیار شدید جای‌گرفتند. میانگین غلظت آرسنیک در نمونه‌های سنگ و خاک منطقه، به ترتیب ۱۴۲۳، ۱۰۸۹ (mg/kg) می‌باشد. عامل اصلی وجود چنین غلظت‌های بالایی از فلزات‌سنگین و به ویژه آرسنیک، در محیط‌های زمین‌شیمیایی این منطقه را می‌توان، وجود تعداد زیادی چشمه‌های تراورتن‌ساز باقیمانده از مراحل پسین فعالیت‌های آتشفشانی، دانست.

واژگان کلیدی : فلزات‌سنگین، تراورتن، خاک، آلودگی، محور قروه-تکاب.

مقدمه

درجهان امروز، آلودگی، یکی از مهم‌ترین مشکلات تمدن انسانی است. بطور کلی آلودگی عبارت است از اضافه شدن عنصر یا ترکیبی به هوا، آب یا خاک که موجب نامطلوب شدن استفاده از آن گردد(دبیری ۱۳۷۹). دو منبع آلودگی در طبیعت دیده می‌شود:

الف) آلودگی زمین زاد، ب) آلودگی انسان زاد. در سامانه‌های طبیعی، عناصر از سنگ‌ها، کانی‌ها، کانسنگ‌ها، گازها و بخارات همراه با فعالیت‌های آتشفشانی و چشمه‌های آبگرم وارد بوم‌سامانه‌های طبیعی می‌شوند.

آلودگی خاک نتیجه افزایش تدریجی آلاینده‌ها، ترکیبات سمی، مواد پرتوزا، نمک‌ها و ترکیبات شیمیایی سرطان زا، است. آلاینده‌های رایج محیط خاک شامل هیدروکربن‌ها، فلزات‌سنگین، روغن‌ها، قیرها و دیوکسین‌ها می‌شود. از میان این آلاینده‌ها، فلزات‌سنگین به علت ماندگاری زیاد درخاک و سمناکی برای انسان، اهمیت خاصی دارند(Kabata-Pendias 1992). غلظت‌های مختلفی از فلزات‌سنگین در آب، خاک، رسوبات، گیاهان وحتی در مغزه‌های یخ قطبی یافت شده است(Pacyna 1994). سازمان حفاظت محیط‌زیست آمریکا (USEPA) هشت عنصر آرسنیک، کادمیم، کروم، مس، جیوه، نیکل، روی و سرب، را فلزات سنگین آلاینده محیط‌زیست معرفی کرده است(Duffus 2002). در سال‌های اخیر عناصر سرب، کروم، کادمیم، آرسنیک و جیوه به دلیل سرطان‌زایی و ایجاد مشکل برای تندرستی انسان، بیش از سایر فلزات‌سنگین مورد توجه قرار گرفته‌اند. دلیل اهمیت بیشتر این عناصر را می‌توان به فجایع بزرگ انسانی مانند آنچه که در میناماتای ژاپن (Hg)، بنگال غربی و بنگلادش (As) و بیماری ایتای (Cd) در ژاپن رخ داد، نسبت داد(Selinus 2005).

آرسنیک یکی از مهم‌ترین عناصر سمناک در طبیعت است که به صورت ترکیب‌های آلی و غیرآلی حضور دارد. انتشار آرسنیک در طبیعت از دو مسیر زمین‌زاد و انسان‌زاد رخ می‌دهد.

غلظت آرسنیک در سنگ‌های پوسته اندک است و میانگین غلظت آن در پوسته زمین بین ۵/. تا ۲/۵(ppm) گزارش شده است(Kabata-Pendias 2007). فرآیند هوازدگی، فعالیت آتشفشانی، انحلال در آب، فعالیت‌های زیستی و همچنین فعالیت‌های صنعتی انسان باعث آزادسازی آرسنیک در جو و محیط‌های خشکی و آبی می‌شود(Merian et al. 2004). انسان از راه آب، غذا و خاک آلوده، در معرض آلودگی آرسنیک قرار می گیرد. اگرچه آلودگی آرسنیک در منابع آب از مدت‌ها پیش به عنوان یک مسئله خطرناک با ابعاد جهانی،مطرح شده‌است، اما نباید از آلودگی آرسنیک در خاک که توسط محققان زیادی تهدیدی برای تندرستی گزارش شده‌است، غافل شد (Hemond & Solo-Gabriele 2004).

مسمومیت حاد آرسنیک معمولاً به سرطان ریه و پوست منجر می‌شود (Selinus 2005) . قرار گرفتن در معرض دُزهای پایین آرسنیک به مدت طولانی نیز می‌تواند باعث افزایش خطر ابتلا به سرطان شود(ایبای، ۲۰۰٤). هدف از این پژوهش، بررسی غلظت فلزات‌سنگین به ویژه عنصر آرسنیک در محیط‌های زمین شیمیایی سنگ، خاک و رسوب، تعیین درجات آلودگی به این عناصر و بررسی کانی‌شناسی نهشته‌های تراورتن برای پی بردن به چگونگی با یک ناپیوستگی کنگلومرایی بر روی آن‌ها قرارگرفته و بلندترین ارتفاعات منطقه را تشکیل داده است. نهشته‌های تراورتن حاصل مراحل پسین فعالیت آتشفشانی در این منطقه است. حضور فلزات‌سنگین در تراورتن‌های مناطق شرقی استان کردستان و جنوب استان آذربایجان‌غربی است.

زمین شناسی منطقه

محور قروه، بیجار و تکاب در لبه شمالی منطقه سنندج – سیرجان واقع شده‌است و از نظر تقسیمات کشوری بخشی از استان‌های کردستان و آذربایجان غربی را تشکیل می‌دهد. قدیمی ترین سنگ‌های رخنمون‌دار در منطقه، سنگ لوح و سنگ‌های آتشفشانی کرتاسه هستند و سنگ‌های جوانتر بیشتر شامل آهک‌های میوسن می‌شود که با یک ناپیوستگی کنگلومرایی بر روی آن‌ها قرارگرفته و بلندترین ارتفاعات منطقه را تشکیل داده است. نهشته‌های تراورتن حاصل مراحل پسین فعالیت آتشفشانی در این منطقه است.

