

## بررسی آلودگی زمین شیمیایی فلزات سنگین در نهشته‌های تراورتن و خاک، محور قروه-تکاب، شمال غرب ایران

ریحانه روشنگر<sup>۱</sup>، فرید مرز<sup>۲</sup>، بهنام کشاورزی<sup>۳</sup>

۱- دانشجوی دکتری زمین شناسی اقتصادی دانشگاه شهید چمران اهواز. r-roshanak@phdstu.scu.ac.ir

۲- استاد دانشکده 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 آذربایجان غربی با استفاده از روش آنالیز دستگاهی ICP-MS، تجزیه زمین شیمیایی شد. در بررسی زمین‌شیمیایی، غلظت‌های بالای از فلزات سنگین As، Ni، Cd، Se و Co در نمونه‌های خاک و تراورتن یافت شد که در این میان، آرسنیک غلظت بسیار بالایی (بیش از ۱۰۰۰۰ ppm) را نشان داد. چگونگی حضور فلزات سنگین در تراورتن‌های منطقه نیز با استفاده از تجزیه XRD بررسی شد و با تلفیق نتایج کنای شناختی و زمین‌شیمیایی، یکی از علل اصلی غلظت بالای آرسنیک در این نهشته‌ها، حضور کنای‌های آرسنیک‌دار می‌باشد. 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 جای گرفتند. میانگین غلظت آرسنیک در نمونه‌های سنگ و خاک منطقه، به ترتیب ۱۴۲۳، ۱۰۸۹ (mg/kg) می‌باشد. عامل اصلی وجود چنین غلظت‌های بالایی از فلزات سنگین 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: فلزات سنگین، تراورتن، خاک، آلودگی، محور قروه-تکاب.

### مقدمه

در خاک و سمناکی برای انسان، اهمیت خاصی دارند (Kabata-Pendias 1992). غلظت‌های مختلفی از فلزات سنگین در آب، خاک، رسوبات، گیاهان و حتی 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 فلزات سنگین 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).

در جهان 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، کنای‌ها، 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 سرطان‌زا، است. آلاینده‌های رایج محیط خاک شامل هیدروکربن‌ها، فلزات سنگین، روغن‌ها، قیرها و دیوکسین‌ها می‌شود. از میان این آلاینده‌ها، فلزات سنگین به علت ماندگاری زیاد

سنگ‌های جوانتر بیشتر شامل آهک‌های میوسن می‌شود که با یک ناپیوستگی کنگلومرای بر روی آن‌ها قرار گرفته 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 و خاک را نشان می‌دهد.

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 مکانیک خاک بخش علوم زمین دانشگاه شیراز منتقل شدند. نمونه‌ها در آزمایشگاه از الک ۶۳ 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 شمال غرب کشور و برای تجزیه با دستگاه ICP-MS به آزمایشگاه ACME کانادا ارسال گردید.

### بحث و نتایج

**محیط خاک:** خاک مهم‌ترین و در عین حال مخاطره آمیزترین بخش محیط‌زیست است، زیرا آلاینده‌ها در یک دوره زمانی طولانی تجمع می‌یابند. (Einax 1998). تعداد ۱۰ نمونه خاک منطقه مطالعاتی شامل ۳ نمونه از نواحی شرقی و شمالی شهرستان قروه، ۳ نمونه از غرب شهرستان بیجار و ۴ نمونه از نواحی شمالی شهرستان تکاب جمع‌آوری شد.

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 ۰/۵ 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 می‌گیرد. 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).

