

ارزیابی پتانسیل خطر اکولوژیکی عناصر سنگین در خاک های اطراف معادن نمک

گرمسار

سمیه محرمی^{*}، مجید محمدی^۱

۱- استادیار دانشکده منابع طبیعی دانشگاه سمنان

*ایمیل نویسنده مسئول: s.moharami@semnan.ac.ir

تاریخ دریافت: ۱۴۰۱/۰۲/۰۴ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۱/۰۴/۲۶

چکیده

کیفیت خاک به دلیل فعالیت‌های مختلف انسانی در سطح جهان رو به کاهش است. برخی از این فعالیت‌ها بدون در نظر گرفتن جنبه‌های زیست‌محیطی می‌تواند آسیب‌های جدی به محیط زیست وارد نماید. این مطالعه با هدف ارزیابی شاخص‌های آلاینده‌های عناصر آرسنیک (As)، کادمیوم (Cd)، مس (Cu)، نیکل (Ni)، سرب (Pb) و روی (Zn) در خاک‌های اطراف برخی از معادن نمک فعال گرمسار انجام شد. در مجموع ۷ نمونه خاک مرکب از عمق ۲۰-۳۰ سانتی‌متری منطقه مورد مطالعه جمع‌آوری شد. اندازه‌گیری غلظت عناصر سنگین در نمونه‌های خاک توسط دستگاه جذب اتمی صورت گرفت. به منظور ارزیابی میزان آلودگی نمونه‌های خاک، از شاخص‌های ژئوشیمیایی مانند فاکتور غنی‌شدگی (EF)، فاکتور زمین‌انباشتگی (Igeo)، فاکتور آلودگی (CF)، درجه آلودگی (Cd)، شاخص بار آلودگی (PLI) و شاخص خطر بالقوه زیست‌محیطی (RI) استفاده گردید. آنالیزهای آماری مانند تعیین ضریب همبستگی و آنالیز خوشه‌ای جهت تعیین منشأ احتمالی عناصر در خاک انجام شد. نتایج نشان داد که نمونه‌های خاک از نظر فاکتور غنی‌شدگی نسبت به عناصر Cd و Pb در همه نمونه‌ها و As در برخی از نمونه‌ها در رده غنی‌شدگی بالا قرار دارند. همچنین غالب خاک‌ها بر مبنای درجه آلودگی، از درجه آلودگی کم برخوردار هستند. شاخص زمین‌انباشتگی نیز نشانگر عدم آلودگی نمونه‌های خاک نسبت به عناصر مورد بررسی بود. ضریب همبستگی و آنالیز خوشه‌ای نشان داد که عناصر Ni و Pb دارای منشأ احتمالی یکسان در منطقه مورد مطالعه هستند. براساس مقادیر شاخص خطر بالقوه زیست‌محیطی، عناصر Cd، As و Pb از لحاظ ریسک اکولوژیکی، از اهمیت خاصی در منطقه برخوردار هستند.

کلمات کلیدی

"آلودگی"، "پتانسیل خطر اکولوژیکی"، "شاخص‌های آلاینده‌گی"، "عناصر سنگین"

۱- مقدمه

در چندین دهه گذشته، فعالیت‌های صنعتی، کاربرد کودها، پساب فاضلاب، دفن زباله، معدن‌کاوی و فرآوری کانسنگ‌ها و غیره باعث ورود عناصر سنگین به خاک شده است (Palansooriya et al., 2020). این فرآیندها سبب افزایش مقدار اولیه این عناصر، تجمع و یا آبشویی عناصر سنگین از خاک شده، که پتانسیل آلودگی آب‌های سطحی و زیرزمینی را به همراه دارد. تقریباً تمام عناصر سنگین در بدن عوارض سویی به جای می‌گذارند (Wang et al., 2018)، که از آن جمله می‌توان به اختلال در سیستم عصبی، کلیوی و ایجاد جهش‌های ژنتیکی اشاره کرد. عناصر سنگین به علت خاصیت تجمع‌پذیری در بدن موجودات زنده و ورود به زنجیره غذایی در کل اکوسیستم به گردش در آمده و می‌تواند در اثر فعل و انفعالات شیمیایی به مواد سمی و سرطان‌زا تبدیل شوند (Moffat, 2002). آلودگی زنجیره غذایی توسط عناصر سنگین نیز برای پیش‌بینی سلامت موجودات زنده بسیار مهم است (Setia et al., 2020). قرار گرفتن در معرض آلاینده‌های فلزی عامل اصلی مرگ و میر زودهنگام بیش از نه میلیون نفر در طی سال ۲۰۱۵ در سرتاسر جهان شده است (Somma et al., 2021; Landrigan et al., 2018). متأسفانه عدم توجه به چنین آمارهایی نشان دهنده توجه اندک به واقعیت تأثیرات آلودگی بر سلامت موجودات زنده است. بدلیل اثرات زیانبار عناصر سنگین بر روی انسان و محیط زیست، ارزیابی آلودگی عناصر سنگین از اهمیت خاصی برخوردار است. ارزیابی آلودگی عناصر سنگین با استفاده از فاکتورهای مختلف، از جمله فاکتور غنی‌شدگی

(EF)، فاکتور زمین‌انباشتگی (Igeo)، فاکتور آلودگی (CF)، درجه آلودگی (Cd) و شاخص بار آلودگی (PLI) تعیین می‌گردد. (Moghtaderi et al., 2020; Mazurek et al., 2019; Kumar et al., 2018 a,b; Charzyński et al., 2017). همچنین برای ارزیابی تأثیر عناصر سنگین بر روی انسان و اکوسیستم عمدتاً شاخص خطر بالقوه زیست‌محیطی (RI) به کار می‌رود (Dogra et al., 2020; Kumar et al., 2020). شاخص‌های آلودگی یک ارزیابی از آلودگی اکوسیستم خاک بدلیل تنوع محیط ژئوشیمیایی آن را ارائه می‌دهد (Kowalska et al., 2016)، همچنین تعیین می‌کند که آیا آلودگی عناصر سنگین ناشی از فعالیت‌های انسانی یا منابع طبیعی است (Gašiorek et al., 2017). در بررسی زیست‌محیطی، غلظت زمینه عناصر در محیط تحت تأثیر عوامل انسانی و طبیعی (زمینی) است. غلظت زمینه انسانی به مواردی اطلاق می‌شود که مواد طبیعی و مصنوعی موجود در محیط در نتیجه فعالیت‌های انسانی ایجاد شده است. غلظت زمینه زمین زاد نشان دهنده یک شرایط ایده‌آل و طبیعی است که مواد موجود در محیط تحت تأثیر فعالیت انسانی قرار نگرفته‌اند (Breckenridge and Crockett, 1995). با وجود اینکه بررسی‌های متعددی در رابطه با ارزیابی اثرات زیست‌محیطی عناصر سنگین در خاک صورت گرفته است (Verma et al., 2021; Keshavarzi et al., 2021; Vatanpour et al., 2020; Moghtaderi et al., 2020) و رسوبات (Shirani et al., 2020; Ji et al., 2019; Alahabadi and Malvand, 2018) اما مطالعات اندکی در زمینه ارزیابی ریسک اکولوژیکی عناصر سنگین در خاک‌های نزدیک معادن نمک