روش تحقیق

در گام نخست نقشه‌های زمین‌شناسی ۱:۱۰۰۰۰۰ قروه، دیواندره، تخت‌سلیمان و تکاب مورد بررسی قرار گرفت و با توجه به موقعیت سازندها، از نهشته‌های تراورتن و نمونه‌های خاک سطحی از نزدیکی این نهشته‌ها نمونه برداری شد. شکل ۱ موقعیت نقاط نمونه‌برداری از سنگ وخاک را نشان می دهد.

نمونه‌برداری از خاک با استفاده از بیلچه پلاستیکی انجام گرفت و حدود یک کیلوگرم نمونه در کیسه‌های ضخیم پلی اتیلنی برداشته شد.

نمونه‌ها برای آماده‌سازی به آزمایشگاه مکانیک‌خاک بخش علوم زمین دانشگاه شیراز منتقل شدند. نمونه‌ها در آزمایشگاه از الک٦۳ میکرون عبور داده شده و سپس برای تجزیه با دستگاه ICP-MS به آزمایشگاه ACME کانادا ارسال شد.

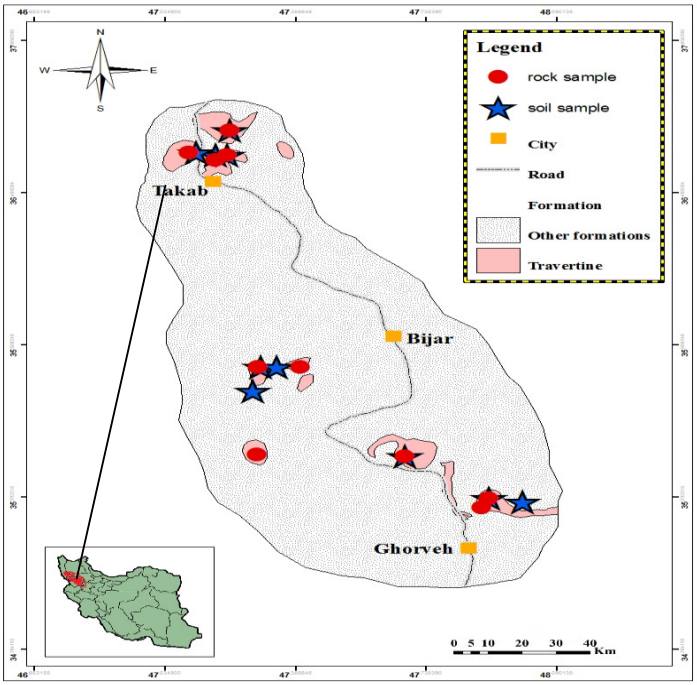
نمونه برداری از محیط سنگ، از نهشته‌ها تراورتن صورت گرفت و سعی شد از تراورتن‌های بدون هوازدگی نمونه‌برداری شود. خردایش سنگ‌ها در آزمایشگاه با استفاده از سنگ‌شکن(Tema Grinder) انجام شد.

پودر آماده شده برای انجام تجزیه پراش پرتو ایکس (XRD) به آزمایشگاه سازمان زمین‌شناسی شمال‌غرب کشور و برای تجزیه با دستگاه ICP-MS به آزمایشگاه ACME کانادا ارسال گردید.

بحث ونتایج

محیط خاک: خاک مهم‌ترین و در عین حال مخاطره آمیزترین بخش محیط‌زیست است، زیرا آلاینده‌ها در یک دوره زمانی طولانی تجمع می یابند.(Einax 1998). تعداد ۱۰ نمونه خاک منطقه مطالعاتی شامل ۳ نمونه از نواحی شرقی و شمالی شهرستان قروه، ۳نمونه از غرب شهرستان بیجار و ٤ نمونه از نواحی شمالی شهرستان تکاب جمع‌آوری شد.

در جدول۱غلظت فلزات‌سنگین در محیط خاک با میانگین خاک‌های جهانی(Kabata-Pendias 2007) مقایسه شده است. همان‌گونه که مشاهده می‌شود غلظت عنصر آرسنیک در تمام نمونه‌های خاک بسیار بیش از مقدار میانگین غلظت خاک‌های جهان است. همچنین نمونه S-۱۰(در محدوده معدن زرشوران تکاب) بیشترین غلظت عنصر طلا را نشان می دهد که با توجه به نزدیکی به معدن طلای زرشوران قابل توجیه است.



شکل۱- موقعیت نقاط نمونه برداری از سنگ و خاک

عناصری مانند نیکل، روی، مس و منگنز نیز غلظت بالایی دارند. عناصر U، Mo، Cd، Vو Ag در بیشتر نمونه‌های خاک غلظتی کمتر از میانگین غلظت خاک‌های جهانی را نشان می دهند.

اکثر نمونه‌های خاک غلظت بالایی از فلزات‌سنگین از جمله آرسنیک، نیکل، منگنز و کبالت را نشان می دهند. در جدول۲ آمار توصیفی غلظت فلزات‌سنگین در نمونه‌های خاک و سنگ محاسبه شده است. غلظت آرسنیک در تمام نمونه‌ها بیش از میانگین غلظت جهانی این عنصر در خاک است که این امر می‌تواند ناشی از هوازدگی سنگ‌های منطقه(تراورتن‌ها و سنگ‌های آتشفشانی) و جریان یافتن آب چشمه‌های تراورتن‌ساز که حاوی غلظت بالایی از فلزات‌سنگین هستند، باشد. میانگین غلظت آرسنیک در نمونه‌های خاک اطراف شهرستان بیجار(۱۹۷۹/٦ mg/kg) بیش از نمونه‌های روستای باباگرگر و حسن خان شهرستان قروه و نمونه‌های نواحی تخت‌سلیمان و زرشوران شهرستان تکاب است. بیشینه غلظت آرسنیک مربوط به نمونه S-٦ (٤٨٩١ میلی گرم بر کیلوگرم)می باشد که از نزدیکی روستای باشوکی شهرستان بیجار برداشت شده است.