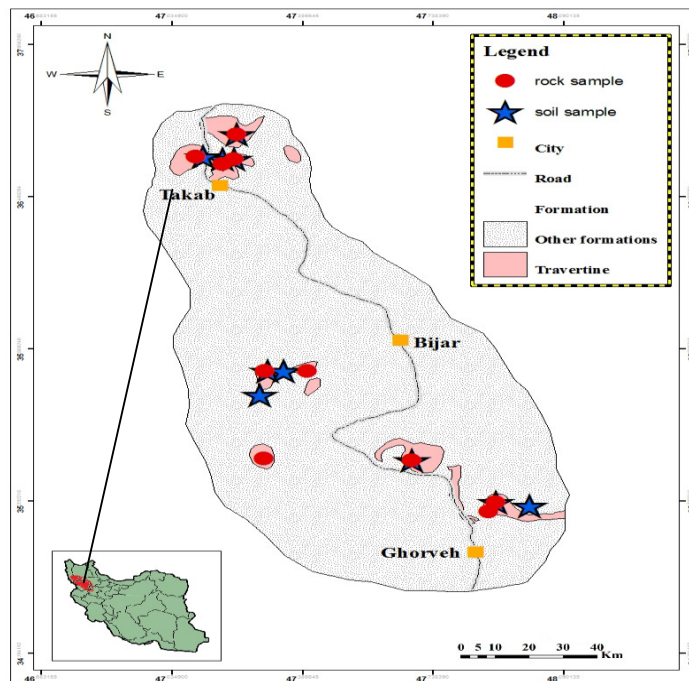
مسمومیت حاد آرسنیک معمولاً به سرطان ریه و پوست منجر می‌شود (Selinus 2005). قرار گرفتن در معرض ذرات آرسنیک به مدت طولانی نیز می‌تواند باعث افزایش خطر ابتلا به سرطان شود (ایبای، ۲۰۰۴). هدف از این پژوهش، بررسی غلظت فلزات سنگین به ویژه عنصر آرسنیک در محیط‌های زمین شیمیایی سنگ، خاک و رسوب، تعیین درجات آلودگی به این عناصر و بررسی کانی‌شناسی نهشته‌های تراورتن برای پی بردن به چگونگی با یک ناپیوستگی کنگلومرای بر روی آن‌ها قرار گرفته و بلندترین ارتفاعات منطقه را تشکیل داده است. نهشته‌های تراورتن حاصل مراحل پسین فعالیت آتشفشانی در این منطقه است. حضور فلزات سنگین در تراورتن‌های مناطق شرقی استان کردستان و جنوب استان آذربایجان غربی است.

### زمین شناسی منطقه

محور قروه، بیجار و تکاب در لبه شمالی منطقه سندج - سیرجان واقع شده‌است و از نظر تقسیمات کشوری بخشی از استان‌های کردستان و آذربایجان غربی را تشکیل می‌دهد. قدیمی‌ترین سنگ‌های رخنمون‌دار در منطقه، سنگ لوح و سنگ‌های آتشفشانی کرتاسه هستند و

غلظت خاک‌های جهان است. همچنین نمونه S-10 (در محدوده معدن زرشوران تکاب) بیشترین غلظت عنصر طلا را نشان می‌دهد که با توجه به نزدیکی به معدن طلای زرشوران قابل توجیه است.

در جدول ۱ غلظت فلزات سنگین 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



شکل ۱- موقعیت نقاط نمونه برداری از سنگ و خاک

بیش از نمونه‌های روستای باباگرگر و حسن خان شهرستان قروه و نمونه‌های نواحی تخت سلیمان و زرشوران شهرستان تکاب است. بیشینه غلظت آرسنیک مربوط به نمونه S-6 (۴۸۹۱ میلی گرم بر کیلوگرم) می‌باشد 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 می‌شوند (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.

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

اکثر نمونه‌های خاک غلظت بالایی از فلزات سنگین از جمله آرسنیک، نیکل، منگنز و کبالت را نشان می‌دهند. در جدول ۲ آمار توصیفی غلظت فلزات سنگین 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 فلزات سنگین هستند، باشد. میانگین غلظت آرسنیک در نمونه‌های خاک اطراف شهرستان بیجار (۱۹۷۹/۶ mg/kg)