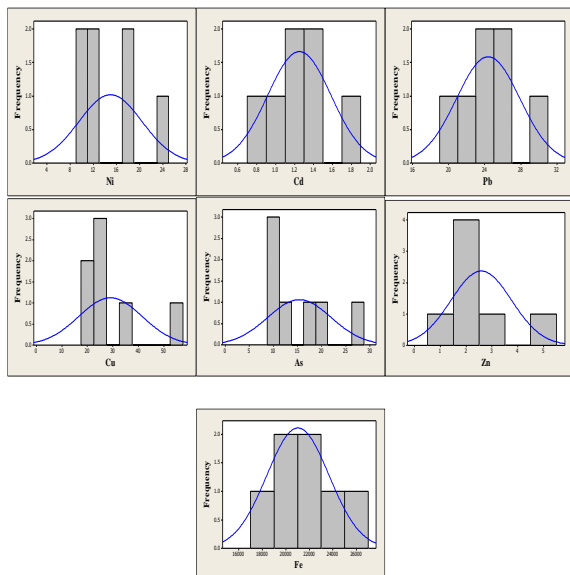
محاسبه فاکتورهای آلودگی

الف- فاکتور غنی شدگی (EF)

این شاخص به منظور برآورد منبع یک عنصر (انسانی یا طبیعی) در نمونه‌های رسوب یا خاک به کار می‌رود که توسط رابطه (۱) محاسبه می‌شود (Reimann et al., 2005):

$$EF = \frac{(C_S)_{Sample}}{(C_R)_{Background}} \quad (1)$$

در این فرمول EF فاکتور غنی شدگی، C_S غلظت عنصر اندازه‌گیری شده در نمونه‌های خاک و C_R غلظت عنصر مرجع است. عنصر مرجع اغلب عنصری است که در منطقه مورد مطالعه تغییرپذیری و تحرک کمی داشته باشد. مانند آهن (Fe)، آلومینیوم (Al)، تیتانیوم (Ti)، سیلیسیوم (Si)، استرانسیم (Sr)، لیتیوم (Li)، زیرکونیوم (Zr) و اسکاندیوم (Sc) (Islam et al., 2015; Bourenane et al., 2010). در این مطالعه با بررسی توزیع آماری عناصر، عنصر آهن به‌عنوان عنصر مرجع در نظر گرفته شد (شکل ۲)، زیرا با توجه به شکل ۲، این عنصر تغییرات اندکی در محیط دارد و توزیع آن تقریباً نرمال است. فاکتور غنی شدگی در این بررسی براساس ترکیب عناصر در شیل (به عنوان ماده مرجع) محاسبه گردید. جدول ۱ رده‌بندی میزان غنی شدگی خاک براساس فاکتور غنی شدگی را نشان می‌دهد.



شکل ۲- نمودارهای ستونی توزیع عناصر در نمونه‌های مورد مطالعه

ب- فاکتور زمین انباشت (I_{geo})

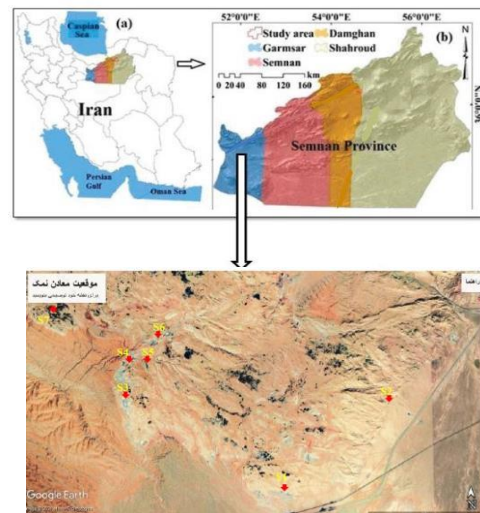
برای تعیین شدت آلودگی و تفکیک خاک‌های آلوده از غیرآلوده از I_{geo} استفاده می‌شود (Bhuiyan et al., 2010). این شاخص توسط مولر در سال ۱۹۶۹ ارائه گردید و با استفاده از رابطه (۲) محاسبه می‌شود:

وجود دارد. نمک طعام استخراج شده از این معادن به‌عنوان یکی از چاشنی‌های غذایی مورد استفاده قرار می‌گیرد. از سوی دیگر، به‌دلیل فعالیت‌های معدن‌کاوی ممکن است خاک‌های این منطقه به عناصر سنگین آلوده شوند. بنابراین این بررسی با هدف ارزیابی عناصر سنگین در خاک اطراف برخی از معادن نمک گرمسار با استفاده از شاخص‌های آلودگی مورد مطالعه قرار گرفت.

۲- روش انجام تحقیق

محدوده مورد مطالعه

منطقه مورد بررسی، منطقه سردره گرمسار و بخشی از دشت گرمسار است که در جنوب رشته کوه‌های البرز واقع شده است. این دشت بین مدار ۳۵° ۵' تا ۳۵° ۱۷' عرض شمالی و ۵۲° ۱۵' تا ۵۲° ۳۵' طول شرقی قرار گرفته است. در این منطقه ۲۷ معدن نمک وجود دارد که درجه خلوص نمک این معادن بالای ۹۸ درصد است که از این تعداد، ۱۶ معدن فعال است. در این بررسی هفت نمونه خاک مرکب، از اطراف برخی از معادن نمک فعال منطقه نمونه برداری گردید. موقعیت محل‌های نمونه برداری شده در شکل ۱ آورده شده است.