شدت تفریق ماگمایی سنگ‌های آذرین از منطقه قروه به سمت مناطق بیجار و تکاب افزایش یافته و فراوانی سنگ‌های اسیدی نسبت به سنگ‌های حدواسط بیشتر می شوند(کشاورزی ۱۳۹۰). با توجه به رفتار زمین‌شیمیایی آرسنیک طی تفریق ماگمایی و غنی شدن این عنصر در مراحل پسین تفریق، آلودگی بالاتر خاک‌های برداشت شده از منطقه بیجار در مقایسه با مناطق قروه و تکاب، توجیه پذیر است.

جدول۱ - مقایسه غلظت برخی عناصر در نمونه‌های خاک منطقه مطالعاتی با میانگین خاک‌های جهانی (بر حسب mg/kg)

عنصر	Ni	As	Bi	Sc	W	U	Mn	Zn	Cu	Se
میانگین خاک‌های جهانی**	۱۸	٤/۷	۰/۷	۹	۱/۲	۳/۷	٤۱۸	٦۲	۱٤	۰/۷
پوسته میانگین**	۲۰	۱/۸	۰/۲	۱۱	۱.۵	۲	۹۰۰	۷۰	۵۵	۰/۰۵
S1(جنوب روستای باباگرگر)	٤۸/٤	۷۹/۸	۰/۱۲	۵	۰/۱	۰/٤	۱۱۳۵	٤۹.۵	۱۷	۰/۳
S2(غرب روستای باباگرگر)	۳۱/۲	۲۵۷۲.٦	۰/۰۲	۱/٤	۰/۱	۰/٤	۹۹۱۲	۸٦/۷	٤	۰/۱
S3(روستای حسن خان قروه)	۵۰/۸	۱٤۲۸/۵	۰/۱۱	٤/۵	۰/۱	۲/۱	۱۰۵۰	۵٤/۸	۱۷	۰/۳
S4(امامزاده صالح بیجار)	۰/۹	۹۷۹/۹	۰/۰۲	۰/٦	۰/۲	۰/۱	۱٤۲	٤/۵	۰/٦	۰/۲
S5(غرب روستای بابانظر بیجار)	٦٦/۵	٦۷/۹	۰/۱۵	۷/۹	۰/۱	۰/۳	۹۰۵	۷۱/۸	۳٤/۷	۰/۳
S6(روستای باشوکی بیجار)	۵٦/۱	٤۸۹۱/۱	۰/۱۲	۵/۹	۰/۱	۰/۷	۷۰٤	۸۰/٤	۲۷	۰/۳
S7(روستای احمدآباد تکاب)	۲٤	۸۳/۱	۰/۰۷	۲/۳	۰/۸	۰/٦	۹۸۰	۳٦/٤	۹/۷	۰/۲
S8(منطقه زندان سلیمان)	۵۲/۵	۵۲/۸	۰/۲٦	٦	۰/۱	۰/۵	۸٦٤	۸۳/۷	۲۸/۵	۰/۱
S9(روستای قینرچه تکاب)	۳۲/۵	٦۲۰/۷	۰/۱۲	۲/۸	۲/۸	۰/۹	۱۳۰۵	٤۳/۹	۳۱/۷	۰/۵
S10(محدوده معدن زرشوران تکاب)	۲۰/۹	۱۱۵/۸	۰/۳	۱/۸	۰/۱	۰/٦	۲۰۱٤	۷۵/۹	۳/۹	۰/۳

ادامه عناصر

عنصر	Mo	Cr	Co	Cd	Pb	V	Sb	Hg	Au	Ag
میانگین خاک‌های جهانی**	۱/۸	٤۲	٦/۹	۱/۱	۲۵	٦۰	۰/٦	۰/۰۱	۰/۰۰۲	۰/۱
پوسته میانگین**	۱.۵	۱۰۰	۱۰	۰/۱	۱٤	۱۳۵	۰/۲	۰/۰۷	۰/۰۰٤	۰/۰٦
S1(جنوب روستای باباگرگر)	۰/۳	۳۹	۱۲	۰/۱۸	۱۰/۵	۳۹	۰/۱۳	۰/۰۳	۰/۰۰۱۳	۰/۰٤۲
S2(غرب روستای باباگرگر)	۰/۲۸	۸	۲۷/۷	۰/۱	۳/۱	٦	۰/۰۹	۰/۰۲	۰/۰۰۱۹	۰/۷۱۹
S3(روستای حسن خان قروه)	۰/۲۷	۳۵	۱۵/۳	۰/۱۷	۷/٤	۲۹	۰/۰۷	۰/۰۳	۰/۰۰۱۲	۰/۰۳۲
S4(امامزاده صالح بیجار)	۰/۰۳	۰/٦	۰/۳	۰/۰۱	۰/۹	۲	۰/۲۱	۰/۰۱	۰/۰۰۳۲	۰/۰۰۲
S5(غرب روستای بابانظر بیجار)	۰/۲۸	۵۸	۱۸/۲	۰/۲۱	۱۳/۰۸	٦۷	۰/۱۸	۰/۰٤	۰/۰۰۲۳	۰/۰۱٦
S6(روستای باشوکی بیجار)	۰/۳۱	۳۸	۱۳/۳	۰/۱٦	۱۰/۳	٤۰	۰/۱۱	۰/۰۲	۰/۰۰۰۷	۰/۰۳٦
S7(روستای احمدآباد تکاب)	۰/۳۲	۱۷	٤/۹	۰/۲۳	۲۰/٤	۱٤	۰/۳٦	۰/۰٤	۰/۰۰۰۸	۰/۰۳۰
S8(منطقه زندان سلیمان)	۰/۷٦	٤۱	۱۳/۸	۰/٤٤	۲۸/۲۲	٤۷	۰/۲۲	۰/۰۷	۰/۰۰۲٤	۰/۰۷٦
S9(روستای قینرچه تکاب)	۰/٤۸	۳۱	۱۰	۰/۱۸	۱٦/۳۲	۳۱	۰/٤٦	۰/۰۳	۰/۰۰۳۸	۰/۰۷۱
S10(محدوده معدن زرشوران تکاب)	۰/٦۷	۷	٤/۹	۰/۱	۸/٦	۱۵	۰/۸۱	۰/۰۲	۰/۰۰۳۹	۰/۰۲۸