جدول ۱ - 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	۴/۷	۰/۷	۹	۱/۲	۳/۷	۴۱۸	۶۲	۱۴	۰/۷
پوسته میانگین**	۲۰	۱/۸	۰/۲	۱۱	۱/۵	۲	۹۰۰	۷۰	۵۵	۰/۵
S1(جنوب روستای باباگرگر)	۴۸/۴	۷۹/۸	۰/۱۲	۵	۰/۱	۰/۴	۱۱۳۵	۴۹/۵	۱۷	۰/۳
S2(غرب روستای باباگرگر)	۳۱/۲	۲۵۷۲/۶	۰/۰۲	۱/۴	۰/۱	۰/۴	۹۹۱۲	۸۶/۷	۴	۰/۱
S3(روستای حسن خان قروه)	۵۰/۸	۱۴۲۸/۵	۰/۱۱	۴/۵	۰/۱	۲/۱	۱۰۵۰	۵۴/۸	۱۷	۰/۳
S4(امامزاده صالح بیجار)	۰/۹	۹۷۹/۹	۰/۰۲	۰/۶	۰/۲	۰/۱	۱۴۲	۴/۵	۰/۶	۰/۲
S5(غرب روستای بابانظر بیجار)	۶۶/۵	۶۷/۹	۰/۱۵	۷/۹	۰/۱	۰/۳	۹۰۵	۷۱/۸	۳۴/۷	۰/۳
S6(روستای باشوکی بیجار)	۵۶/۱	۴۸۹۱/۱	۰/۱۲	۵/۹	۰/۱	۰/۷	۷۰۴	۸۰/۴	۲۷	۰/۳
S7(روستای احمدآباد تکاب)	۲۴	۸۳/۱	۰/۰۷	۲/۳	۰/۸	۰/۶	۹۸۰	۳۶/۴	۹/۷	۰/۲
S8(منطقه زندان سلیمان)	۵۲/۵	۵۲/۸	۰/۲۶	۶	۰/۱	۰/۵	۸۶۴	۸۳/۷	۲۸/۵	۰/۱
S9(روستای قنبرچه تکاب)	۳۲/۵	۶۲۰/۷	۰/۱۲	۲/۸	۲/۸	۰/۹	۱۳۰۵	۴۳/۹	۳۱/۷	۰/۵
S10(محدوده معدن زرشوران تکاب)	۲۰/۹	۱۱۵/۸	۰/۳	۱/۸	۰/۱	۰/۶	۲۰۱۴	۷۵/۹	۳/۹	۰/۳
ادامه عناصر										
عنصر	Mo	Cr	Co	Cd	Pb	V	Sb	Hg	Au	Ag
میانگین خاک‌های جهانی**	۱/۸	۴۲	۶/۹	۱/۱	۲۵	۶۰	۰/۶	۰/۰۱	۰/۰۰۲	۰/۱
پوسته میانگین**	۱/۵	۱۰۰	۱۰	۰/۱	۱۴	۱۳۵	۰/۲	۰/۰۷	۰/۰۰۴	۰/۰۶
S1(جنوب روستای باباگرگر)	۰/۳	۳۹	۱۲	۰/۱۸	۱۰/۵	۳۹	۰/۱۳	۰/۰۳	۰/۰۰۱۳	۰/۰۴۲
S2(غرب روستای باباگرگر)	۰/۲۸	۸	۲۷/۷	۰/۱	۳/۱	۶	۰/۰۹	۰/۰۲	۰/۰۰۱۹	۰/۷۱۹
S3(روستای حسن خان قروه)	۰/۲۷	۳۵	۱۵/۳	۰/۱۷	۷/۴	۲۹	۰/۰۷	۰/۰۳	۰/۰۰۱۲	۰/۰۲۲
S4(امامزاده صالح بیجار)	۰/۰۳	۰/۶	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	۶۷	۰/۱۸	۰/۰۴	۰/۰۰۲۳	۰/۰۱۶
S6(روستای باشوکی بیجار)	۰/۳۱	۳۸	۱۳/۳	۰/۱۶	۱۰/۳	۴۰	۰/۱۱	۰/۰۲	۰/۰۰۰۷	۰/۰۳۶
S7(روستای احمدآباد تکاب)	۰/۳۲	۱۷	۴/۹	۰/۲۳	۲۰/۴	۱۴	۰/۳۶	۰/۰۴	۰/۰۰۰۸	۰/۰۳۰
S8(منطقه زندان سلیمان)	۰/۷۶	۴۱	۱۳/۸	۰/۴۴	۲۸/۲۲	۴۷	۰/۲۲	۰/۰۷	۰/۰۰۲۴	۰/۰۷۶
S9(روستای قنبرچه تکاب)	۰/۴۸	۳۱	۱۰	۰/۱۸	۱۶/۳۲	۳۱	۰/۴۶	۰/۰۳	۰/۰۰۳۸	۰/۰۷۱
S10(محدوده معدن زرشوران تکاب)	۰/۶۷	۷	۴/۹	۰/۱	۸/۶	۱۵	۰/۸۱	۰/۰۲	۰/۰۰۳۹	۰/۰۲۸

