# ارزیابی آلودگی خاک منطقه ونارچ (جنوب قم) به فلزات سنگین

وحید رسولی*[۱]، سروش مدبری[۲] و مسعود علیپور اصل[۳]

۱- کارشناس ارشد زمین‌شناسی اقتصادی
۲- دکتری زمین‌شناسی اقتصادی عضو هیئت علمی دانشگاه تهران
۳- دکتری زمین‌شناسی اقتصادی، سازمان زمین‌شناسی کشور

*Rasooli4703@gmail.com

**دریافت: ۹۲/۴/۲۲ پذیرش: ۹۲/۱۱/۳۰**

**چکیده**

به منظور بررسی تاثیر زیست‌محیطی بهره‌برداری منگنز، معدن ونارچ (بزرگ‌ترین معدن منگنز خاورمیانه) واقع در ۲۷ کیلومتری جنوب شهرستان قم مورد مطالعه قرار گرفت. با توجه به گسترش زمین‌های زراعی در مجاورت معدن و احتمال آلودگی خاک منطقه، ۹ نمونه از خاک سطحی در حد فاصل روستا تا معدن ونارچ، به صورت تصادفی برداشت شد. بر اساس نتایج، خاک منطقه با آهک کل (۹/۶۴-۲۵/۲۱) درصد و pH (۷/۴۶-۸/۳۳) در رده خاک‌های آهکی و قلیایی قرار می‌گیرد. بر اساس فاکتور غنی‌شدگی (۵/۲۷-۰/۳۱=EF) عوامل انسانی در توزیع و غنی‌شدگی فلزات سنگین نقشی نداشته‌اند. طبق ضریب آلودگی، خاک منطقه نسبت به As آلودگی قابل‌توجه نشان می‌دهد ($C_f^i$=۳/۲۰). غنی‌شدگی عناصر As, Co, Cu, Fe, Mn, Zn در نمونه‌های خاک با غنی‌شدگی این عناصر در نمونه‌های سنگی و کانسنگ منگنز در ارتباط است. بررسی پارامترهای تعیین شدت آلودگی و نقشه‌های پراکنش نشان می‌دهد که توزیع غلظت فلزات سنگین اساسا تحت تاثیر لیتولوژی منطقه است، به طوری که در خاک حوالی معدن به دلیل قرارگیری بر روی سازندهای رسوبی آتشفشانی میزبان کانی‌زایی، نسبت به As, Zn Mn, کمی آلودگی مشاهده می‌شود، ولی خاک حوالی روستا غیر آلوده می‌باشد.

**واژه‌های کلیدی:** معدن ونارچ، ضریب غنی‌شدگی، فلزات سنگین، سازندهای رسوبی

**مقدمه**

منگنز دهمین عنصر فراوان پوسته زمین و از نظر ژئوشیمیایی عنصری شدیدا سنگ‌دوست [۱] با مقداری خصوصیات گوگرد دوست[۲] است [۱۲]. اغلب ترکیبات منگنز در خاک بی‌شکل[۳] هستند. اکسیدهای منگنز با بار منفی، مسئول همراهی فلزات سنگینی چون Mo, Co, Ni, Cu, Zn, Pb, Ba با کنکرسیون‌های منگنز در خاک هستند. میزان سطح مفید ترکیبات منگنز $m^2/gr$ (۳۲-۳۰۰) و مقدار آن در خاک به طور میانگین ppm ۴۴۰ محاسبه شده است [۶]. ترکیبات منگنز در کنترل پایداری فلزات سنگین و عناصر کمیاب در خاک‌ها و رسوبات نقش مهمی ایفا می‌کنند، مثلا: بیرنسیت[۴] مستقیما Se(IV) را به Se(VI) و Cr(III) را به Cr(VI) محلول و As(III) را به As(V) اکسید می‌کند [۹]. در صورت وجود غلظت‌های سمی منگنز در محیط و انتقال آن از خاک به زنجیره غذایی، احتمال وقوع بیماری‌هایی نظیر پارکینسون منگنز[۵]، سیروز کبدی، نقص در سیستم عصبی و... وجود دارد [۱۶]. تنها مطالعه زیست‌محیطی در ناحیه، توسط مشهدی بوجار و همکاران (۲۰۰۸ و۲۰۱۰) صورت گرفته است. آن‌ها با هدف بررسی رفتار بیوژئوشیمی منگنز، گیاهان رشد کرده بر روی باطله‌های معدنی در معدن منگنز ونارچ را مورد آزمایش قرار دادند و دریافتند منگنز در گیاهان بررسی شده مقادیر سمی را نشان می‌دهد ولی آثار مخرب در گیاهان مشاهده نشد، که به دلیل افزایش فعالیت آنزیم‌های ضد اکسایشگر[۶] است. روستای ونارچ قم با جمعیتی حدود ۹۰۰ نفر در فاصله ۱/۵ کیلومتری شمال معدن منگنز ونارچ (بزرگ‌ترین ذخیره منگنز خاورمیانه) قرار دارد. معدن‌کاری در این ناحیه از سال ۱۳۳۱ آغاز و به صورت روباز و زیرزمینی می‌باشد. با توجه به گسترش

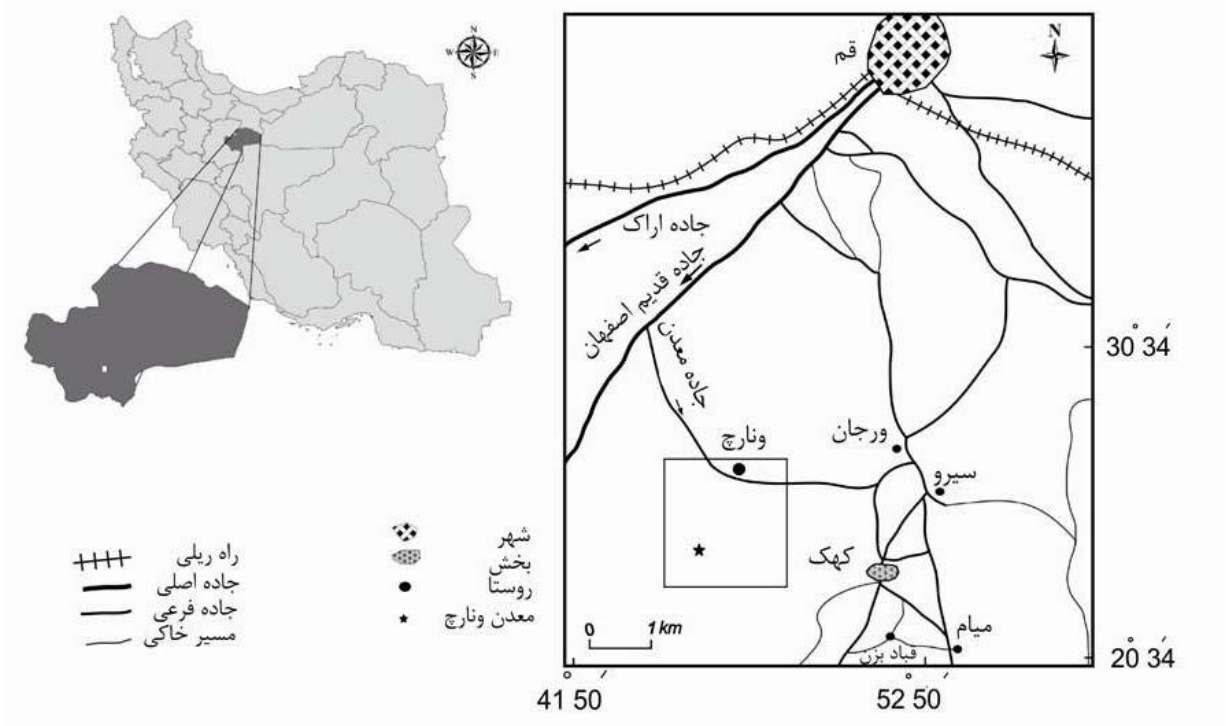
[1] Lithophile
[2] chalcophile
[3] Amorphous
[4] Birnesite
[5] Manganism
[6] Antioxidative enzymes