** Kabata-Pendias & Mukherjee 2007

شاخص غنی‌شدگی: تعیین آلودگی خاک به عناصر جزیی و ضریب غنی‌شدگی (EF) عناصر با استفاده از میانگین پوسته (Kabata-Pendias and Mukherjee 2007) و عنصر مرجع اسکاندیم(Sc) از طریق فرمول زیر، محاسبه شد(Buat 1979).

$$EF = (C_n/C_{ref}) \,/\, (B_n/B_{ref}) \qquad (۱)$$

نتایج حاصل از محاسبه شاخص غنی‌شدگی نمونه‌های خاک در جدول ۳ آورده شده است.

طبق رده بندیLoska و Wiechuy در سال ۲۰۰۳ (جدول ٤) نمونه‌های خاک شماره ۸، ۹ و ۱۰ (نمونه‌های مناطق اطراف روستای زرشوران و تخت سلیمان آذربایجان غربی) نسبت به سرب غنی‌شدگی متوسط و نمونه ۷ (منطقه احمدآباد تکاب) غنی‌شدگی قابل ملاحظه نشان می دهند.

بیشتر نمونه‌های خاک نسبت به عناصر نیکل و کادمیم غنی‌شدگی قابل ملاحظه را نشان می دهند.

تمام نمونه‌های خاک برداشت شده نسبت به عنصر آرسنیک غنی‌شدگی بسیار شدید نشان می دهند اما باید توجه داشت که غنی شدگی این عنصر در منطقه زرشوران، نسبت به مناطق باباگرگر و حسن خان قروه و غرب بیجار پایین تر می باشد.

جدول۲-آمار توصیفی نمونه‌های خاک و سنگ منطقه

نمونه‌های خاک				
انحراف معیار	واریانس	چولگی	میانگین	عنصر
۱۵٦٦/۱	۲/٤ * 10^6	۱/۹	۱۰۸۹/۲	As
۰/۱	۰/۰۱	۱/۲	۰/۱	Cd
۷/۷	٦۰/۲	۰/۵	۱۲/۰٤	Co
۱۸/٤	۳٤۰/۵	-۰/۰۸	۲۷/٦	Cr
۱۲/۵	۱۵۸/۳	۰/۰۰۸	۱۷/٤	Cu
٤/٤ *10^4	۱/۹ *10^9	۲/۸	۳/٦ *10^4	Fe
۲۸۵۳/۸	۸/۱ *10^6	۳	۱۹۰۱/۱	Mn
۱۹/۸	۳۹۵/۷	-۰/٤	۳۸/۳	Ni
۸/۱	٦۵/٦	۰/۷	۱۱/۸	Pb
۰/۲۲	۰/۰۵۲	۱/۷	۰/۲	Sb
۰/۱	۰/۰۲۳	-۰/۳	۰/۲	Se
۲٦/۰۳	٦۷۷/۹	-۰/۹	۵۸/۷	Zn
۲۰/۵	٤۲۰/٤	۰/۳	۲۸/۸	V
نمونه‌های سنگ				
انحراف معیار	واریانس	چولگی	میانگین	عنصر
۲۹۷۹/٤	۸۸۷۷/۵	۲/۸	۱٤۲۳	As
۰/۰٦	۰/۰۰٤	۲/۳	۰/۰٦	Cd
۲/۷	۷/۳	۰/۷	۵/۸	Co
۷/۱	۵۱/۱	۳/۰۹	٦/۸	Cr
۵/۱	۲٦/۰٤	۲/۰۷	۳/۸	Cu
۱۰۹۳/۷	۱/۱۹ *10^8	۲/۰۰٤	۸٤۳٦/۳	Fe
۸۳۱/۹	٦/۹ *10^5	۲/۷	۹۳۵/۷	Mn
٦/۷٦	٤۵/۷	۱/۰٦	۷/۳	Ni
۱/۱	۱/۲	٤/۲	۱/۱	Pb
۰/۲	۰/۰٦	۰/٦	۰/۲	Sb
۰/٦	۰/3	۱/۳	۰/٤	Se
٦۱/٤	۳۷۸۱	۲/۵	۳٤/۲	Zn
٤/۲۱	٤۸٤/۸	۲/٤	۹/۱۰	V