\*\*Kabata-Pendias & Mukherjee 2007

غربی) نسبت به سرب غنی‌شدگی متوسط و نمونه ۷ (منطقه احمدآباد تکاب) غنی‌شدگی قابل ملاحظه نشان می‌دهند.

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

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

شاخص غنی‌شدگی: تعیین آلودگی خاک به عناصر جزئی 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).

$$EF = (C_n/C_{ref}) / (B_n/B_{ref}) \quad (1)$$

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

طبق رده بندی Loska و Wiechuy در سال ۲۰۰۳ (جدول ۴) نمونه‌های خاک شماره ۸، ۹ و ۱۰ (نمونه‌های مناطق اطراف روستای زرشوران و تخت سلیمان آذربایجان

جدول ۲- آمار توصیفی نمونه های خاک و سنگ منطقه

نمونه های خاک				
انحراف معیار	واریانس	چولگی	میانگین	عنصر
۱۵۶۶/۱	$10^6 * 2/4$	۱/۹	۱۰۸۹/۲	As
۰/۱	۰/۰۱	۱/۲	۰/۱	Cd
۷/۷	۶۰/۲	۰/۵	۱۲/۰۴	Co
۱۸/۴	۳۴۰/۵	-۰/۰۸	۲۷/۶	Cr
۱۲/۵	۱۵۸/۳	۰/۰۰۸	۱۷/۴	Cu
$4/4 * 10^4$	$1/9 * 10^9$	۲/۸	$3/6 * 10^4$	Fe
۲۸۵۳/۸	$8/1 * 10^6$	۳	۱۹۰/۱	Mn
۱۹/۸	۳۹۵/۷	-۰/۴	۳۸/۳	Ni
۸/۱	۶۵/۶	۰/۷	۱۱/۸	Pb
۰/۲۲	۰/۰۵۲	۱/۷	۰/۲	Sb
۰/۱	۰/۰۲۳	-۰/۳	۰/۲	Se
۲۶/۰۳	۶۷۷/۹	-۰/۹	۵۸/۷	Zn
۲۰/۵	۴۲۰/۴	۰/۳	۲۸/۸	V
نمونه های سنگ				
انحراف معیار	واریانس	چولگی	میانگین	عنصر
۲۹۷۹/۴	۸۸۷۷/۵	۲/۸	۱۴۲۳	As
۰/۰۶	۰/۰۰۴	۲/۳	۰/۰۶	Cd
۲/۷	۷/۳	۰/۷	۵/۸	Co
۷/۱	۵۱/۱	۳/۰۹	۶/۸	Cr
۵/۱	۲۶۰/۴	۲/۰۷	۳/۸	Cu
۱۰۹۳/۷	$1/19 * 10^8$	۲/۰۰۴	۸۴۳۶/۳	Fe
۸۳۱/۹	$6/9 * 10^6$	۲/۷	۹۳۵/۷	Mn
۶/۷۶	۴۵/۷	۱/۰۶	۷/۳	Ni
۱/۱	۱/۲	۴/۲	۱/۱	Pb
۰/۲	۰/۰۶	۰/۶	۰/۲	Sb
۰/۶	۰/۳	۱/۳	۰/۴	Se
۶۱/۴	۳۷۸۱	۲/۵	۳۴/۲	Zn
۴/۲۱	۴۸۴/۸	۲/۴	۹/۱۰	V