شکل ۱- موقعیت محدوده مورد مطالعه و نقاط نمونه برداری

روش نمونه برداری و آنالیز خاک

نمونه‌برداری در محل‌های مورد مطالعه، از عمق ۲۰-۳۰ سانتی‌متری خاک صورت گرفت. نمونه‌ها پس از انتقال به آزمایشگاه، هوا - خشک شده، کوبیده و از الک ۲ میلی‌متری عبور داده شدند. برای تعیین غلظت کل عناصر سنگین در خاک روش هضم اسیدی به کار رفت (Sposito et al., 1983). مقدار ۲ گرم از خاک را در ارلن درب دار ریخته به آن ۱۵ میلی لیتر اسید نیتریک ۴ نرمال اضافه شد. بعد ارلن‌ها را به مدت ۱۲ ساعت در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد حمام آبی قرار داده و پس از گذشت زمان فوق نمونه‌ها را صاف کرده و غلظت عناصر سنگین مورد مطالعه آرسنیک (As)، کادمیوم (Cd)، مس (Cu)، آهن (Fe)، نیکل (Ni)، سرب (Pb) و روی (Zn) با استفاده از دستگاه جذب اتمی مدل واریان (Varian-220AA) قرائت شد.

در این رابطه CF فاکتور آلودگی، C_0 غلظت فلز مورد بررسی و C_n غلظت فلز مورد بررسی در ماده مرجع می‌باشد. مجموع فاکتور آلودگی عناصر مورد مطالعه، درجه آلودگی زیست‌محیطی را بیان می‌کند (Hakanson, 1980). رده بندی خاک بر مبنای میزان آلودگی و درجه آلودگی در جدول ۳ ارائه شده است.

جدول ۳- رده بندی آلودگی بر اساس فاکتور آلودگی و درجه آلودگی (Hakanson, 1980).

وضعیت آلودگی	فاکتور آلودگی	درجه آلودگی
کم	$CF < 1$	$C_d < 8$
متوسط	$1 \leq CF < 3$	$8 \leq C_d < 16$
قابل توجه	$3 \leq CF < 6$	$16 \leq C_d < 32$
بسیار بالا	$CF \geq 6$	$C_d \geq 32$

د- شاخص بار آلودگی (PLI)

برای ارزیابی اثرات آلودگی کل ناشی از عناصر مختلف، شاخص بار آلودگی توسط رابطه (۴) محاسبه می‌گردد (Anglo, 1996):

$$PLI = \sqrt[n]{CF_1 \times CF_2 \times CF_3 \times \dots \times CF_n} \quad (4)$$

در این رابطه PLI شاخص بار آلودگی و CF فاکتور آلودگی عناصر مختلف است. اگر مقدار PLI کمتر از یک باشد غلظت طبیعی و غیرآلوده را نشان می‌دهد و اگر این شاخص بزرگتر از یک باشد نشان دهنده آلودگی فلزی است (Tomlinson et al., 1980).

ه- شاخص خطر بالقوه زیست محیطی (RI)

این شاخص برای بیان کمی خطرات بالقوه زیست‌محیطی آلاینده‌های مختلف برای اولین بار توسط Hakanson (1980) معرفی شد که شدت آسیب‌های زیست‌محیطی ترکیبی از آلاینده‌های فلزی مختلف بر روی یک محیط را نشان می‌دهد. این شاخص توسط رابطه (۵) محاسبه می‌شود:

$$RI = \sum_{i=1}^n E_i = \sum_{i=1}^n T_i \times CF \quad (5)$$

در این رابطه RI شاخص خطر بالقوه زیست‌محیطی برای نمونه مورد بررسی، E_i خطر بالقوه زیست‌محیطی برای آلاینده i و T_i عامل پاسخ سمیت برای آلاینده‌های مختلف است. CF نیز فاکتور آلودگی عناصر مورد بررسی است. برای هر عنصر یک پاسخ سمیت وجود دارد که این مقدار برای As, Cd, Cu, Ni, Pb و Zn به ترتیب ۱۰، ۳۰، ۵، ۵، ۵

$$I_{geo} = \log \frac{C_n}{1/5 \times B_n} \quad (2)$$

جدول ۱- رده بندی فاکتور غنی شدگی (Chen et al., 2007)

فاکتور غنی شدگی	شدت غنی شدگی
$EF < 1$	بدون غنی شدگی
$EF < 3$	غنی شدگی اندک
$EF = 3-5$	غنی شدگی متوسط
$EF = 5-10$	غنی شدگی قابل توجه
$EF = 10-25$	غنی شدگی شدید
$EF = 25-50$	غنی شدگی خیلی شدید
$EF > 50$	غنی شدگی بی نهایت بالا

در این رابطه I_{geo} شاخص زمین انباشت مولر، C_n غلظت عنصر سنگین در خاک و B_n غلظت زمینه مورد نظر (میانگین شیل) می‌باشد. ضریب ۱/۵ به منظور تصحیح اثرات زمین‌شناختی در محیط و تغییرات جزئی که در اثر فعالیتهای انسانی ممکن است به وجود آید استفاده می‌شود. مولر (۱۹۶۹) خاک‌ها را از نظر درجه آلودگی به هفت گروه تقسیم بندی نموده است (جدول ۲).

جدول ۲- رده بندی شاخص زمین انباشت (Muller, 1969)

شاخص زمین انباشت	شدت آلودگی
$I_{geo} \leq 0$	غیر آلوده
$0 < I_{geo} < 1$	غیر آلوده تا کمی آلوده
$1 < I_{geo} < 2$	کمی آلوده
$2 < I_{geo} < 3$	کمی آلوده تا خیلی آلوده
$3 < I_{geo} < 4$	خیلی آلوده
$4 < I_{geo} < 5$	خیلی آلوده تا شدیداً آلوده
$I_{geo} > 5$	شدیداً آلوده

ج- فاکتور آلودگی (CF) و درجه آلودگی (C_d)