جدول ۳-شاخص‌های آلودگی در نمونه‌های خاک و رسوب منطقه مطالعاتی

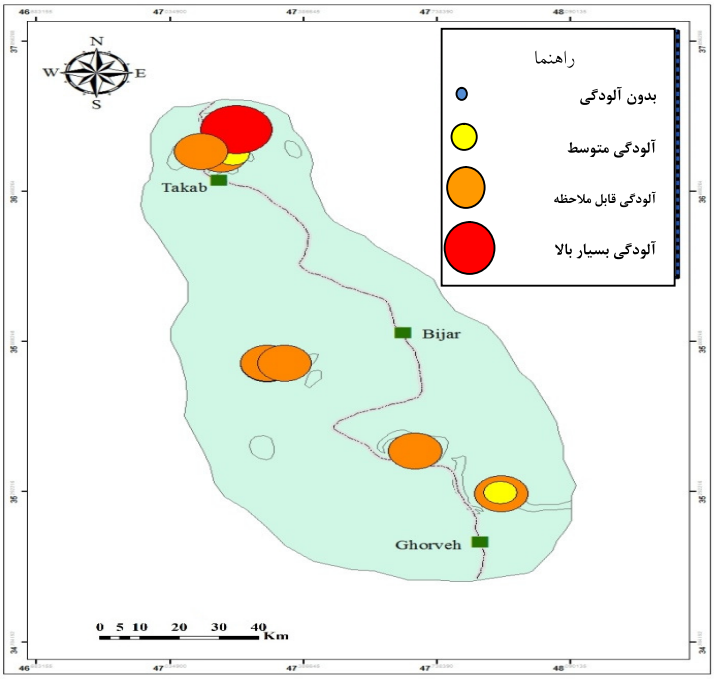
	فاکتور غنی‌شدگی(EF)					ضریب آلودگی(Cf)						شاخص بار آلودگی(PLI)
نمونه	Pb	Ni	As	Cd	Hg	Ni	Hg	As	Cd	Se	Sb	برای ٦ عنصر
S-۱	۱/٦۹	۵/٤۳	۹۹/۵	٤/۰٤	۱/۱	۲/٤۲	۰/٤۹	٤٤/۳	۱/۸	٦	٦/٦۵	۲/۷
S-۲	۱/۷۷	۱۲/۲٦	۱۱۲۲/٦	۷/۸٦	۳	۱/۵٦	۰/۳۹	۱٤۲۹/۲	۱	۲	۰/٤۵	۳
S-۳	۱/۲۹	٦/۲۱	۱۳۳۹/۹	٤/۱٦	۱/۱	٤/۵٤	۰/٤٦	۷۳۹/٦	۱/۷	٦	۰/۳۵	۳/۹
S-٤	۰/۷۷	۰/۵	۵۹۳۳/۳	۱/۱	۲/٤	۰/۰۵	۰/۲۱	۵٤٤/٤	۰/۱	٤	۱/۰۵	۱/۱
S-۵	۱/۳	٤/٦۳	۵۲/۵	۲/۹۲	۰/۸	۳۳/۳	۰/۵۷	۳۷/۷	۲/۱	٦	۰/۹	۳/۱
S-٦	۱/۳۷	۵/۲۳	۵۰٦٦/۱	۲/۹۸	۰/۷	۲/۸۱	۰/۳٦	۲۷۱۷/۳	۱/٦	٦	۰/۵۵	٤/۹
S-۷	٦/۹۷	٤/۷٤	۲۲۰/۸	۱۱	۳/۱	۱/۲	۰/٦٤	٦٤/۲	۲/۳	٤	۱/۸	۲/۹
S-۸	۳/۷	٤/۸۱	۵۳/۸	۸/۰۷	۲	۲/٦۳	۱/۱۱	۲۹/۳	٤/٤	۲	۱/۱	۳/۱
S-۹	٤/٦۸	٦/۸۳	۱۳۵٤/۷	۷/۰۷	۱/٦	۱/٦۳	۰/٤۱	۳٤٤/۸	۱/۸	۱۰	۲/۳	٤/٦
S-۱۰	۳/۷٦	٦/۳۹	۳۹۳/۱	٦/۱۱	۱/۸	۱/۰۵	۰/۳	٦٤/۳	۱	٦	٤/۰۵	۲/۸
شاخص خطر بوم‌شناختی بالقوه (RI) در نمونه‌های خاک												
Cu	Pb		Zn	As		Cd		Cr		Hg		
۸۹/۱۵	٤۲/۵		۸/٤	٦۰۵۱۲		۵۳٤		۵/۵		۱۹۷/۵		

جدول٤-رده بندی‌های شاخص‌های آلودگی

شاخص خطربوم‌شناختی بالقوه(RI)		فاکتور غنی‌شدگی(EF)		ضریب آلودگی(Cf)	
خطر بوم‌شناختی پایین	RI<۱۵۰	غنی‌شدگی کمینه	EF <۲	بدون آلودگی	Cf<۱
خطر بوم‌شناختی متوسط	RI= ۱۵۰ -۳۰۰	غنی‌شدگی متوسط	EF =۲-۵	آلودگی متوسط	۱<Cf<۳
خطر بوم‌شناختی قابل ملاحظه	RI= ۳۰۰ -٦۰۰	غنی‌شدگی قابل ملاحظه	EF =۵-۲۰	آلودگی قابل ملاحظه	۳<Cf<٦
خطر بوم‌شناختی بسیار بالا	RI > ٦۰۰	غنی‌شدگی بسیار بالا	EF=۲۰-٤۰	آلودگی بسیار بالا	Cf>٦

شاخص ضریب آلودگی: به منظور تعیین میزان آلودگی خاک، ضریب آلودگی (CF) برای نمونه‌های منطقه مطالعاتی محاسبه شد (جدول ۳) و طبق رده بندی Hakansonدر سال ۱۹۸۰ (جدول ٤) به جز نمونه خاک S-٤(امامزاده صالح روستای بابانظر بیجار)، دیگر نمونه‌ها نسبت به عنصر نیکل در رده‌های آلودگی متوسط و قابل ملاحظه قرار می گیرند. ضرایب آلودگی ازضریب غنی‌شدگی تبعیت می‌کنند. عنصرآرسنیک در تمام نمونه‌ها آلودگی قابل ملاحظه دارد و بسیار بیشتر از عدد ٦ (بالاترین ضریب آلودگی) می‌باشد. دومین عنصری که ضریب آلودگی بالایی دارد، سلنیم است. در شکل ۲ مدل پراکندگی ضریب آلودگی محاسبه شده برای عنصر سلنیم در نقاط نمونه‌برداری نشان داده شده است.