جدول ۳- شاخص های آلودگی در نمونه های خاک و رسوب منطقه مطالعاتی

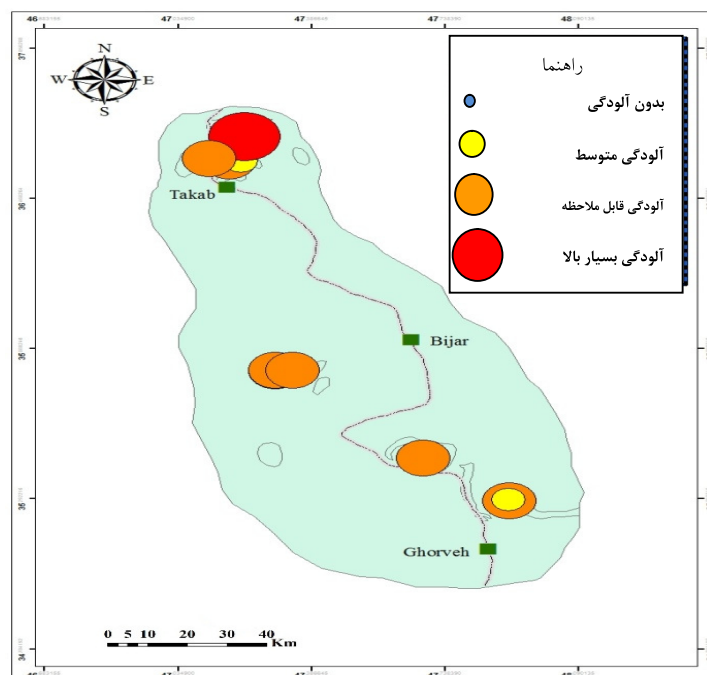
نمونه	فاکتور غنی شدگی (EF)					ضریب آلودگی (Cf)					شاخص بار آلودگی (PLI)	
	Pb	Ni	As	Cd	Hg	Ni	Hg	As	Cd	Se	Sb	
S-۱	۱/۶۹	۵/۴۳	۹۹/۵	۴/۰۴	۱/۱	۲/۴۲	۰/۴۹	۴۴/۳	۱/۸	۶	۶/۶۵	۲/۷
S-۲	۱/۷۷	۱۲/۲۶	۱۱۲۲/۶	۷/۸۶	۳	۱/۵۶	۰/۳۹	۱۴۲۹/۲	۱	۲	۰/۴۵	۳
S-۳	۱/۲۹	۶/۲۱	۱۳۳۹/۹	۴/۱۶	۱/۱	۴/۵۴	۰/۴۶	۷۳۹/۶	۱/۷	۶	۰/۳۵	۳/۹
S-۴	۰/۷۷	۰/۵	۵۹۳۳/۳	۱/۱	۲/۴	۰/۰۵	۰/۲۱	۵۴۴/۴	۰/۱	۴	۱/۰۵	۱/۱
S-۵	۱/۳	۴/۶۳	۵۲/۵	۲/۹۲	۰/۸	۳۳/۳	۰/۵۷	۳۷/۷	۲/۱	۶	۰/۹	۳/۱
S-۶	۱/۳۷	۵/۲۳	۵۰۶۶/۱	۲/۹۸	۰/۷	۲/۸۱	۰/۳۶	۲۷۱۷/۳	۱/۶	۶	۰/۵۵	۴/۹
S-۷	۶/۹۷	۴/۷۴	۲۲۰/۸	۱۱	۳/۱	۱/۲	۰/۶۴	۶۴/۲	۲/۳	۴	۱/۸	۲/۹
S-۸	۳/۷	۴/۸۱	۵۳/۸	۸/۰۷	۲	۲/۶۳	۱/۱۱	۲۹/۳	۴/۴	۲	۱/۱	۳/۱
S-۹	۴/۶۸	۶/۸۳	۱۳۵۴/۷	۷/۰۷	۱/۶	۱/۶۳	۰/۴۱	۳۴۴/۸	۱/۸	۱۰	۲/۳	۴/۶
S-۱۰	۳/۷۶	۶/۳۹	۳۹۳/۱	۶/۱۱	۱/۸	۱/۰۵	۰/۳	۶۴/۳	۱	۶	۴/۰۵	۲/۸
شاخص خطر بوم شناختی بالقوه (RI) در نمونه های خاک												
Cu	Pb	Zn	As	Cd	Cr	Hg						
۸۹/۱۵	۴۲/۵	۸/۴	۶۰۵۱۲	۵۳۴	۵/۵	۱۹۷/۵						