فاکتور آلودگی از نسبت غلظت عنصر مورد بررسی به غلظت همان عنصر در ماده مرجع (میانگین شیل) محاسبه می‌شود (Hakanson, 1980). این شاخص با استفاده از رابطه (۳) بدست می‌آید:

$$CF = \frac{C_0}{C_n} \quad (3)$$

و ۹/۵۴، برای Cd برابر ۱/۸۲ و ۰/۷۹، برای Cu برابر ۵۴/۱۱ و ۱۸/۳۵، برای Ni برابر ۲۴/۴۷ و ۹/۸، برای Pb برابر ۳۰/۴۸ و ۱۹/۶۱، برای Zn برابر ۴/۹۲ و ۱/۴۷ و برای Fe برابر ۲۵۰۴۵ و ۱۷۰۲۴ است. ترتیب میانگین مقادیر غلظت عناصر سنگین به لحاظ مقدار $Fe > Cd > Zn > Ni > As > Pb > Cu$ است. هرچه درصد ضریب تغییرات (CV%) بیشتر باشد نوسان و پراکندگی مقدار عناصر سنگین در خاک و احتمال دخالت فعالیت‌های انسانی قوی‌تر است. برای طبقه بندی CV% می‌توان اینطور بیان کرد که $CV\% > 10$ نشان دهنده تغییر ضعیف، $30 < CV\% < 10$ نشان دهنده تغییر متوسط و $CV\% < 30$ نشان دهنده تغییر قوی است (Chen et al., 2021). در بین عناصر مورد بررسی Ni، Cu، As، Zn تغییرات قوی نشان دادند در حالی که ضرایب تغییرات سایر عناصر متوسط بود. بیشترین ضریب تغییرات مربوط به عنصر Zn و کمترین آن مربوط به عنصر Fe است. ضریب چولگی عناصر هر چه به عدد صفر نزدیک شود توزیع آن عنصر به توزیع نرمال نزدیک است همچنین قدرمطلق ضریب کشیدگی اگر بین مقادیر ۰-۰/۵ باشد توزیع آن عنصر به توزیع نرمال نزدیک است. با توجه به داده‌های بدست آمده در جدول ۵ و شکل ۲ توزیع عنصر Fe به توزیع نرمال نزدیک‌تر بود. بنابراین این عنصر به عنوان عنصر مرجع در نظر گرفته شد. نتایج نشان داد که میانگین غلظت عناصر As، Cd و Pb از میانگین غلظت آنها در شیل فراتر رفته است (جدول ۵).

و ۱ می‌باشد (Hakanson, 1980). رده‌بندی Hakanson برای توصیف شدت خطرات بالقوه زیست محیطی در جدول ۴ ارائه شده است.

جدول ۴- رده بندی شاخص خطر بالقوه زیست محیطی (Hakanson, 1980)

مقدار RI	شدت خطر بالقوه زیست محیطی
$RI < 150$	کم
$150 \leq RI < 300$	متوسط
$300 \leq RI < 600$	قابل توجه
$RI \geq 600$	بسیار بالا

تجزیه و تحلیل داده ها

نتایج بدست آمده در این بررسی با استفاده از نرم افزار Microsoft Excel مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت. همچنین در این بررسی از نرم افزار Minitab 16.0 برای محاسبه ضریب همبستگی پیرسون بین متغیرها و آنالیز خوشه‌ای برای بررسی ارتباط بین عناصر در نمونه‌های خاک استفاده گردید.

۳- نتایج

وضعیت آماری غلظت عناصر سنگین

وضعیت آماری غلظت عناصر سنگین در نقاط مورد بررسی در جدول ۵ ارائه شده است. بیشترین و کمترین مقدار غلظت برای As برابر ۲۷/۱۴

جدول ۵- آمار توصیفی غلظت عناصر سنگین ($mg\ kg^{-1}$) در نقاط نمونه برداری شده.

As	Cd	Cu	Ni	Pb	Zn	Fe	کمیت
۹/۵۴	۰/۷۹	۱۸/۳۵	۹/۸۰	۱۹/۶۱	۱/۴۷	۱۷۰۲۴/۰۰	حداقل
۲۷/۱۴	۱/۸۲	۵۴/۱۱	۲۴/۴۷	۳۰/۴۸	۴/۹۲	۲۵۰۴۵/۰۰	حداکثر
۱۵/۳۸	۱/۲۵	۲۹/۰۶	۱۴/۹۶	۲۴/۳۸	۲/۵۸	۲۱۰۲۶/۵۷	میانگین
۶/۵۷	۰/۳۳	۱۲/۴۳	۵/۴۷	۳/۵۱	۱/۱۷	۲۶۴۴/۰۹	انحراف معیار
۴۲/۷۴	۲۶/۸۴	۴۲/۷۹	۳۶/۶۰	۱۴/۴۲	۴۵/۵۲	۱۲/۵۷	ضریب تغییرات (%)
۰/۹۹	۰/۳۰	۱/۶۵	۰/۹۱	۰/۴۸	۱/۵۹	۰/۰۱	ضریب چولگی
۰/۱۴	۰/۵۳	۲/۷۶	-۰/۳۱	۰/۷۱	۲/۳۶	-۰/۱۵	ضریب کشیدگی
۱۳/۰۰	۰/۳۰	۴۵/۰۰	۶۸/۰۰	۲۰/۰۰	۹۵/۰۰	۴۷۳۰۰/۰۰	میانگین شیل*
۱/۸۰	۰/۲۰	۵۵/۰۰	۷۵/۰۰	۱۲/۵۰	۷۰/۰۰	۵۶/۳۰	میانگین پوسته زمین**
۱۷/۰۰	۳/۹۰	۶۳/۰۰	۵۰/۰۰	۳۰۰/۰۰	۲۰۰/۰۰	-	حفاظت محیط زیست ایران

* برگرفته از (Turekian and Wedepohl, 1961)، ** برگرفته از (Taylor, 1964)

شاخص خطر بالقوه زیست محیطی) استفاده گردید. آمار توصیفی فاکتور غنی شدگی برای هر عنصر در نمونه‌های خاک مورد مطالعه در جدول ۶ گزارش شده است. با توجه به نتایج بدست آمده عناصر Ni، Zn و Cu در همه نمونه (به جز Cu در نمونه شماره ۱) دارای فاکتور غنی شدگی

ارزیابی کمی شدت آلودگی نمونه‌های خاک

به منظور بررسی وضعیت آلودگی نمونه خاک‌های مورد مطالعه به عناصر سنگین از شاخص‌های ژئوشیمیایی متداول (فاکتور غنی شدگی، فاکتور زمین انباشت، فاکتور آلودگی، درجه آلودگی، شاخص بار آلودگی و

کمتر از ۳ می باشد که براساس رده بندی (Chen et al., 2007) فاقد غنی شدگی هستند. درحالی که ضریب غنی شدگی Pb و Cd در همه نمونه ها و As در تعدادی از نمونه ها بیش از ۳ می باشد که نشان دهنده آلودگی خاک منطقه به این سه عنصر است. عناصری که میزان فاکتور غنی شدگی آنها نزدیک به یک باشد نشان دهنده منبع طبیعی آن عنصر است در حالی که منشأ عناصری با فاکتور غنی شدگی بیش از ۱۰، انسانی در نظر گرفته می شود (Liu et al., 2003). بنابراین در این بررسی فاکتور غنی شدگی می تواند به عنوان ابزار موثری برای تمایز منابع طبیعی از انسانی باشد. روند کلی تغییرات میانگین فاکتور غنی شدگی در نمونه ها به صورت زیر است:

As, Cu, Ni, Pb و Zn دارای میانگین غنی شدگی کمتر از ۳ می باشند که به معنای آلودگی اندک است در حالی که Cd با میانگین غنی شدگی بین ۵-۱۰ به عنوان آلودگی قابل توجه طبقه بندی می شود. Li et al., (2013) گزارش کردند که بخش اعظم As, Cd, Cu, Zn و Pb اضافه شده به خاک تحت تأثیر فعالیت های انسانی است درحالی که Mn و Cr منشأ طبیعی دارند. براساس رده بندی Muller (1969) تمامی عناصر مورد بررسی دارای میانگین ضریب زمین انباشت کمتر از صفر ($I_{geo} < 0$) بودند که نشانگر عدم آلودگی خاک های مورد بررسی نسبت به این عناصر است (جدول ۶).

$$Cd > Pb > As > Cu > Ni > Zn$$

جدول ۶- مقادیر فاکتور غنی شدگی، شاخص زمین انباشتگی و فاکتور آلودگی عناصر سنگین نمونه های خاک اطراف معادن نمک.

Site		As	Cd	Cu	Ni	Pb	Zn
S1	EF	۳/۹۲	۱۶/۸۲	۳/۳۳	۰/۹۹	۴/۲۲	۰/۰۹
	I_{geo}	-۰/۰۲	۰/۶۱	-۰/۱۰	-۰/۶۲	۰/۰۱	-۱/۶۳
	CF	۱/۴۲	۶/۰۷	۱/۲۰	۰/۳۶	۱/۵۲	۰/۰۴
S2	EF	۲/۲۳	۷/۱۸	۰/۹۱	۰/۶۲	۲/۸۲	۰/۰۵
	I_{geo}	-۰/۱۸	-۰/۷۲	-۰/۵۷	-۰/۷۳	-۰/۰۸	-۱/۸۱
	CF	۱/۰۰	۳/۲۰	۰/۴۱	۰/۲۸	۱/۲۶	۰/۰۲
S3	EF	۱/۸۷	۹/۴۸	۱/۴۵	۰/۴۱	۲/۴۲	۰/۰۴
	I_{geo}	-۰/۳۰	-۰/۶۴	-۰/۴۱	-۰/۹۶	-۰/۱۸	-۱/۸۹
	CF	۰/۷۶	۳/۸۳	۰/۵۹	۰/۱۷	۰/۹۸	۱/۰۲
S4	EF	۱/۸۷	۱۰/۳۸	۱/۳۵	۰/۳۶	۲/۵۰	۰/۰۵
	I_{geo}	-۰/۲۸	-۰/۵۸	-۰/۴۲	-۰/۹۹	-۰/۱۵	-۱/۸۲
	CF	۰/۸۰	۴/۴۰	۰/۵۸	۰/۱۶	۱/۰۶	۰/۰۲
S5	EF	۴/۲۸	۵/۴۰	۱/۶۲	۰/۵۲	۲/۶۶	۰/۱۰
	I_{geo}	۰/۱۴	-۰/۸۰	-۰/۲۸	-۰/۷۷	-۰/۰۶	-۱/۴۸
	CF	۲/۰۹	۲/۶۳	۰/۷۹	۰/۲۶	۱/۳۰	۰/۰۵
S6	EF	۲/۸۱	۷/۹۱	۰/۹۹	۰/۳۳	۲/۳۴	۰/۰۳
	I_{geo}	۰/۰۰	-۰/۶۰	-۰/۴۵	-۰/۹۲	-۰/۰۸	-۱/۹۹
	CF	۱/۴۹	۴/۲۰	۰/۵۳	۰/۱۸	۱/۲۴	۰/۰۲
S7	EF	۱/۵۷	۱۰/۳۶	۰/۹۱	۰/۳۰	۲/۴۹	۰/۰۵
	I_{geo}	-۰/۳۱	-۰/۵۴	-۰/۵۵	-۱/۰۲	-۰/۱۱	-۱/۸۲
	CF	۰/۷۳	۴/۸۳	۰/۴۳	۰/۱۴	۱/۱۷	۰/۰۲
Mean	EF	۲/۶۵	۹/۶۵	۱/۵۱	۰/۵۱	۲/۷۸	۰/۰۶
Mean	I_{geo}	-۰/۱۳	-۰/۴۷	-۰/۳۹	-۰/۸۶	-۰/۰۹	-۱/۷۷
Mean	CF	۱/۱۸	۴/۱۷	۰/۶۵	۰/۲۲	۱/۲۲	۰/۰۳

و معنی‌داری ($r=0/87$) در سطح آماری ۵٪ بدست آمد که نشان دهنده منشأ احتمالی مشترک بین این عناصر در منطقه مورد مطالعه است. وجود ضریب همبستگی بالا بین عناصر نشان دهنده منبع انتشار یکسان عناصر می‌باشد (Li et al., 2013) و یا یک عامل مشترک رفتار و تغییرات آنها در خاک را کنترل می‌کند (Amaya et al., 2009).

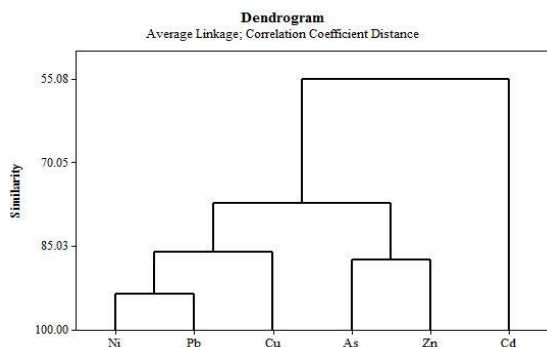
جدول ۸- ضریب همبستگی بین عناصر مورد مطالعه در منطقه مورد بررسی

متغیرها	As	Cd	Cu	Ni	Pb	Zn
As	۱					
Cd	-۰/۲۹	۱				
Cu	-۰/۵۰	۰/۴۹	۱			
Ni	-۰/۵۱	۰/۱۹	۰/۷۳	۱		
Pb	-۰/۲۹	۰/۳۶	۰/۷۰	۰/۸۷*	۱	
Zn	-۰/۴۳	-۰/۲۴	۰/۵۹	-۰/۵۴	-۰/۵۱	۱

* در سطح آماری ۵٪ و ** در سطح آماری ۱٪ معنی دار است.