زمین‌های زراعی و باغی روستای ونارچ در مجاورت معدن، موقعیت آن در جهت بادهای غالب از سمت ناحیه معدنی و غنی‌شدگی فلزات سنگینی چون Mo, Cd, Se, As, Mn, Co, Cu, Pb, Zn در نمونه‌های کانسنگی و سنگی سری آتشفشانی، رسوبی ائوسن، به منظور بررسی غلظت و تعیین میزان آلودگی احتمالی فلزات سنگین در منطقه، نمونه‌برداری اتفاقی خاک در منطقه ونارچ انجام پذیرفت.

**منطقه مورد مطالعه**

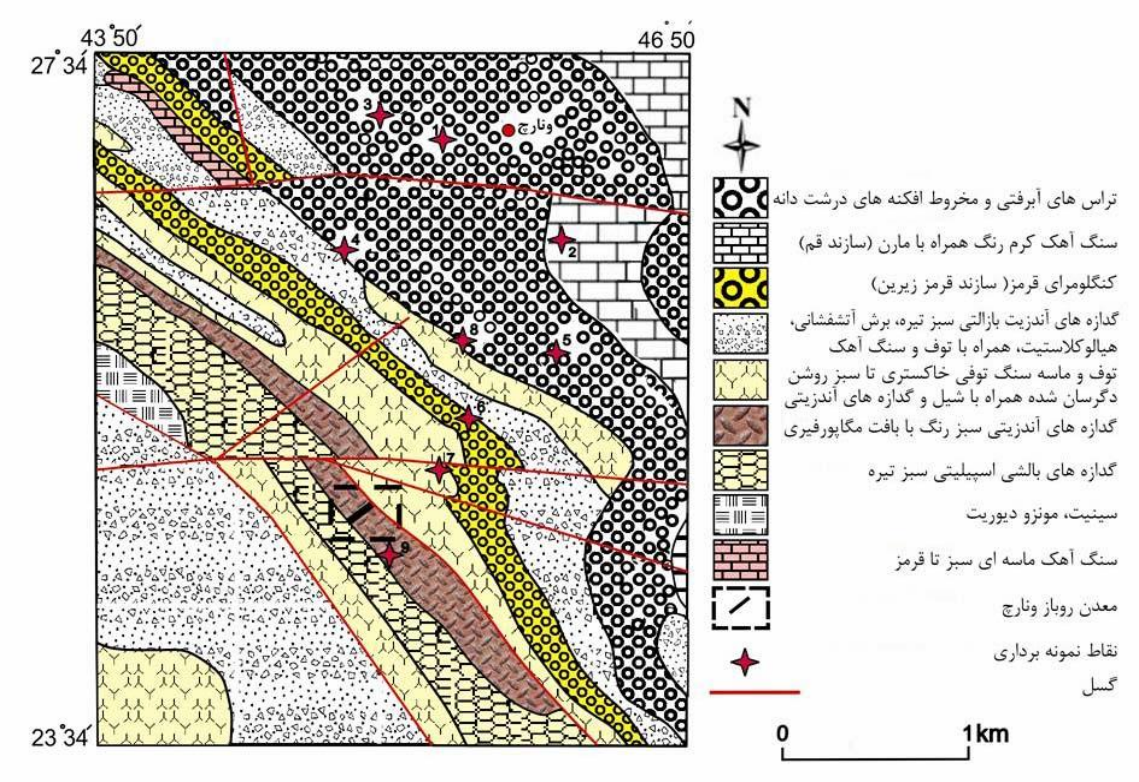
معدن منگنز ونارچ (بزرگ‌ترین معدن منگنز خاورمیانه) با ذخیره ۸/۵ میلیون تنی، در ۲۷ کیلومتری جنوب‌غرب شهرستان قم قرار دارد (شکل۱). کانسار مذکور در موقعیت عرض ۳۴/۲۰ تا ۳۸ /۳۴ و طول ۵۰/۳۵ تا ۵۰/۵۵ در زون ایران مرکزی قرار دارد. کانی‌زایی منگنز به طول ۱۲ کیلومتر با کانه‌های غالب سیلیکاتی و اکسیدی نظیر: براونیت، پسیلوملان، بیکسبایت، پیرولوزیت و ... به صورت همشیب در تشکیلات رسوبی آتشفشانی ائوسن فوقانی قم رخ داده است (شکل۲). شیوه استخراج منگنز کند و آکند[1] و تیپ کانی‌زایی رسوبی آتشفشانی است.

روستای ونارچ در دشت و بر روی رسوبات آبرفتی مربوط به ارتفاعاتی قرار دارد که افق کانه‌دار در آن واقع شده است. محدوده معدنی متشکل از تپه ماهوری‌هایی است که توسط جریان‌های سیلابی به وجود آمده‌اند. ارتفاعات در جنوب ناحیه و دشت در شمال آن قرار دارد. در محل‌هایی که سنگ‌های ریز دانه شیل یا مارن برونزد دارد مورفولوژی پست و در جایی که آهک، توف‌های سخت، آندزیت و بازالت‌ها برون‌زد دارد ارتفاعات به وجود آمده است. آبراهه‌ها و چین‌خوردگی لایه‌های رسوبی نیز نقش بسزایی در کنترل مورفولوژی دارند. طاقدیس‌ها باعث مرتفع شدن و ناودیس‌ها به همراه مناطق گسله و خورد شده باعث پست شدن ناحیه شده‌اند. منطقه مورد مطالعه فاقد جریان‌های آب دائمی است و در کل آب و هوای گرم و خشک دارد. کشاورزی در حوالی روستا بیش‌تر به صورت باغداری است. میوه‌هایی نظیر انجیر، انار، انگور، آلو، گردو هم‌چنین گندم و جو به صورت دیم، محصولات اصلی کشاورزی منطقه هستند [۲].