نمونه‌های شرق و شمال قروه، اطراف روستاهای بابانظر و باشوکی بیجار و نمونه‌های نزدیک روستای قینرچه تکاب و اطراف معدن زرشوران در رده بسیارآلوده قرار می گیرند. عنصر جیوه تنها در نمونه S-۸ ناحیه زندان سلیمان تکاب، آلودگی نشان می‌دهد.



شکل۲- مدل پراکندگی ضرایب آلودگی عنصر سلنیم

شاخص بار آلودگی(PLI): شاخص بار آلودگی که برای شناخت اثرات آلودگی کل ناشی از فلزات مختلف محاسبه می‌شود(Chakravarty 2009& Cabrera et al. 1999). ضریب آلودگی و شاخص بار آلودگی از فرمول‌های زیر بدست می‌آیند:

$$CF=Cs/C_b \quad (۲)$$

$$CF \sqrt{=PLI1CF*2CFn*...*} \quad (۳)$$

در این مطالعه PLI برای ٦ عنصر Ni،As، Cd، Sb، Hg و Se محاسبه شد(جدول۳).

PLIکمتر از ۱ غلظت نزدیک به غلظت طبیعی و غیرآلوده را نشان می‌دهد اما هر چقدر این شاخص از ۱ بزرگ‌تر باشد، نشان‌دهنده و مشخص کننده آلودگی بیشتر است (Chakravarty 2009& Cabrera et al. 1999). شاخص بار آلودگی در تمام نمونه‌ها بیش از ۱ است و بنابراین تمام نمونه‌ها نسبت به این ٦ عنصر آلوده می‌باشند.

شاخص خطر بوم‌شناختی بالقوه: ضریب خطر بوم‌شناختی(Ecological risk factor) بیان کمّی خطر بوم‌شناختی بالقوه یک عنصر آلاینده، است که در آن Tr^i پاسخ سمناکی عنصر و Cf^i ضریب آلودگی عنصر است(Gong 2008). رده بندی شاخص خطر بوم‌شناختی بالقوه(potential ecological Risk Index) که به اختصار(RI) گفته می‌شود، در جدول ٤ آمده است (Hakanson 1980).

$$Er^i = Tr^i * Cf^i \quad (٤)$$

$$RI = \Sigma Er^i \quad (٥)$$

در این پژوهش شاخص خطر بوم‌شناختی بالقوه ۷ عنصر جیوه، کادمیم، آرسنیک، مس، سرب، کروم و روی محاسبه شد. خاک‌های محور قروه–تکاب نسبت به عناصر کروم، سرب، روی و مس در رده خطر بوم‌شناختی پایین قرار می‌گیرند، اما این خاک‌ها نسبت به عنصر آرسنیک در رده خطر بوم‌شناختی بسیار بالا قرار می گیرند و به علت فعالیت‌های کشاورزی در این نواحی، وجود این عنصر تهدیدی جدی برای سلامتی ساکنان این مناطق محسوب می‌شود. بر اساس مطالعات (کشاورزی ۱۳۹۰)، غلظت آرسنیک در نمونه‌های جو، گندم و یونجه در منطقه بیجار بیش از گیاهان مناطق قروه است. آلودگی این گیاهان به آرسنیک می تواند این عنصر را بطور مستقیم و غیر مستقیم(دام و ماکیان) به انسان منتقل کند.

شاخص خطر بوم‌شناختی بالقوه عناصر جیوه و کادمیم، در خاک‌به ترتیب در رده‌های خطر بوم‌شناختی متوسط و قابل ملاحظه قرار می‌گیرد.

محیط سنگ: تراورتن سنگی است که از نهشت شیمیایی سنگ آهک قاره‌ای حاوی کانی‌های کلسیت و آراگونیت در اطراف چشمه‌ها یافت می شود(Pentecost 2005).

در جدول ٦ نتایج تجزیه فلزات‌سنگین نمونه‌های تراورتن منطقه با میانگین جهانی غلظت این فلزات در سنگ آهک‌ها(Kabata-Pendias & Mukherjee 2007) مقایسه شده است. غلظت عناصر As، Fe، Coو Se در تراورتن‌های محور قروه–تکاب، بسیار بیش از میانگین این عناصر در سنگ‌های کربناتی است. دلیل اصلی بالا بودن غلظت فلزات‌سنگین در این تراورتن‌ها، می‌تواند مربوط به ترکیب ماگمای مادر سنگ‌های آتشفشانی محور قروه–تکاب و چشمه‌های آبگرم(یا سرد) این مناطق، باشد. نتایج حاصل از تجزیه نمونه‌های تراورتن نشان می‌دهد که این نهشته‌ها حاوی غلظت بالایی از فلزات‌سنگین به ویژه آرسنیک می‌باشند. به منظور تعیین چگونگی حضور این عناصر در سنگ‌های منطقه، تجزیهXRD بر روی ۱۰ نمونه تراورتن انجام شد. نتایج تجزیهXRD نشان می‌دهد که علاوه بر کانی‌های کلسیت و آراگونیت یعنی سازاهای اصلی نهشته‌های تراورتن، کانی‌های حاوی فلزات‌سنگین آرسنیک، آهن، سرب، کبالت، نیکل و آنتیموان نیز در نهشته‌ها وجود دارند. بررسی کانی شناختی تراورتن‌های مناطق مختلف دنیا نیز حضورکانی‌های فلزات‌سنگین را نشان می‌دهد(Pentecost 2005). میانگین ترکیب کانی‌شناختی نهشته‌های تراورتن منطقه مطالعاتی حدود ۷۰٪ کلسیت و ۲۰٪ آراگونیت است. فاز غالب کانیایی در اکثر نمونه‌ها کلسیت می‌باشد. کربنات کلسیم نمونه‌های منطقه قروه کلسیت کم منیزیم و در مناطق بیجار و تکاب، بیشتر از نوع منیزیم بالا می‌باشند.با توجه به نتایج ICP-MS، نمونه تراورتن R–٦ (روستای باشوکی بیجار) بیش از ۱۰۰۰۰(mg/kg) آرسنیک و ۳/٦ ٪ آهن دارد. در نتایج XRD علاوه بر آراگونیت و کلسیت، کانی‌هایی نظیر هماتوفانیت ($Pb_4 Fe_3O_8 (OH , Cl)$)، لئی تئیت ($ZnAs_2O_4$) و اسکورودیت ($Fe^{+3}AsO_4 .2(H_2O)$) که در فرمول شیمیایی خود آهن و آرسنیک دارند،گزارش شده است.