تحلیل خوشه ای

با کمک ضریب همبستگی می‌توان ارتباط بین عناصر در نمونه‌ها را مشخص نمود اما برای درک بهتر روابط بین عناصر از روش‌هایی می‌توان استفاده کرد که گروه‌های همگن و مشابه را از هم تفکیک نماید. تحلیل خوشه ای یکی از این روش‌ها می‌باشد. در این تحلیل متغیرها به گروه‌های همگن طبقه‌بندی می‌شوند به گونه‌ای که متغیرهای هر گروه دارای بیشترین شباهت باهم و کمترین شباهت با متغیرهای گروه‌های دیگر هستند. متغیرهای واقع در یک خوشه دارای رفتار ژئوشیمیایی یکسان و یا خاستگاه مشابه هستند (Qishlaqi and Moore, 2007). با توجه به نمودار خوشه‌ای بدست آمده می‌توان سه گروه اصلی عناصر را شناسایی کرد (شکل ۳). گروه اول شامل عناصر Ni، Pb و Cu است. در این گروه عناصر Ni و Pb با بیشترین شباهت تشکیل اولین خوشه را داده‌اند و بعد از آن Cu به خوشه اول متصل شده است. در گروه دوم عناصر As و Zn قرار گرفته‌اند و عنصر Cd نیز در گروه سوم قرار می‌گیرد. این نتایج وجود منشأ متفاوت برای عناصر مورد مطالعه در نمونه‌های خاک را نشان می‌دهد. به عبارتی عناصری که در یک گروه قرار می‌گیرند منشأ یکسانی دارند.



شکل ۳- نمودار خوشه ای عناصر مورد مطالعه در نمونه های خاک

باتوجه به محاسبات صورت گرفته و براساس رده بندی Hakanson (1980) میانگین فاکتور آلودگی برای عناصر As، Cd و Pb در محدوده $1 < CF < 3$ قرار داشت که نشان دهنده آلودگی متوسط است. به طور کلی ضریب زمین انباشت و فاکتور آلودگی بیش از ۱ نشان دهنده درجه ای از آلودگی است که احتمالاً منشأ انسانی دارد (Zhang and Liu, 2002). روند تغییرات درجه آلودگی محاسبه شده در خاک‌های مورد مطالعه به ترتیب زیر است (جدول ۷):

$$S4 < (7/12) S5 < (7/32) S7 < (7/66) S6 < (10/61) S1 \\ (6/17) S2 < (6/25) S3 < (7/02)$$

براساس نتایج حاصله، تمامی نمونه‌های خاک (به جز نمونه S1) درجه آلودگی کم را نشان می‌دهد. شاخص بار آلودگی بدست آمده برای نمونه‌های خاک کمتر از عدد یک است که نشان دهنده غلظت طبیعی و غیر آلوده عناصر مورد مطالعه می‌باشد (جدول ۷). از شاخص خطر بالقوه زیست‌محیطی برای ارزیابی خطر زیست‌محیطی عناصر سنگین در خاک‌های مورد مطالعه استفاده گردید. براساس رده‌بندی هاکنسون تعدادی از نمونه‌های خاک (S2، S3، S4 و S5) در رده اول و نمونه‌های S1، S6 و S7 در رده هدموم قرار دارد که به ترتیب دارای خطر زیست محیطی کم و متوسط می‌باشند. فعالیت‌های گسترده در منطقه همچون معدن کاوی اثرات مخربی می‌تواند در منطقه داشته باشد و خطر زیست محیطی حضور این عناصر در خاک را افزایش دهد. بررسی محققین نشان داده است که خطرات زیست‌محیطی ناشی از عناصر Cr، Cd، Mn و Hg در ایران بسیار بالاست (Kumar et al., 2022).

جدول ۷- مقادیر درجه آلودگی، شاخص بار آلودگی و شاخص خطر بالقوه زیست محیطی عناصر سنگین نمونه های خاک.

Site	Cd	PLI	RI
S1	۱۰/۶۱	۰/۷۸	۲۱۱/۷۴
S2	۶/۱۷	۰/۴۶	۱۱۵/۷۷
S3	۶/۲۵	۰/۴۲	۱۳۱/۲۲
S4	۷/۰۲	۰/۴۴	۱۴۹/۰۲
S5	۷/۱۲	۰/۶۵	۱۱۱/۶۰
S6	۷/۶۶	۰/۵۰	۱۵۰/۶۷
S7	۷/۳۲	۰/۴۱	۱۶۰/۹۲

آنالیز همبستگی بین عناصر سنگین مورد مطالعه

به منظور بررسی ارتباط میان عناصر، تغییرپذیری رفتار ژئوشیمیایی و تعیین منشأ احتمالی عناصر در خاک از ضرایب همبستگی استفاده می‌شود (Lu et al., 2010). در مطالعات زیست‌محیطی، ارتباط و همبستگی بین عناصر در تحلیل شرایط کمک قابل توجهی می‌کند. در این بررسی از نرم‌افزار Minitab 16 برای تعیین ضریب همبستگی در دو سطح آماری ۵ و ۱ درصد استفاده گردید و نتایج آن در جدول ۸ آورده شده است. در این بررسی بین عناصر Ni و Pb همبستگی مثبت

۴- نتیجه گیری

نسبت به عناصر مورد بررسی فاقد آلودگی بودند. درجه آلودگی محاسبه شده در تمامی خاک‌ها (به جز نمونه خاک S1) نشان از درجه آلودگی کم داشت. بر مبنای مقادیر شاخص خطر بالقوه زیست محیطی، نمونه‌های مورد مطالعه دارای خطر زیست محیطی کم تا متوسط هستند. به طور کلی نتایج حاصل از این بررسی نشان داد که عناصر Pb، Cd و As در این منطقه از نظر زیست محیطی دارای اهمیت بیشتری هستند. با وجود بررسی‌های صورت گرفته در یک دهه گذشته که حاکی از تطابق غلظت عناصر سنگین موجود در نمونه‌های نمک معادن فعال منطقه گرمسار با استانداردهای ملی دارد ولیکن توصیه می‌شود علاوه بر شاخص‌های اکولوژیک مورد بررسی در این تحقیق، غلظت عناصر سنگین موجود در سنگ نمک این منطقه بصورت ادواری مورد بررسی قرار گیرد.