**شکل ۱. راه‌های دسترسی به منطقه مورد مطالعه**

[1] Cut and filled




**شکل ۲. نقشه زمین‌شناسی منطقه، نقاط نمونه‌برداری بر روی نقشه مشخص شده‌اند.**

## مواد و روش‌ها

نمونه‌برداری از عمق ۳۰-۰ سانتی‌متری خاک سطحی برای بررسی آلودگی خاک و اثر آن روی زنجیره غذایی صورت می‌گیرد [۱۱]. در نمونه‌برداری اتفاقی روش‌های یکسانی برای همه نقاط اعمال می‌شود و در مناطقی به کار می‌رود که اطلاعات کافی در دسترس نباشد [۷]. با توجه به وسعت کم منطقه مورد مطالعه ۹ نمونه خاک به صورت تصادفی طبق دستورالعمل‌های US EPA[1](2008) برداشت شد. در هر ایستگاه با استفاده از بیلچه ۱ کیلوگرم نمونه خاک مرکب (مخلوط) در فضای ۱×۱ متر از عمق ۳۰-۰ سانتی‌متری جمع‌آوری شد. نمونه‌ها در هوای آزاد خشک شدند و پس از حذف مواد زائد، خردایش و عبور از الک ۲ میلی‌متر، جهت آنالیز به آزمایشگاه Labwest استرالیا ارسال شدند. عناصر اصلی به وسیله ICP-OES (Varian735) و عناصر فرعی به وسیله دستگاه perkin elemer elan900) ICP-MS) آنالیز شدند. برای اندازه‌گیری pH در نمونه‌ها از نسبت ۱ به ۲/۵ برای ترکیب خاک به آب استفاده شد. پس از مخلوط کردن و به تعادل رسیدن پس از ۱۶ ساعت، pH آب موجود در مخلوط خاک و آب اندازه‌گیری می‌شود [۳]. برای محاسبه درصد آهک کل از روش وزنی استفاد شد. آهک کل در این روش بر اساس اندازه‌گیری $CO_2$ حاصل از واکنش ۰/۲۵ گرم کربنات کلسیم خالص با HCl و میزان $CO_2$ حاصل از واکنش ۰/۵ گرم خاک با افزودن HCl محاسبه می‌شود. جهت اندازه‌گیری مواد آلی به ۵ گرم نمونه خاک در طی دو مرحله ۱۰cc آب اکسیژنه رقیق افزوده شد. اختلاف وزن خاک قبل و پس از افزودن آب اکسیژنه درصد مواد آلی را مشخص کرد. آماده‌سازی خاک، اندازه‌گیری مواد آلی، pH و آهک کل خاک در آزمایشگاه رسوب‌شناسی دانشگاه تهران انجام شد. جهت نمایش نحوه پراکنش فلزات سنگین در خاک از نرم‌افزار Arc GIS9.3 استفاده شد. بدین ترتیب که با استفاده از ابزار درون‌یابی معکوس فاصله[2]، برای هر عنصر نقشه پراکنش در خاک تهیه و برای بررسی شدت آلودگی خاک، از فاکتور غنی‌شدگی[3]، شاخص زمین‌انباشت[4]، ضریب آلودگی[5] و درجه آلودگی[6] استفاده شد.

[1] Environmental Protection Agency

[2] Interpolation (IDW)
[3] Enrichment Factor
[4] Geo-accumulation Index
[5] Contamination coefficient
[6] degree of Contaminatio

فاکتور غنی‌شدگی برای بیان شدت آلودگی و برای تشخیص منشا طبیعی یا انسانی آلودگی خاک به کار می‌رود.

برای محاسبه فاکتور غنی شدگی از رابطه ( Ergin et al 1991) استفاده می‌شود:

$EF= (Me/Al)_{sample} / (Me/Al)_{background}$

EF فاکتور غنی‌شدگی، $(Me/Al)_{sample}$ نسبت غلظت فلز به غلظت Al در نمونه خاک و $(Me/Al)_{background}$ نسبت غلظت فلز به غلظت Al در زمینه را نشان می‌دهد. در این مطالعه مقادیر میانگین جهانی خاک برگرفته از kabata-pendis et al (2007) and Sparks (2003) به عنوان زمینه مورد استفاده قرار گرفت. بر اساس فاکتور غنی‌شدگی می‌توان خاک‌ها را به پنج گروه تقسیم نمود [۱۴]:

EF<۲(غنی‌شدگی ضعیف نسبت به فلز سنگین)

۲<EF<۵ (غنی‌شدگی متوسط نسبت به فلز سنگین)

۵<EF<۲۰ (غنی‌شدگی جدی نسبت به فلز سنگین)

۲۰<EF<۴۰ (غنی‌شدگی بالا نسبت به فلز سنگین)

EF >۲ (غنی‌شدگی خیلی بالا نسبت به فلز سنگین)

برای بیان شدت آلودگی خاک و تفکیک خاک‌های آلوده از غیر آلوده از شاخص زمین انباشت (شاخص مولر) استفاده می‌شود [۱۰]:

$( I_{geo} = \log_2 C_n/1.5 * B_n)$

که درآن $C_n$ و $B_n$ به ترتیب غلظت فلز در نمونه و غلظت در زمینه است.

براساس این شاخص خاک‌ها به هفت رده تقسیم می‌شوند: خاک‌های غیر آلوده ($0>I_{geo}$)، خاک‌های غیر آلوده تا کمی آلوده ($۰<I_{geo}<۱$)، خاک‌های کمی آلوده ($۱<I_{geo}o<۲$)، خاک‌های کمی آلوده تا خیلی‌آلوده ($۲<I_{geo}<۳$)، خاک‌های خیلی آلوده ($۳<I_{geo}<۴$)، خاک‌های خیلی آلوده تا شدیدا آلوده ($۴<I_{geo}<۵$)، خاک‌های شدیدا آلوده ($I_{geo}>۵$). در رابطه مولر که در واقع برای بیان شدت آلودگی رسوبات رودخانه‌ای بکار رفته است، از ترکیب رسوب فسیل‌دار رسی یا شیل استاندارد به عنوان زمینه استفاده شده است، ولی با توجه به نوع نمونه‌های مورد مطالعه (خاک)، میانگین جهانی خاک در رابطه فوق به عنوان زمینه مورد استفاده قرار گرفت. جهت برآورد آلودگی خاک نیز می‌توان از دو پارامتر، ضریب آلودگی که شاخصی برای بیان آلودگی یک عنصر و درجه آلودگی که شاخصی برای آلودگی کل خاک است استفاده نمود [۴].