جدول ۴- رده بندی های شاخص های آلودگی

ضریب آلودگی (Cf)		فاکتور غنی شدگی (EF)		شاخص خطر بوم شناختی بالقوه (RI)	
$Cf < 1$	بدون آلودگی	$EF < 2$	غنی شدگی کمینه	$RI < 150$	خطر بوم شناختی پایین
$1 < Cf < 3$	آلودگی متوسط	$EF = 2-5$	غنی شدگی متوسط	$RI = 150-300$	خطر بوم شناختی متوسط
$3 < Cf < 6$	آلودگی قابل ملاحظه	$EF = 5-20$	غنی شدگی قابل ملاحظه	$RI = 300-600$	خطر بوم شناختی قابل ملاحظه
$Cf > 6$	آلودگی بسیار بالا	$EF = 20-40$	غنی شدگی بسیار بالا	$RI > 600$	خطر بوم شناختی بسیار بالا

بالاترین ضریب آلودگی) می باشد. دومین عنصری که ضریب آلودگی بالایی دارد، سلنیم است. در شکل ۲ مدل پراکندگی ضریب آلودگی محاسبه شده برای عنصر سلنیم در نقاط نمونه برداری نشان داده شده است. نمونه های شرق و شمال قروه، اطراف روستاهای بابانظر و باشوکی بیجار و نمونه های نزدیک روستای قینرچه تکاب و اطراف معدن زرشوران در رده بسیار آلوده قرار می گیرند. عنصر جیوه تنها در نمونه S-8 ناحیه زندان سلیمان تکاب، آلودگی نشان می دهد.

شاخص ضریب آلودگی: به منظور تعیین میزان آلودگی خاک، ضریب آلودگی (CF) برای نمونه های منطقه مطالعاتی محاسبه شد (جدول ۳) و طبق رده بندی Hakanson در سال ۱۹۸۰ (جدول ۴) به جز نمونه خاک S-۸ (امامزاده صالح روستای بابانظر بیجار)، دیگر نمونه ها نسبت به عنصر نیکل در رده های آلودگی متوسط و قابل ملاحظه قرار می گیرند. ضرایب آلودگی از ضریب غنی شدگی تبعیت می کنند. عنصر آرسنیک در تمام نمونه ها آلودگی قابل ملاحظه دارد و بسیار بیشتر از عدد ۶



شکل ۲- مدل پراکندگی ضرایب آلودگی عنصر سلنیم

شاخص خطر بوم‌شناختی بالقوه عناصر جیوه و کادمیم، در خاک به 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 می‌شود (Pentecost 2005).

در جدول ۶ نتایج تجزیه فلزات سنگین نمونه‌های تراورتن منطقه با میانگین جهانی غلظت این فلزات در سنگ آهک‌ها (Kabata-Pendias & Mukherjee 2007) مقایسه شده است. غلظت عناصر Fe, As, Co و Se در تراورتن‌های محور قروه-تکاب، بسیار بیش از میانگین این عناصر در سنگ‌های کربناتی است. دلیل اصلی بالا بودن غلظت فلزات سنگین 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 فلزات سنگین به ویژه آرسنیک می‌باشند. به منظور تعیین چگونگی حضور این عناصر در سنگ‌های منطقه، تجزیه XRD بر روی ۱۰ نمونه تراورتن انجام شد. نتایج تجزیه XRD نشان می‌دهد که علاوه بر کانی‌های کلسیت و آراگونیت یعنی سازه‌های اصلی نهشته‌های تراورتن، کانی‌های حاوی فلزات سنگین آرسنیک، آهن، سرب، کبالت، نیکل و آنتیموان نیز در نهشته‌ها وجود دارند. بررسی کانی شناختی تراورتن‌های مناطق مختلف دنیا نیز حضور کانی‌های فلزات سنگین 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-۶ (روستای باشوکی بیجار) بیش از ۱۰۰۰۰ (mg/kg) آرسنیک و ۳/۶٪ آهن دارد. در نتایج XRD علاوه بر آراگونیت و کلسیت، کانی‌هایی نظیر همتوفانیت (Pb<sub>4</sub> Fe<sub>3</sub>O<sub>8</sub> (OH, Cl)، لئی تئیت (ZnAs<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) و اسکورودیت (Fe<sup>+3</sup>AsO<sub>4</sub>. 2(H<sub>2</sub>O)) که در فرمول شیمیایی خود آهن و آرسنیک دارند، گزارش شده است.