مقایسه میانگین غلظت عناصر سنگین در نمونه‌های خاک با میانگین غلظت عناصر سنگین در پوسته زمین (Taylor, 1964) نشان می‌دهد که غلظت عناصر سنگین As، Cd، Pb و Fe بیش از مقادیر پوسته‌ای بوده‌اند. همچنین متوسط غلظت عناصر سنگین در نمونه‌های خاک با استاندارد معرفی شده توسط معاونت محیط زیست انسانی سازمان حفاظت محیط زیست کشور مقایسه گردید و نتایج نشان داد که غلظت عناصری همچون As و Cd در نمونه‌های مورد مطالعه بیش از مقادیر ارائه شده برای خاک‌های ایران است. یافته‌های این پژوهش نشان داد که بر اساس مقادیر ضریب غنی شدگی، نمونه‌های مورد مطالعه نسبت به عناصر Cd و Pb در تمامی نمونه‌های خاک و As در برخی از نمونه‌ها غنی شدگی بالا و نسبت به سایر عناصر فاقد غنی شدگی‌اند. غنی شدگی بالا نشان از منشأ انسان زاد (فعالیت معدن کاوی در منطقه) دارد. همچنین بر مبنای ضریب زمین انباشت و رده بندی مولر خاک‌ها

منابع

- Alahabadi, A., Malvandi, H. 2018. Contamination and ecological risk assessment of heavy metals and metalloids in surface sediments of the Tajan River, Iran, Mar. Pollut. Bull., Vol. 133, P. 741-749.
- Amaya, F. U., et al. 2009. Source identification of heavy metals in pastureland by multivariate analysis in NW Spain. J. Hazard. Mater., Vol. 165, P. 1008-1015.
- Angulo, E. 1996. The Tamlinson pollution load index applied to heavy metal mussel-watch data: a useful index to assess coastal pollution. Sci. Total Environ., Vol. 187, P. 49-56.
- Bhuiyan, M. A., et al. 2010. Heavy metal pollution of coal mine-affected agricultural soils in the northern part of Bangladesh, J. Hazard. Mater., Vol. 173, P. 384-92.
- Bourennane, H., et al. 2010. Mapping of anthropogenic trace elements inputs in agricultural topsoil from Northern France using enrichment factors, Geoderma, Vol. 157, P. 165-174.
- Breckenridge, R. P., Crockett, A. B. 1995. Determination of background concentrations of inorganics in soils and sediments at hazardous waste sites. EPA/540/S-96/500, Washington, DC.
- Charzyński, P., et al. 2017. Influence of the soil sealing on the geoaccumulation index of heavy metals and various pollution factors, Environ. Sci. Pollut. Res., Vol. 24, P. 4801-4811. <https://doi.org/10.1007/s11356-016-8209-5>
- Chen, C. W., et al. 2007. Distribution and accumulation of heavy metals in the sediments of Kaohsiung Harbor, Taiwan, Chemosphere, Vol. 66, P. 1431-1440.
- Chen, W., et al. 2021. Distribution and ecological risk assessment of arsenic and some trace elements in soil of different land use types, Tianba Town, China, Environm. Technol. Innov., Vol. 24, 102041.
- Dogra, N., et al. 2020. Pollution assessment and spatial distribution of roadside agricultural soils: a case study from India, Int. J. Environ. Health Res., Vol. 30, P. 146-159.
- Gąsiorek, M., et al. 2017. Comprehensive assessment of heavy metal pollution in topsoil of historical urban park on an example of the Planty Park in Krakow (Poland), Chemosphere, Vol. 179, P. 148-158. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.03.106>
- Hakanson, L. 1980. An ecological risk index for aquatic pollution control. A sedimentological approach. Water Res., Vol. 14, P. 995-1001.
- Islam, Md. F., et al. 2015. Trace Metals Concentrations at the Atmosphere Particulate Matters in the Southeast Asian Mega City (Dhaka, Bangladesh), Open J. Air Pollut., Vol. 4, P. 86-98. <http://dx.doi.org/10.4236/ojap.2015.42009>
- Ji, Z., et al. 2019. Fraction spatial distributions and ecological risk assessment of heavy metals in the sediments of Baiyangdian Lake, Ecotoxicol. Environ. Saf., Vol. 174, P. 417-428.