رابطه محاسبه ضریب آلودگی از قرار زیر است:

$C_f^i= C^i_{0-1}/C^i_n$

در این رابطه، $C_f^i$ ضریب آلودگی، $C^i_{0-1}$ میانگین غلظت عناصر در حداقل پنج نمونه و $C^i_n$ مقدار زمینه است. در این مطالعه مقادیر میانگین جهانی خاک برگرفته از kabata-pendis et al (2007) and Sparks (2003) به عنوان زمینه مورد استفاده قرار گرفت و میانگین غلظت عناصر در ۹ نمونه محاسبه شده است. ضریب آلودگی به چهار رده تقسیم می‌شود [۴]: ضریب آلودگی پایین ($C_f^i$ <۱)- ضریب آلودگی متوسط (۱≤ $C_f^i$ <۳)- ضریب آلودگی قابل توجه (۳≤ $C_f^i$ <۶)- ضریب آلودگی خیلی بالا (۶≤ $C_f^i$). مجموع ضرایب آلودگی همه عناصر بررسی شده، درجه آلودگی محیط را نشان می‌دهد ($C_{deg}$) و بر اساس رده‌بندی Hakanson (1980) به چهار رده تقسیم می‌شود: درجه آلودگی کم ($C_{deg}$<۸)- درجه آلودگی متوسط (۸≤$C_{deg}$<۱۶)- درجه آلودگی قابل‌توجه (۱۶≤$C_{deg}$<۳۲)- درجه آلودگی خیلی بالا (۳۲≤$C_{deg}$).

در نهایت جهت تحلیل آماری داده‌ها نیز با استفاده از نرم افزار SPSS محاسبه ضرایب همبستگی[7] ، آنالیز فاکتوری[8] و ترسیم نمودار درختی انجام شد.

## نتایج و بحث

نتایج حاصل از اندازه‌گیری پارامترهای مختلف در نمونه‌های خاک در جدول ۱ آورده شده است. خاک‌ها بر اساس میزان آهک ($CaCO_3$) کل به رده‌های زیر تقسیم می‌شوند [۱]:

| خاک‌های خیلی آهکی | خاک‌های آهکی | خاک‌های کمی آهکی | خاک‌های معمولی |
|---|---|---|---|
| ٪۳۰ | ٪۳۰-٪ ۱۰ | ٪۱۰-٪۳ | ٪۳ |

بر اساس مقادیر کل آهک اندازه‌گیری شده، تمام نمونه‌های خاک منطقه بجز نمونه ۶، جز خاک‌های آهکی هستند. همانطورکه در نقشه‌های تهیه شده (شکل ۳) مشاهده می‌شود، غلظت عناصری نظیر Mn, Pb, Zn, As در نمونه‌های جمع‌آوری شده در حوالی معدن و توالی ائوسن فراوان‌تر است.

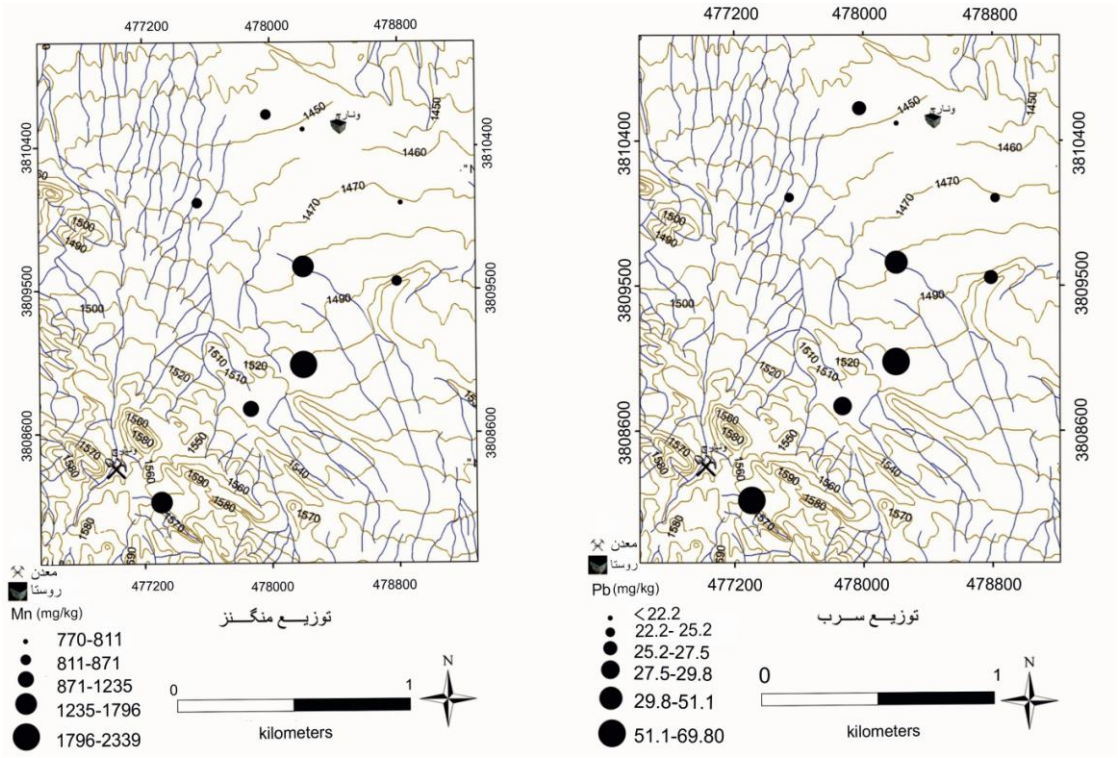
[7] Correlation Coefficient
[8] Factor analysis

