

Original Article



Assessing the Total Concentration, Pollution Level and Speciation of Potentially Toxic Metals in Agricultural Soils of Jovin Plain (Sabzevar Area, Razavi Khorasan Province)

Received: 2023.07.23

Accepted: 2023.10.15

Behnaz Naderi, Afshin Qishlaqi*

Department of
Hydrogeology and
Environmental Geology,
Faculty of Earth Sciences,
Shahrood
University of Technology,
Shahrood, Iran

EXTENDED ABSTRACT

Introduction: Soil contamination with potentially toxic metals is one of the most critical challenges in terms of food and human health safety. The majority of the studies on metal pollution of agricultural soils have been carried out by analyzing the total concentration of metals in the soils. However, metals are present in different chemical forms or species in soils, so they should be considered in a full-fledged environmental assessment. The purpose of this research is to assess the total concentrations, pollution level, source and speciation of potentially toxic metals in agricultural soils of Jovin Plain in Razavi Khorasan Province.

Material and Methods: Twenty-seven soil samples were randomly collected from the entire plain at a depth of about 50 cm. Soil physicochemical parameters (organic matter, pH, carbonate content, soil texture) along with the total concentrations of potentially toxic metals (zinc, cadmium, arsenic, chromium and nickel) were measured using standard methods. The level of soil metal pollution was assessed by calculating pollution indices (enrichment coefficient, land accumulation, pollution load index) and their possible origins were apportioned by multivariate statistical methods (correlation and principal component analysis). The modified four-step BCR method was used to determine the species or chemical phases of metals in soil samples.

Results and Discussion: It was found that the cultivated soils were alkaline in nature, clay loam in texture and moderate in terms of organic matter content. In majority of the soil samples, the concentration of all studied metals was higher than the mean crust and the global mean soils. Evaluating the level of soil metal pollution also showed that the soils were moderately to heavily contaminated in terms of chromium, nickel and copper and heavily contaminated in terms of arsenic and zinc. The results of the multivariate statistical analysis revealed that chromium and nickel are mainly of geogenic sources attributable to the ophiolite rocks in the region, while zinc, cadmium, copper and arsenic were mainly derived from anthropogenic sources e.g. agricultural activities in the study area. Based on speciation analysis studies, chromium and nickel were mainly extracted from the residual phase (F4), zinc and copper from the oxidizable phase (F3), arsenic from the reducible phase (F2) and cadmium was mainly retrieved from the soluble/exchangeable phase (F1). The high extraction percentage of chromium and nickel from the residual (stable) phase indicates that the source of these metals in the soils was mostly geogenic with very limited mobility and bioavailability. On the other hand, the high percentage of metals retrieved from the first three phases (F1+F2+F3) revealed that they were mainly from anthropogenic sources having high mobility and bioavailability in soil samples.

Conclusion: Based on the assessment made in this research, it was found that the metals in the agricultural soils of Jovin Plain have surpassed the standard guideline limits and apart from chromium and nickel, the other studied metals have been derived from anthropogenic sources (agricultural activities) in the study area. The chemical speciation analysis also showed that the metals in the soils occurred in different chemical forms or phases depending on their different origin and pollution level, which in turn lead to the different mobility and bioavailability of these metals in the soil samples.

Keywords: Chemical fractions, Jovin Plain, Metals, Pollution indices, Soil

How to cite this article:
Naderi, B. and Qishlaqi, A.,
2023. Assessing the total
concentration, pollution
level and speciation of
potentially toxic metals in
agricultural soils of Jovin
Plain (Sabzevar area,
Razavi Khorasan Province).
Environ. Sci. 21(4): 159-
176.

* Corresponding Author. Email Address: qishlaqi@shahroodut.ac.ir

DOI: 10.48308/envs.2023.1330



Copyright: © 2023 by the authors. Submitted for possible open access publication under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license <https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>.