**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:

$$CF = Cs/C_b \quad (2)$$

$$CF \sqrt{= PLI \cdot CF * 2 CF_n * \dots} \quad (3)$$

در این مطالعه PLI برای ۶ عنصر Hg, Sb, Cd, As, Ni و Se محاسبه شد (جدول ۳).

PLI کمتر از ۱ غلظت نزدیک به غلظت طبیعی و غیر آلوده 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 ۶ عنصر آلوده می‌باشند.

**شاخص خطر بوم‌شناختی بالقوه:** ضریب خطر بوم‌شناختی (Ecological risk factor) بیان کمی 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 ۴ آمده است (Hakanson 1980).

$$Er^i = Tr^i * Cf^i \quad (4)$$

$$RI = \sum Er^i \quad (5)$$

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 می‌گیرند 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 می‌تواند این عنصر را بطور مستقیم و غیر مستقیم (دام و ماکیان) به انسان منتقل کند.

و حدود یک درصد از کانی‌های غیر سیلیکاته ترمگنایت و  $(Co,Zn,Ni)_6(SO_4)(OH,Cl)_{10} \cdot 8(H_2O)$  و ژامبوریت  $(Ni^{+2}, Ni^{+3}, Fe)(OH)_2(OH, S, (H_2O))$  وجود دارند.

در نمونه R-5 (روستای بابانظر بیجار) نیز که بیشترین مقدار نیکل ( $mg/kg_{20}$ ) در نمونه‌ها و مقدار بالایی As, Cu و Sb دارد، حدود یازده درصد از کانی‌های آرسنوسولوانیت  $(Cu_3(As,V)S_4)$  (Arsenosulvanite) و آنتیمونیپارسیت  $(Ag_9CuS_4 (Ag,Cu)_6(Sb,As)_2S_7)$

جدول ۶- مقایسه غلظت فلزات سنگین 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	۶۰۰	۱۷/۵	۶
میانگین غلظت نمونه‌ها	۷/۳	۱۵۴۱/۷	۰/۸۴	۹۳۵/۷	۳۴/۲	۳/۸
R1 (جنوب روستای باباگرگر)	۱/۶	۱۱/۲	۰/۱۲	۸۴۴	۱/۴	۱/۴۱
R2 (غرب روستای باباگرگر)	۱۱/۴	۳۴۵/۵	۰/۱۴	۳۳۰/۵	۹/۲	۱/۰۲
R3 (روستای حسن خان قروه)	۹/۵	۳۱۳۵/۴	۰/۴۰	۹۷۶	۲۰/۲	۱/۴۸
R4 (امامزاده صالح بیجار)	۳/۱	۷۲۳/۱	۱/۴۴	۴۱۷	۹/۳	۱/۰۶
R5 (غرب روستای بابانظر بیجار)	۲/۱	۱۶۱	۴/۵۸	۶۰۸	۲۲	۱۰/۴۶
R6 (روستای باشوکی بیجار)	۶/۵	>۱۰۰۰۰	۳/۶۸	۶۱۱	۸۶	۶۰/۷۰
R7 (روستای احمدآباد تکاب)	۴/۵	۸۸	۰/۱۱	۹۸۲	۴/۴	۱/۴۴
R8 (منطقه زندان سلیمان)	۲	۶۱۹/۵	۰/۰۸	۳۷۵	۴/۹	۰/۷۷
R9 (روستای قنبرچه تکاب)	۲/۵	۳۰۳/۷	۰/۲۲	۴۹۲	۱/۷	۱/۹۴
R10 (روبروی معدن زرشوران تکاب)	۰/۹	۲۰/۶	۱/۱۳	۱۲۱۹	۱۵/۱	۰/۹۴