**جدول ۱. پارامترهای اندازه‌گیری شده در نمونه‌های خاک (غلظت عناصر بر حسب (mg/kg) (OM = مواد آلی)**

| شماره نمونه | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | A | B | C |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| pH | 7.85 | 7.86 | 7.95 | 7.46 | 8.33 | 7.91 | 8.08 | 7.51 | 8.32 | | | |
| %CaCO3 | 25.21 | 21.13 | 23.57 | 13.29 | 16.17 | 9.64 | 13.45 | 17.4 | 13.01 | | | |
| %OM | 6.38 | 3.99 | 3.39 | 3.79 | 3.59 | 4.99 | 1.99 | 4.59 | 2.59 | | | |
| Fe | 33027 | 35559 | 34165 | 37243 | 36470 | 52546 | 53106 | 39718 | 56074 | 32000 | | |
| Mn | 770 | 811 | 871 | 828 | 849 | 2339 | 1554 | 1235 | 1796 | 437 | | |
| Cu | 40.30 | 39.10 | 37.70 | 36.80 | 36.20 | 67.80 | 68.10 | 43.60 | 86.40 | 26.00 | 750.00 | 60.00-1500 |
| Pb | 22.20 | 24.50 | 26.10 | 25.20 | 27.50 | 60.90 | 51.10 | 29.80 | 69.80 | 29.00 | 150.00 | 20.00-300.00 |
| Zn | 112.00 | 121.60 | 123.40 | 114.30 | 121.80 | 199.70 | 204.90 | 223.30 | 2340 | 60.00 | 140.00 | 100 -300 |
| Ni | 56.00 | 63.00 | 48.00 | 52.00 | 49.00 | 43.00 | 50.00 | 41.00 | 38.00 | 34.00 | 210.00 | 20.00-60.00 |
| Co | 14.50 | 14.70 | 14.20 | 15.50 | 14.10 | 20.20 | 20.00 | 17.60 | 23.40 | 12.00 | | 20.00-50.0 0 |
| Cr | 59.00 | 66.00 | 58.00 | 65.00 | 62.00 | 60.00 | 61.00 | 65.00 | 53.00 | 84.00 | 1500.0 | 50.00-200.0 |
| Cd | 0.37 | 0.35 | 0.30 | 0.20 | 0.28 | 0.39 | 0.43 | 0.25 | 0.36 | 0.60 | 20.00 | 1.00_5.00 |
| Se | 0.64 | 0.41 | 0.38 | 0.34 | 0.36 | 0.38 | 0.20 | 0.21 | 0.25 | 0.33 | | |
| As | 12.80 | 14.10 | 12.60 | 14.20 | 12.40 | 26.20 | 16.00 | 23.40 | 20.50 | 5.00 | | 15.00-20.00 |
| Hg | 0.27 | 0.14 | 0.12 | 0.10 | 0.12 | 0.10 | 0.09 | 0.09 | 0.08 | 0.10 | 8.00 | 0.50-5.00 |
| Mo | 1.30 | 1.60 | 1.20 | 2.00 | 1.10 | 2.70 | 1.20 | 0.80 | 1.30 | 1.80 | | 10.00 -4.00 |
| P | 1101 | 1167 | 1039 | 693 | 1151 | 1430 | 1206 | 1154 | 920 | 430 | | |

A: میانگین جهانی خاک از kabata-pendis et al (2007) و Sparks (2003)

B: استاندارد USA از kabata-pendis et al (2007) - C: مقادیر مجاز کشاورزی از kabata-pendis et al (2007)




**شکل ۳. نمایش توزیع نقطه‌ای و غلظت در خاک منطقه Zn, Mn, Pb As,**

بر اساس جدول ۲ که مقادیر فاکتور غنی‌شدگی در نمونه‌های خاک را نشان می‌دهد، As در مقایسه با سایر عناصر غنی‌شدگی بیش‌تری نشان می‌دهد. As در نمونه‌های ۶ و ۸ غنی‌شدگی جدی (۱۸/ ۵ =EF و ۵/۲۵ =EF) و در سایر نمونه‌ها غنی‌شدگی متوسط را نشان می‌دهد. Mn جز نمونه ۶ در تمام نمونه‌ها غنی‌شدگی متوسط (EF=۳/۹۲-۲/۱۰) را نشان می‌دهد ولی مقدار غنی‌شدگی آن در حوالی معدن و تشکیلات رسوبی آتشفشانی (۶-۷-۸-۹) نسبت به اطراف روستا (۱-۲-۳-۴-۵) بیش‌تر است. نمونه ۶ نسبت به Mn و As دارای غنی‌شدگی جدی است. Zn در تمام نمونه‌ها دارای غنی‌شدگی متوسط است (EF=۲/۰۹-۴/۱۳) و مقدار غنی‌شدگی آن مانند Pb در نمونه‌های (۶-۷-۸-۹) بیش‌تر از نمونه‌های اطراف روستا است. Cu در نمونه‌های ۶ تا ۹ غنی‌شدگی متوسط (EF=۲/۴۵-۳/۱۴) و در نمونه‌های ۱ تا ۵ غنی‌شدگی ضعیف (EF<۲) نشان می‌دهد. غنی‌شدگی بیش‌تر As نسبت به سایر عناصر در خاک با ضریب غنی‌شدگی محاسبه شده در نمونه‌های سنگی (۸۸/۲) و کانسنگی منگنز (۳۰۸) منطقه توسط رسولی (۱۳۸۹) همخوانی دارد. طبق جدول ۱، غلظت این عنصر در نمونه‌های خاک حوالی معدن از مقدار مجاز برای کشاورزی بیش‌تر است .

در کل باید گفت عناصر As, Co, Cu, Fe, Mn, Ni, Zn در تمام نمونه‌ها نسبت به میانگین جهانی غنی‌شدگی و عناصر Cr و Cd در تمام نمونه‌ها تهی‌شدگی نشان می‌دهند. ضرایب غنی‌شدگی محاسبه شده توسط رسولی (۱۳۸۹) برای عناصر Fe, Mn, Pb, Zn, Co, Cu در سنگ‌های رسوبی و آذرآواری منطقه نیز به ترتیب (۱/۲۷، ۲/۹۸، ۳/۴، ۷/۰۶، ۴/۶۷، ۲/۲) است.

بر اساس شاخص زمین انباشت که داده‌های آن در جدول۳ مشاهده می‌شود، خاک‌های حوالی روستای ونارچ (نمونه‌های۱تا ۵) نسبت به عناصر As, Zn, Mn در رده غیر آلوده تا کمی آلوده قرار می‌گیرند و خاک‌های حوالی معدن (نمونه‌های ۶ تا ۹) نسبت به همان عناصر در رده کمی آلوده قرار می‌گیرند. خاک‌های محدوده روستا نسبت به عناصر Fe, Pb, Se, Co غیر آلوده و خاک‌های حوالی معدن نسبت به همین عناصر غیرآلوده تا کمی آلوده هستند. خاک‌های کل منطقه نیز نسبت به عناصر Cd, Cr, Mo در رده غیرآلوده قرار می‌گیرد. تفکیک موجود به دلیل قرارگیری نمونه‌های خاک جمع‌آوری شده حوالی روستا بر روی واحدهای مخروط‌افکنه‌ای و سازند قم هم‌چنین قرارگیری نمونه‌های جمع‌آوری شده از حوالی معدن بر روی تشکیلات ائوسن است.

جدول۴ مقادیر $C_f^i$ و $C_{deg}$ برای عناصر را نشان می‌دهد. خاک منطقه تنها نسبت به As آلودگی قابل‌توجهی نشان می‌دهند ($C_f^i$ =۳/۲۷)، سپس فلزات Mn و Zn دارای بیش‌ترین مقادیر ضریب آلودگی هستند ولی به همراه عناصر Co, Ni, Fe, Cu, Pb, Hg, Se در رده آلودگی متوسط قرار می‌گیرند. خاک منطقه نسبت به Cr, Cd, Mo عدم آلودگی نشان می‌دهند. مقدار درجه آلودگی خاک ($C_{deg}$= ۲۱/۳۳) آن را در رده خاک با آلودگی قابل‌توجه قرار می‌دهد.