- Keshavarzi, A., et al. 2021. Ecological risk assessment and source apportionment of heavy metals contamination: an appraisal based on the Tellus soil survey, *Environ. Geochem. Health*, Vol. 43, P. 2121–2142.
- Kowalska, J., et al. 2016. Soil pollution indices conditioned by medieval metallurgical activity a case study from Krakow (Poland), *Environ. Pollut.*, Vol. 218, P. 1023–1036. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2016.08.053>
- Kumar, V., et al. 2018a. Pollution assessment of heavy metals in soils of India and ecological risk assessment: a state-of-the-art, *Chemosphere*, Vol. 216, P. 449–462. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.10.066>
- Kumar, V., et al. 2018b. Temporal distribution, source apportionment, and pollution assessment of metals in the sediments of Beas river, India, *Hum. Ecol. Risk Assess.*, Vol. 24, P. 2161–2181. <https://doi.org/10.1080/10807039.2018.1440529>
- Kumar, V, et al. 2022. A meta-analysis of potential ecological risk evaluation of heavy metals in sediments and soils, *Gondwana Res.*, Vol. 103, P. 487–501.
- Kumar, V., et al. 2020. *Heavy Metals in the Environment* (Vol. 400). Elsevier. eBook ISBN: 9780128216606.
- Landrigan, P. J., et al. 2018. The lancet commission on pollution and health, *Lancet*, Vol. 391, P. 462–512.
- Li, X., et al. 2013. Heavy metal contamination of urban soil in an old industrial city (Shenyang) in Northeast China, *Geoderma*, Vol. 192, P. 50-58.
- Liu, Q. T., et al. 2003. Accumulation of metals, trace elements and semivolatile organic compounds on exterior windows surfaces in Baltimore, *Environ. Pollut.*, Vol. 122, P. 51– 61.
- Lu, X. W., et al. 2010. Multivariate statistical analysis of heavy metals in street dust of Baoji, NW China, *J. Hazard. Mater.*, Vol. 173, P. 744-749.
- Mazurek, R., et al. 2019. Pollution indices as comprehensive tools for evaluation of the accumulation and provenance of potentially toxic elements in soils in Ojców National Park, *J. Geochem. Explor.*, Vol. 201, P. 13–30.
- Moffat, C. F. 2002. Food and Environmental Hygiene Department. Risk Assessment Studies, Report No.10B (p.1-67). Hong Kong.
- Moghtaderi, T., et al. 2020. Ecological risk assessment and source apportionment of heavy metal contamination in urban soils in Shiraz. Southwest Iran, *Arab. J. Geosci.*, Vol. 13. P. 1–12.
- Muller, G. 1969. Index of geoaccumulation mullein sediments of the Rhine river, *Geology*, Vol. 2, P. 108-118.
- Palansooriya, K. N., et al. 2020. Soil amendments for immobilization of potentially toxic elements in contaminated soils: a critical review, *Environ. Int.*, Vol. 134, <https://doi.org/10.1016/j.envint.2019.105046> 105046.
- Qishlaqi, A., Moore, F. 2007. Statistical analysis of accumulation and sources of heavy metals occurrence in agricultural soils of Khoshk river banks, Shiraz, Iran, *J. Agri. Environm. Sci.*, Vol. 2, P. 565-573.
- Reimann, C., et al. 2005. Background and threshold: critical comparison of methods of determination, *Sci. Total Environm.*, Vol. 346, P. 1–16.
- Setia, R., et al. 2020. Impact assessment of metal contamination in surface water of Sutlej River (India) on human health risks, *Environ. Pollut*, Vol. 265, 114907.
- Shirani, M., et al. 2020. Pollution and contamination assessment of heavy metals in the sediments of Jazmurian playa in southeast Iran, *Sci. Rep.* Vol. 10, P. 1–11.
- Somma, R., et al. 2021. The first application of compositional data analysis (CoDA) in a multivariate perspective for detection of pollution source in sea sediments: The Pozzuoli Bay (Italy) case study, *Chemosphere*, Vol. 274, 129955.
- Sposito, G., et al. 1983. Trace metal chemistry in arid zone field soils amended with sewage sludge: I. Fractionation of Ni, Cu, Zn, Cd, and Pb in solid phases, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, Vol. 46, P. 260-264.
- Taylor, S. 1964. Abundance of chemical elements in the continental crust: a new table, *Geochim. Cosmochim. Acta*, Vol. 28, P. 1273-1285.
- Tomlinson, D. L., et al. 1980. Problems in the assessments of heavy metal levels in estuaries and formation of a pollution index, *Helgol Meeresunters.*, Vol. 33, P. 566-575.

- Turekian, K. K., Wedepohl, K. H. 1961. Distribution of the elements in some major units of the earth's crust. *Geol. Soc. Am. Bull.*, Vol. 72, P. 175-192.
- Vatanpour, N., et al. 2020. The high levels of heavy metal accumulation in cultivated rice from the Tajan river basin: Health and ecological risk assessment, *Chemosphere*, Vol. 245, 125639.
- Verma, F., et al. 2021. Assessment of heavy metal contamination and its effect on earthworms in different types of soils, *Int. J. Environ. Sci. Technol.*, <https://doi.org/10.1007/s13762-021-03297>
- Wang, L., et al. 2018. Recycling dredged sediment into fill materials, partition blocks, and paving blocks: Technical and economic assessment. *J. Clean. Prod.*, Vol. 199, P. 69-76.
- Zhang, J., Liu, C. L. 2002. Riverine composition and estuarine geochemistry of particulate metals in China weathering features, anthropogenic impact and chemical fluxes, *Estuar. Coast. Shelf Sci*, Vol. 5, P. 1051-1070.

Assessing the potential ecological risk of heavy metal in the soils around Garmsar salt mines

Somayeh Moharami¹, Majid Mohammady¹

1. Assistant professor, Faculty of Natural Resources, Semnan University, Semnan, Iran

*Email Address: s.moharami@semnan.ac.ir

Abstract

Introduction

In the past decades, industrial activities, application of fertilizer, sewage sludge, landfilling, mining and etc., have caused heavy metals to enter the soil. These processes increase the initial amount of these metals, accumulation or leaching of heavy metals from the soil, which has the potential to contaminate surface and groundwater. Due to the harmful effects of heavy metals on the human and the environment, the assessment of heavy metal pollution is important. Heavy metal pollution assessment is determined using various factors including enrichment factor (EF), geoaccumulation index (I_{geo}), contamination factor (CF), contamination degree (C_d) and pollution load index (PLI). There are 27 salt mines in Garmsar city. Of these, 16 mines are active. Salt extracted from these mines are used as one of the food spices. On the other hand, due to mining activities, the soils of this region may be contaminated with heavy metals. Therefore, this study was conducted to evaluation of heavy metal in the soil around some Garmsar salt mines using pollution indices.

Methodology

The study area is Garmsar Sar Darreh region. This area is part of Garmsar plain, which is located in the south of Alborz mountains. Seven soil samples were collected from the surface 0-20 cm of soils around some of the active salt mines in the area. Soil samples were air-dried and put through a 2 mm sieve. Acid digestion method was used to determine the concentration of total heavy metals in the soils. For each sample, 2 gr of soil was placed in a centrifuge tube and then were extracted using 4 M HNO_3 for 12h. Using a Whatman 42 paper the supernatant was filtered and the Atomic absorption Spectrometry (AAS)(Varian, Spectra 220) measured the concentration of Arsenic (As), Cadmium (Cd), Copper (Cu), Iron (Fe), Lead (Pb), Nickel (Ni) and Zinc (Zn). Person's correlation coefficient analysis, cluster analysis, pollution indices and potential ecological risk were used to evaluate the source and degree of soil pollution.

Conclusion

The results show that based on the values of EF, the studied soil samples with respect to Cd and Pb in all soils and As in some soil samples were in the range of highly enriched while, Cu, Ni and Zn is classified in range of unenriched. High enrichment indicates anthropogenic origin (mining activity in the area). Also based of I_{geo} and Muller classification, soil samples with respect to heavy metals were in the range of non-polluted ($I_{geo} < 0$). The calculated degree of contamination in all soils (except soil sample S1) showed low degree of contamination. Based on the values of RI, the studied samples have low to medium environmental risk. In general, the result of this study showed that As, Cd and Pb are more important, environmentally. Despite the studies conducted in the last decade, which show that the concentration of heavy metals in the salt samples of active mines in Garmsar region are in range of national standards but it is recommended in addition to the ecological indicators, the heavy metal concentration are periodically examine in the salt rock of this area.

Keywords

Contamination; Heavy metals; Pollution indices; Potential ecological risk.