عنصر	Se	Cr	Co	Cd	Pb	V	Sb
میانگین غلظت در سنگ‌های آهکی**	۰/۰۶	۱۰/۵	۱/۵	۰/۷	۶/۵	۲۷/۵	۰/۹
میانگین غلظت نمونه‌ها	۰/۴	۶/۸	۵/۸	۰/۰۶	۱/۱	۱۰/۹	۰/۲
R1 (جنوب روستای باباگرگر)	۰/۸	۴	۶/۲	۰/۰۳	۱/۰۵	۱	۰/۰۶
R2 (غرب روستای باباگرگر)	۰/۴	۲	۱۰/۳	۰/۰۴	۰/۷۲	۱	۰/۰۶
R3 (روستای حسن خان قروه)	۰/۴	۶	۶/۲	۰/۰۵	۰/۷۵	۴	۸
R4 (امامزاده صالح بیجار)	۰/۳	۴	۵/۱	۰/۰۳	۰/۴۵	۱	۰/۷۵
R5 (غرب روستای بابانظر بیجار)	۰/۳	۲۸	۶/۴	۰/۱	۴/۲۶	۳۵	۶۲
R6 (روستای باشوکی بیجار)	۱/۹	۵	۴	۰/۰۷	۰/۳۶	۳	۰/۱۳
R7 (روستای احمدآباد تکاب)	۰/۳	۶	۶/۳	۰/۰۸	۲/۰۸	۳	۰/۱۲
R8 (منطقه زندان سلیمان)	۱/۱	۳	۳/۴	۰/۰۴	۰/۸۱	۱	۴
R9 (روستای قنبرچه تکاب)	۰/۸	۶	۳/۴	۰/۰۳	۰/۸۵	۲	۰/۴۳
R10 (روبروی معدن زرشوران تکاب)	۰/۳	۵	۲/۱	۰/۰۶	۱/۱۵	۳	۰/۴۶

## نتیجه گیری

است. بررسی زمین شیمیایی محیط خاک نیز حاکی از غلظت بالای فلزات سنگین آرسنیک، نیکل، منگنز و کبالت است. محاسبه شاخص‌های غنی‌شدگی (EF) و ضریب آلودگی (Cf) نمونه‌های خاک نشان‌دهنده آلودگی این محیط‌ها به فلزات سنگین 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

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 فلزات سنگین به ویژه، آرسنیک، آهن، منگنز، کبالت و سلنیم در مقایسه با میانگین جهانی این عناصر در سنگ‌های کربناتی نیز غلظت بیشتری را نشان می‌داد. تجزیه XRD نیز حضور کانی‌های حاوی فلزات سنگین را در نمونه‌های تراورتن نشان می‌دهد. فاز غالب کانیایی در بیشتر نمونه‌ها کانی کلسیت، و در یک نمونه، آراگونیت



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 of heavy metal contamination in surface sediments from the Rybnik Reservoir". Chemosphere, 51, 723–733.

**16-Merian, E., Anke, E., Ihnat, M. and Stoepler, 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.

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 منشأ آرسنیک در کمر بند دگرگونی ماگمایی سنندج سیرجان شمالی". پایان‌نامه دکتری دانشگاه شیراز. ۴۳۱ ص.

۳- ایبای، ج. ن.، (۲۰۰۴)، "مبانی زمین‌شیمی زیست‌محیطی" . مترجمان : مرف؛ مدبری، س، فرقانی تهرانی، گ. چاپ اول (۱۳۹۰)، مرکز نشر دانشگاهی. ۲۱۳ ص.

**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 of oceanic 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 soil Contaminants" . 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