**جدول۲. فاکتور غنی‌شدگی عناصر در نمونه‌های خاک منطقه**

| عناصر | No.1 | No.2 | No.3 | No.4 | No.5 | No.6 | No.7 | No.8 | No.9 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| As | 3.19 | 3.21 | 3.08 | 3.16 | 2.80 | 5.18 | 3.04 | 5.25 | 3.93 |
| Cd | 0.65 | 0.56 | 0.51 | 0.31 | 0.44 | 0.54 | 0.57 | 0.39 | 0.48 |
| Co | 1.49 | 1.38 | 1.43 | 1.42 | 1.31 | 1.65 | 1.57 | 1.63 | 1.85 |
| Cr | 0.87 | 0.89 | 0.84 | 0.86 | 0.83 | 0.70 | 0.69 | 0.87 | 0.60 |
| Cu | 1.90 | 1.69 | 1.74 | 1.55 | 1.55 | 2.54 | 2.45 | 2.85 | 3.14 |
| Fe | 1.28 | 1.26 | 1.30 | 1.29 | 1.28 | 1.62 | 1.57 | 1.39 | 1.67 |
| Hg | 2.40 | 1.90 | 1.59 | 1.47 | 1.11 | 1.35 | 0.99 | 0.86 | 1.01 |
| Mn | 2.18 | 2.10 | 2.42 | 2.10 | 2.18 | 5.27 | 3.36 | 3.15 | 3.92 |
| Mo | 0.76 | 0.85 | 0.68 | 1.04 | 0.58 | 1.25 | 0.53 | 0.42 | 0.58 |
| Ni | 2.03 | 2.09 | 1.71 | 1.69 | 1.61 | 1.24 | 1.39 | 1.34 | 1.06 |
| Pb | 0.94 | 0.95 | 1.09 | 0.96 | 1.06 | 2.06 | 1.66 | 1.14 | 2.29 |
| Se | 0.98 | 2.23 | 1.31 | 1.30 | 1.06 | 1.14 | 1.05 | 0.53 | 0.66 |
| Zn | 2.30 | 2.28 | 2.48 | 2.09 | 2.26 | 3.25 | 3.21 | 4.13 | 3.70 |

**جدول۳. مقادیر شاخص زمین‌انباشت در نمونه‌های خاک منطقه**

| عناصر | No.1 | No.2 | No.3 | No.4 | No.5 | No.6 | No.7 | No.8 | No.9 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| As | 0.77 | 0.91 | 0.74 | 0.92 | 0.72 | 1.80 | 1.09 | 1.64 | 1.45 |
| Cd | 1.28 | 1.36 | -1.58 | -2.16 | 1.68 | 1.20 | -1.06 | -1.84 | 1.32 |
| Co | 0.31 | 0.29 | 0.34 | -0.21 | 0.35 | 0.16 | 0.15 | -0.03 | 0.37 |
| Cr | 1.09 | 0.93 | 1.11 | -0.95 | 1.02 | 1.07 | -1.04 | -0.95 | 1.24 |
| Cu | 0.04 | 0.00 | 0.04 | -0.08 | 0.10 | 0.79 | 0.80 | 0.16 | 1.14 |
| Fe | 0.53 | 0.43 | 0.49 | -0.36 | 0.39 | 0.13 | 0.145 | -0.27 | 0.22 |
| Hg | 0.84 | 0.09 | 0.32 | -0.58 | 0.32 | -0.58 | -0.73 | -0.73 | 0.90 |
| Mn | 0.23 | 0.30 | 0.41 | 0.33 | 0.37 | 1.83 | 1.24 | 0.91 | 1.45 |
| Mo | 1.05 | 0.75 | 1.169 | -0.43 | 1.29 | 0.00 | -1.16 | -1.75 | 1.05 |
| Ni | 0.13 | 0.30 | 0.08 | 0.02 | 0.05 | 0.24 | -0.02 | -0.31 | 0.42 |
| Pb | 0.97 | 0.82 | -0.73 | -0.78 | 0.66 | 0.48 | 0.23 | -0.54 | 0.68 |
| Se | 0.37 | 0.27 | 0.38 | -0.54 | 0.45 | 0.38 | -1.30 | -1.23 | 0.98 |
| Zn | 0.31 | 0.43 | 0.45 | 0.34 | 0.43 | 1.14 | 1.18 | 1.31 | 1.37 |

**جدول۴. ضرایب و درجه آلودگی در نمونه‌های خاک منطقه**

| عنصر | میانگین عناصر (mg/kg) | مقدار زمینه (mg/kg) | $C_f^i$ | |
|---|---|---|---|---|
| Fe | 42762.20 | 32000 | 1.33 | 21.33 |
| Mn | 1276.80 | 437.00 | 2.92 | |
| Cu | 52.31 | 26.00 | 2.01 | |
| Pb | 38.44 | 29.00 | 1.32 | |
| Zn | 163.20 | 60.00 | 2.72 | |
| Ni | 49.90 | 34.00 | 1.46 | |
| Co | 18.32 | 12.00 | 1.52 | |
| Cr | 64.00 | 84.00 | 0.76 | |
| Cd | 0.34 | 0.60 | 0.57 | |
| Se | 0.35 | 0.33 | 1.07 | |
| As | 16.37 | 5.00 | 3.20 | |
| Hg | 0.15 | 0.10 | 1.53 | |
| Mo | 1.46 | 1.80 | 0.81 | |