در نمونه R-۵ (روستای بابانظر بیجار) نیز که بیشترین مقدار نیکل(۲۰mg/kg) در نمونه‌ها و مقدار بالایی Cu، As و Sb دارد، حدود یازده درصد از کانی‌های آرسنوسولوانیت ($Cu_3(As,V)S_4$) (Arsenosulvanite) و آنتیمونپیارسیت (Ag_9CuS_4 $(Ag,Cu)_6(Sb,As)_2S_7$) و حدود یک درصد از کانی‌های غیر سیلیکاته ترزمگنانیت ($Co,Zn,Ni)_6(SO_4)(OH,Cl)_{10}$.$8(H_2O$) و ژامبوریت ((Ni^{+2},Ni^{+3},Fe) $(OH)_2$ $(OH,S,(H_2O)$) وجود دارند.

جدول ٦ -مقایسه غلظت فلزات‌سنگین در نمونه‌های تراورتن با غلظت میانگین جهانی در سنگ‌های آهکی(mg/kg)

عنصر	Ni	As	Fe %	Mn	Zn	Cu
میانگین غلظت در سنگ‌های آهکی**	۱۲/۵	۱/۷	۰/۷	٦۰۰	۱۷/۵	٦
میانگین غلظت نمونه‌ها	۷/۳	۱۵٤۱/۷	۰/۸٤	۹۳۵/۷	۳٤/۲	۳/۸
R1(جنوب روستای باباگرگر)	۱/٦	۱۱/۲	۰/۱۲	۸٤٤	۱/٤	۱/٤۱
R2(غرب روستای باباگرگر)	۱۱/٤	۳٤۵/۵	۰/۱٤	۳۳۰۵	۹/۲	۱/۰۲
R3(روستای حسن خان قروه)	۹/۵	۳۱۳۵/٤	۰/٤۰	۹۷٦	۲۰/۲	۱/٤۸
R4(امامزاده صالح بیجار)	۳/۱	۷۲۳/۱	۱/٤٤	٤۱۷	۹/۳	۱/۰٦
R5(غرب روستای بابانظر بیجار)	۲/۱	۱٦۱	٤/۵۸	٦۰۸	۲۲	۱۰/٤٦
R6(روستای باشوکی بیجار)	٦/۵	>۱۰۰۰۰	۳/٦۸	٦۱۱	۸٦	٦۰/۷۰
R7(روستای احمدآباد تکاب)	٤/۵	۸۸	۰/۱۱	۹۸۲	٤/٤	۱/٤٤
R8(منطقه زندان سلیمان)	۲	٦۱۹/۵	۰/۰۸	۳۷۵	٤/۹	۰/٦۷
R۹(روستای قینرچه تکاب)	۲/۵	۳۰۳/۷	۰/۲۲	٤۹۲	۱/۷	۱/۹٤
R10(روبروی معدن زرشوران تکاب)	۰/۹	۲۰/٦	۱/۱۳	۱۲۱۹	۱۵/۱	۰/۹٤

عنصر	Se	Cr	Co	Cd	Pb	V	Sb
میانگین غلظت در سنگ‌های آهکی**	۰/۰٦	۱۰/۵	۱/۵	۰/۷	٦/۵	۲۷/۵	۰/۹
میانگین غلظت نمونه‌ها	۰/٤	٦/۸	۵/۸	۰/۰٦	۱/۱	۱۰/۹	۰/۲
R1(جنوب روستای باباگرگر)	۰/۸	٤	٦/۲	۰/۰۳	۱/۰۵	۱	۰/۰٦
R2(غرب روستای باباگرگر)	۰/٤	۲	۱۰/۳	۰/۰٤	۰/۷۲	۱	۰/۰٦
R3(روستای حسن خان قروه)	۰/٤	٦	٦/۲	۰/۰۵	۰/۷۵	٤	۸
R4(امامزاده صالح بیجار)	۰/۳	٤	۵/۱	۰/۰۳	۰/٤۵	۱	۰/۷۵
R5(غرب روستای بابانظر بیجار)	۰/۳	۲۸	٦/٤	۰/۱	٤/۲٦	۳۵	٦۲
R6(روستای باشوکی بیجار)	۱/۹	۵	٤	۰/۰۷	۰/۳٦	۳	۰/۱۳
R7(روستای احمدآباد تکاب)	۰/۳	٦	٦/۳	۰/۰۸	۲/۰۸	۳	۰/۱۲
R8(منطقه زندان سلیمان)	۱/۱	۳	۳/٤	۰/۰٤	۰/۸۱	۱	٤
R۹(روستای قینرچه تکاب)	۰/۸	٦	۳/٤	۰/۰۳	۰/۸۵	۲	۰/٤۳
R10(روبروی معدن زرشوران تکاب)	۰/۳	۵	۲/۱	۰/۰٦	۱/۱۵	۳	۰/٤٦

نتیجه گیری

فعالیت آتشفشانی محور قروه-تکاب در مراحل پایانی، چشمه‌های تراورتن‌سازی را در این مناطق ایجاد کرده است که برخی از آن‌ها تا کنون نیز فعال می‌باشند. در مطالعات زمین شیمیایی این تراورتن‌ها، غلظت بالای فلزات‌سنگین به ویژه، آرسنیک، آهن، منگنز، کبالت و سلنیم در مقایسه با میانگین جهانی این عناصر در سنگ‌های کربناتی نیز غلظت بیشتری را نشان می داد. تجزیهXRD نیز حضور کانی‌های حاوی فلزات‌سنگین را در نمونه‌های تراورتن نشان می‌دهد. فاز غالب کانیایی در بیشتر نمونه‌ها کانی کلسیت، و در یک نمونه، آراگونیت است. بررسی زمین شیمیایی محیط خاک نیز حاکی از غلظت بالای فلزات‌سنگین آرسنیک، نیکل، منگنز و کبالت است. محاسبه شاخص‌های غنی‌شدگی(EF) و ضریب آلودگی(Cf) نمونه‌های خاک نشان‌دهنده آلودگی این محیط‌ها به فلزات‌سنگین است. با محاسبه شاخص خطر بوم‌شناختی بالقوه (RI) مشخص گردید که خاک این مناطق نسبت به آرسنیک خطر بوم‌شناختی بسیار شدید و نسبت به کادمیم خطر بوم‌شناختی قابل ملاحظه ای دارد.