**تحلیل آماری داده‌ها**

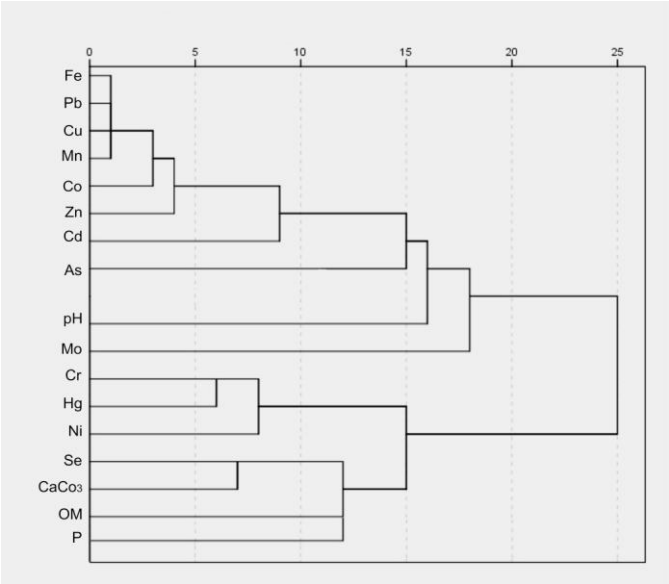
جهت مطالعه آماری دو متغیره با استفاده از نرم‌افزار spss، ضرایب همبستگی به روش اسپیرمن[1] محاسبه و جهت تحلیل چند متغیره نیز از آنالیز فاکتوری و آنالیز خوشه‌ای (روش Pearson Correlation) به منظور تفسیر ارتباط بین فلزات استفاده شد. بر اساس جدول ۶ ضریب همبستگی منگنز با درصد آهک کل (۰/۷۳-) و با مواد آلی (۰/۴۱-) است. همبستگی منفی با آهک کل علاوه بر منگنز در عناصر Pb, Zn, As, Co, Fe, Cu نیز قابل مشاهده است. آهکی بودن خاک‌ها یکی از عوامل کاهش جذب عناصر Trace موجود در خاک است. این همبستگی منفی به دلیل رقابتی است که یون‌های Ca آهک، برای اتصال به مواضع فلزات سنگین در خاک دارند [۱]. بین عناصر Pb, Zn, As, Co, Fe, Cu, Mn با یکدیگر همبستگی مثبت و نسبتا خوب و بین عناصر مذکور با آهک کل، ارتباط منفی مشاهده می‌شود. در آنالیز فاکتوری به روش PCA،

[1] Spearman

مؤلفه‌های اصلی که ضریب ویژه[1] آن‌ها بیش‌تر از ۱ باشد باقی می‌مانند و بقیه مولفه‌ها حذف می‌شوند. عناصر بر اساس همبستگی و ارتباط ژنتیکی در ۵ مولفه اصلی قرار گرفتند. طبق نتایج آنالیز فاکتوری در جدول ۵، عناصر Pb, Zn, As, Co, Fe, Cu, Mn در مولفه اصلی PC1 قرار دارند.

این مولفه ۴۵ درصد کل داده‌ها را شامل می‌شود. غنی‌شدگی عناصر مولفه PC1 در نمونه‌های ۱ تا ۵ بیش‌تر از نمونه‌های۶ تا ۹ است. لذا با توجه به عدم تاثیر عامل انسانی، هم‌چنین غنی‌شدگی این عناصر در نمونه‌های سنگی ائوسن منطقه، می‌توان دلیل حضور عناصر در این مولفه را عامل لیتولوژی دانست. $CaCO_3$ در این مولفه با سایر عناصر رابطه عکس دارد. Se، Cd, Cr, Hg, Ni در PC2 قرار دارند و بر اساس فاکتور غنی‌شدگی آلودگی نشان نمی‌دهند. Se، Hg، Ni برخلاف عناصرPC1 با $CaCO_3$ هم‌بستگی نسبتا خوبی نشان می‌دهند و به نظر می‌رسد حضور آن‌ها در PC2 به دلیل غنی‌شدگی بیش‌تر در نمونه‌های جمع‌آوری شده از رسوبات آبرفتی و آهکی سازند قم و ارتباط منفی با عناصر Pb, Zn, As, Co, Fe, Cu, Mn نیز ناشی از شرایط لیتولوژی است. مواد آلی به همراه P و pH به عنوان پارامترهای مجزا و به دلیل عدم هم‌بستگی قابل‌توجه با عناصر به ترتیب در مولفه‌های PC3 و PC4 قرار گرفتند. قرارگیری P با OM در یک مولفه، ناشی از همراهی این عنصر در ترکیبات آلی است.

ضریب بالای Mo در مولفه PC5 ناشی از رفتار متفاوت آن با سایر عناصر می‌باشد، به طوری که در ضرایب هم‌بستگی ملاحظه می‌شود Mo هیچ هم‌بستگی قابل‌توجهی با هیچ یک از پارامترها نشان نمی‌دهد. در دندوگرام (شکل۴) عناصر و پارامترهای اندازه‌گیری شده در دو شاخه اصلی قرار گرفته‌اند. شاخه اول شامل عناصر Fe, Mn, Pb, Zn, Cu, Co, Cd, As است که به جز Cd همگی در مولفه اصلیPC1 قرار دارند. در این شاخه Cu, Fe, Mn, Pb, دارای بیش‌ترین ضریب تشابه هستند. علت حضور عناصر در این شاخه، ارتباط ژنزی و غنی‌شدگی بیش‌تر این عناصر در نمونه‌های جمع‌آوری شده از تشکیلات ائوسن فوقانی منطقه است. Mo و pH به دلیل عدم هم‌بستگی قابل‌توجه با عناصر فوق در دو زیر شاخه جدا قرار گرفتند. شاخه دوم به دو زیر شاخه تقسیم می‌شود. Ni, Hg, Cr در زیر شاخه اول و OM P, CacO3, Se در زیر شاخه دوم قرار دارند. به دلیل حضور OM (مواد آلی) با بیش‌ترین اختلاف ضریب تشابه در شاخه دوم می‌توان نتیجه گرفت اصولا مواد آلی در کنترل غلظت فلزات نقشی نداشتند. قرارگیری Se, Ni, Hg, Cr در این شاخه نیز متاثر از عامل لیتولوژی است، به طوری که غنی‌شدگی این عناصر در نمونه‌های جمع‌آوری شده از رسوبات آبرفتی و سازند قم بیش‌تر از تشکیلات رسوبی آتشفشانی منطقه می‌باشد.




**شکل ۴. دندوگرام آنالیز خوشه‌ای پارامترهای اندازه‌گیری شده در خاک منطقه**

[1] Eigenvalue (Total)