غلظت عنصر آرسنیک در تمام نمونه‌ها بسیار بالاتر از غلظت جهانی این عنصر در خاک است. این امر می‌تواند

ناشی از هوازدگی سنگ‌های منطقه(تراورتن‌ها و سنگ‌های آتشفشانی) باشد. میانگین غلظت آرسنیک در نمونه‌های سنگ و خاک برداشت شده از اطراف شهرستان بیجار بیش از نمونه‌های شهرستان قروه و نمونه‌های نواحی تخت‌سلیمان و زرشوران شهرستان تکاب است. در نتیجه به نظر می‌رسد که نقش ترکیب ماگمای اولیه و در نهایت، چشمه‌های تراورتن‌ساز منطقه در آلوده‌سازی خاک به عنصر آرسنیک، بیش از حضور معادنی مانند داشکسن و زرشوران باشد.

منابع

۱- **دبیری، م.،(۱۳۷۹)** ، "آلودگی محیط زیست، (هوا- آب- خاک- صوت)". ویرایش دوم. ناشر اتحاد. ۳۹۹ ص.

۲- **کشاورزی، ب.، (۱۳۹۰)**، "زمین شناسی پزشکی و منشاء آرسنیک درکمربند دگرگونی ماگمایی سنندج سیرجان شمالی". پایان‌نامه دکتری دانشگاه شیراز.٤٣١ص.

۳- **ایبای،ج.ن .،(۲۰۰٤)**، "مبانی زمین‌شیمی زیست‌محیطی" . مترجمان : مُر،ف؛ مدبری،س، فرقانی تهرانی،گ. چاپ اول(۱۳۹۰)، مرکز نشر دانشگاهی.۲۱۳ص.

4-Alloway B.,J . (1995), "Heavy metals in soils".Chapman & Hall, London.

5-Buat-Menard P, Chesselet R., . (1975), "Variable influence of the atmospheric flux on the trace metal chemistry ofoceanic suspended matter". Earth Planet Sc Lett;42:399–411.

6-Cabrera, F., Clemente, L., Diaz Barrientos, E., López, R. and Murrilo, J. M. , (1999), "Heavy metal pollution of soils affected by the Guadiamar toxic flood". Science of the Total Environment, 242, 117-129.

7-Chakravarty, M.; Patgiri, A. D., . (2009), "Metal pollution assessment in sediments of the Dikrong River", NE India. J. Hum. Ecol., 27 (1), 63-67 .

8-Duffus. John H., (2002) ,"Heavy Metals Meaningless Term", (IUPAC Technical Report), Journal Of International Union Of Pure And Applied Chemistry, Vol. 74, No. 5, pp. 793–807.

9-Einax JW, Soldt U ., (1998), "Multivariate geostatistical analysis of soiContaminants" . Fresenius J Anal Chem 361pp10–14.

10-Qingjie,G, Deng ,J, Xiang Y,Wang Q, Yang ,L. (2009)," Calculating Pollution Indices by Heavy Metals in Ecological Geochemistry Assessment and a Case Study in Parks of Beijing", Journal of China University of Geosciences, Vol. 19, No. 3, p. 230–241, June 2008.

11-Hakanson, L., . (1980), "An ecological risk index for aquatic pollution control A sedimentological approach". Water Research, 14, 975–1001.

12-Hemond, H.F., Solo-Gabriele, H.M., . (2004), "Children's exposure to arsenic from CCA-treated wooden decks and playground structures". Risk Analysis 24, 51-64.

13-Kabata-Pendias, Alina., Mukherjee .Arun ., (2007), " Trace Elements from Soil to Human ", Springer.

14-Kabata,. A, Pendias H ., (1992), "Trace elements in soils and plants", 2nd edn. CRC Press, Boca Raton.

15-Loska, K., & Wiechuya, D., . (2003),"Application of principle component analysis for the estimation of source ofheavy metal contamination in surface sediments fromthe Rybnik Reservoir". Chemosphere, 51, 723–733.

16-Merian, E., Anke, E., Ihnat, M. and Stoeppler, M., . (2004), " Elements and Their Compounds in the Environment, Nonmetals, particular Aspects " , Vol.3, 1772p.

17-Murphy, B.L., Toole, A.P., Bergstrom, P.D., . (1989),. "Health risk assessment for arsenic contaminated soil". Environmental Geochemistry and Health 11, 163-169.

18-Pacyna, J.M. , . (1994),, "Global Perspectives on Lead, Mercury and Cadmium Cycling in the Environment". Edited by T.C. Hutchingson Wiley Eastern Ltd. pp 315-328.

19-Pentecost, A., (2005), "Reader in Geomicrobiology School of Health and Life Sciences King's College London", Springer .

20-Selinus, O., (2005), "Essentials of Medical Geology Impacts of the Natural Environment on Public Health". Elsevier Academic Press, 826 p.

21-Smedley P, Kinniburgh DG., (2005), "Arsenic in groundwater and the environment". In: Selinus O (ed) Essentials of medical geology, impacts of the natural environment on public health. Elsevier Academic Press, USA, p 263.