جدول ۶. ضرایب هم‌بستگی عناصر و پارامترهای اندازه‌گیری شده در نمونه‌های خاک

| | As | Cd | Co | Cr | Cu | Fe | Mn | Mo | Ni | P | Pb | Se | Zn | Hg | CaCo3 | OM | pH |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| As | 1.00 | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Cd | -0.08 | 1.00 | | | | | | | | | | | | | | | |
| Co | 0.39 | 0.58 | 1.00 | | | | | | | | | | | | | | |
| Cr | -0.27 | -0.06 | 0.13 | 1.00 | | | | | | | | | | | | | |
| Cu | 0.54 | 0.68 | 0.83 | -0.27 | 1.00 | | | | | | | | | | | | |
| Fe | 0.54 | 0.38 | 0.83 | -0.06 | 0.78 | 1.00 | | | | | | | | | | | |
| Mn | 0.43 | 0.47 | 0.77 | -0.19 | 0.73 | 0.85 | 1.00 | | | | | | | | | | |
| Mo | 0.15 | 0.26 | 0.37 | 0.16 | 0.11 | 0.10 | 0.09 | 1.00 | | | | | | | | | |
| Ni | -0.60 | 0.24 | -0.16 | 0.61 | -0.35 | -0.47 | -0.59 | 0.37 | 1.00 | | | | | | | | |
| P | 0.18 | 0.25 | -0.05 | -0.04 | 0.26 | 0.13 | 0.16 | -0.09 | -0.13 | 1.00 | | | | | | | |
| Pb | 0.47 | 0.42 | 0.73 | -0.24 | 0.76 | 0.93 | 0.96 | -0.02 | -0.64 | 0.19 | 1.00 | | | | | | |
| Se | -0.45 | 0.20 | -0.31 | 0.04 | -0.33 | -0.68 | -0.44 | 0.44 | 0.56 | -0.03 | -0.58 | 1.00 | | | | | |
| Zn | 0.54 | 0.24 | 0.64 | -0.22 | 0.75 | 0.82 | 0.84 | -0.31 | -0.72 | 0.24 | 0.89 | -0.68 | 1.00 | | | | |
| Hg | -0.78 | 0.24 | -0.29 | 0.40 | -0.45 | -0.67 | -0.48 | 0.23 | 0.78 | -0.20 | -0.61 | 0.84 | -0.71 | 1.00 | | | |
| CaCo3 | -0.53 | -0.19 | -0.67 | 0.05 | -0.49 | -0.85 | -0.73 | -0.44 | 0.39 | -0.03 | -0.77 | 0.50 | -0.50 | 0.57 | 1.00 | | |
| OM | 0.22 | -0.26 | -0.32 | 0.08 | -0.31 | -0.53 | -0.41 | 0.24 | 0.10 | 0.57 | -0.50 | 0.37 | -0.47 | 0.29 | 0.31 | 1.00 | |
| pH | -0.07 | 0.21 | -0.18 | -0.56 | 0.16 | 0.22 | 0.27 | -0.32 | -0.36 | 0.31 | 0.41 | -0.15 | 0.31 | -0.25 | -0.14 | -0.47 | 1.00 |

## نتیجه‌گیری

خاک منطقه در رده خاک‌های آهکی با مواد آلی اندک و pH قلیایی قرار می‌گیرد. بر اساس فاکتور غنی‌شدگی، عوامل انسانی در توزیع و غنی‌شدگی فلزات سنگین نقشی نداشته‌اند. طبق شاخص زمین‌انباشت تنها خاک محدوده معدن‌کاری نسبت به As, Zn, Mn کمی آلودگی نشان می‌دهد. منطقه بر اساس ضریب آلودگی نسبت به As به طور قابل‌توجه آلوده است. بر اساس درجه آلودگی نیز منطقه دارای آلودگی قابل‌توجه می‌باشد. هم‌بستگی نسبتا خوب عناصر Pb, Zn, As, Co, Fe, Cu, Mn با یکدیگر، هم‌چنین قرارگیری آن‌ها در مولفه اصلیPC1 نشان دهنده منشا یکسان برای این عناصر می‌باشد. هم‌بستگی منفی بین منگنز و مواد آلی، نشان دهنده عدم حضور قابل‌توجه منگنز به صورت کمپلکس‌های آلی است. آلودگی خاک منطقه نسبت به As و غنی‌شدگی بالای این عنصر در تشکیلات رسوبی آتشفشانی منطقه، هم‌چنین غنی‌شدگی عناصر Co, Cu, Fe, Mn, Zn در نمونه‌های خاک و سنگ در مقایسه با میانگین جهانی، نشان دهنده نقش لیتولوژی در پراکنش و آلودگی عناصر است، به طـوری که در نمونه‌های جمع‌آوری شده از حوالی روستا که بر رسوبات مخروط افکنه‌ای و سازند قم منطبق هستند هیچ آلودگی مشاهده نمی‌شود ولی نمونه‌های مربوط به حوالی معدن منگنز ونارچ که بر تشکیلات رسوبی آتشفشانی ائوسن فوقانی منطبق هستند نسبت به As, Zn, Mn آلودگی نشان می‌دهند. علیرغم استخراج منگنز به صورت سطحی و عمقی، آلودگی قابل‌توجهی در خاک منطقه نسبت به عنصر منگنز مشاهده نمی‌شود که می‌توان آن را با روش استخراجی معدن که بصورت کند و آکند صورت می‌گیرد در ارتباط دانست.

## منابع


[۱] زرین‌کفش، م (۱۳۷۶) مبانی علوم خاک در ارتباط با گیاه و محیط. مرکز انتشارات علمی دانشگاه آزاد اسلامی. چاپ اول.

[۲] رسولی، و (۱۳۸۹) مطالعه زمین‌شناسی اقتصادی و ژئوشیمی زیست‌محیطی معدن منگنز ونارچ قم، پایان‌نامه کارشناسی‌ارشد، دانشگاه تهران، ۱۶۹ص.

[۳] غازین‌شاهی، ج (۱۳۷۶) آنالیز آب و خاک، انتشارات هما، ۱۲۵ص.

[4] Ergin, M., Saydam, C., Basturk, O., Erdem, E., Yoruk, R (1991) Heavy metal concentrations in surface sediments from the two coastal inlets (Golden Horn Estuary and Izmit Bay) of the northeastern Sea of Marmara. Chem. Geo. 91, 269–285.

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

[6] Kabata-Pendias , A. , Mukherjee, Arun B (2007) Trace element from soil to human. Department of Biological and Environmental Sciences Springer-Verlag Berlin Heidelberg, p550.

[7] Mason, Benjamin, j (1992) preparation of soil sampling protocols: Sampling techniques and strategies. EPA/600/r, 92-128.

[8] Massod, M.A.B., Goodarzi, F (2008) Comparative evaluation of oxidative stress status and manganese availability in plants growing on manganese mine. Ecotoxicology and Environmental Safety. 692–699.

[9] Morgan, J.J., Stumm, W (1965) The role of multivalent metal oxides in limnological transformations, as exemplified by iron and manganese. In: Jaag O, editor. Proceedings of the Second International Conference, August 1964, Tokyo. Advances in Water Pollution Research Pergamon Press. 103–31.

[10] Müller, G (1969) Index of geo-accumulation in sediments of the Rhine River. Geojournal. 2, 108-118.

[11] Pierzynski, Gray, R.G., Greger, A. M (2000) Soil and Environmental Quality. Second Edition, CRC press.

[12] Roy,S (1981) Manganese deposits. London Academic press, 458p.

[13] Sparks, Donald L., 2003. Environmental Soil Chemistry. Second Edition, Academic Press, p18.

[14] Sutherland, R. A (2000) Bed sediment-associated trace metals in an urban stream, Oahu, Hawaii. Environ Geol. 39, 611-627.

[15] US Environmental Protection Agency (2008) Soil sampling handbook. Vol.1, EPA/600/8-89/043.

[16] Watts, R.j., Teel, A.L (2003) Treatise on Environmental Geochemistry. 612p.