ارزیابی غلظت کل، آلودگی و گونه‌سازی فلزات بالقوه سمی در خاک‌های کشاورزی دشت جوین (سبزوار، استان خراسان رضوی)

تاریخ دریافت: ۱۴۰۲/۵/۱

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۲/۷/۲۳

بهناز نادری، افشین قشلاقی*

گروه آشناسی و زمین شناسی
زیست محیطی، دانشکده علوم زمین،
دانشگاه صنعتی شاهرود، شاهرود،
ایران

چکیده مبسوط

سابقه و هدف: امروزه آلودگی خاک به فلزات سمی از مهم‌ترین چالش‌های حوزه سلامت مواد غذایی و سلامتی انسان است. بیشتر ارزیابی‌هایی که در ایران بر روی آلودگی‌های خاک‌های کشاورزی صورت گرفته با در نظر گرفتن غلظت کل فلزات در خاک انجام شده است در صورتی که فلزات در خاک‌ها به شکل‌ها یا گونه‌های مختلف شیمیایی حضور دارند که بایستی در ارزیابی‌های دقیق زیست‌محیطی مدنظر قرار گیرند. هدف از این پژوهش ارزیابی غلظت کل، آلودگی، منشاء و گونه‌سازی فلزات بالقوه سمی در خاک‌های کشاورزی دشت جوین استان خراسان رضوی است.

مواد و روش‌ها: ۲۷ نمونه خاک از کل دشت به صورت تصادفی و از عمق حدود ۵۰ سانتی‌متری برداشت گردید. پارامترهای فیزیکی و شیمیایی خاک شامل ماده آلی، pH، درصد کربنات و بافت خاک، به همراه غلظت کل فلزات بالقوه سمی (روی، کادمیم، آرسنیک، مس، کروم و نیکل) به روش‌های استاندارد اندازه‌گیری شد. شدت آلودگی فلزات از طریق شاخص‌های آلودگی (ضریب غنی‌شدگی و شاخص زمین انباشت) و منشاء و رابطه آنها با خواص خاک با استفاده از روش‌های آماری چند متغیره (همبستگی و تحلیل مؤلفه اصلی) تعیین گردید. از روش BCR چهار مرحله‌ای برای تعیین گونه‌ها یا فازهای شیمیایی در نمونه‌های خاک استفاده شد.

نتایج و بحث: نمونه‌های خاک از نظر pH و میزان کربنات دارای ماهیت قلیایی، از نظر بافتی در رده لومی رسی و از نظر میزان ماده آلی در حد متوسط بودند. در بیشتر نمونه‌های خاک غلظت همه فلزات مورد مطالعه از میانگین پوسته‌ای و میانگین خاک‌های جهانی بالاتر بود. شاخص‌های ارزیابی شدت آلودگی فلزات نیز نشان داد که کروم، نیکل و مس در گروه آلودگی متوسط تا شدید و کادمیم، آرسنیک و روی در گروه آلودگی شدید قرار داشتند. همچنین نتایج حاصل از تحلیل‌های آماری مشخص ساخت که در خاک‌های منطقه کروم و نیکل منشاء عمدتاً طبیعی داشته و از سنگ بستر آفیولیتی منطقه ناشی شده‌اند در حالیکه روی، کادمیم و آرسنیک عمدتاً غیرطبیعی بوده و از (فعالیت‌های کشاورزی) منشاء گرفته‌اند. بر اساس مطالعات گونه‌سازی مشخص گردید که کروم و نیکل عمدتاً در فاز بازماندی (F4)، روی و مس در فاز اکسیدپذیر (F3)، آرسنیک در فاز کاهش‌پذیر (F2) و کادمیم عمدتاً در فاز انحلال‌پذیر/تبادل پذیر حضور دارند. قرارگیری دو فلز کروم و نیکل در فاز بازماندی (پایدار) نشان‌دهنده منشاء عمدتاً طبیعی این فلزات در نمونه‌های خاک بوده و ضریب تحرک پذیری اندکی دارند. در مقابل درصد بالای فلزاتی چون روی، مس، کادمیم و آرسنیک در سه فاز اول (F1+F2+F3) بیانگر منشاء عمدتاً غیرطبیعی (فعالیت‌های کشاورزی در منطقه) و تحرک‌پذیری با زیست‌دسترس‌پذیری بالاتر آنها نسبت به سایر فلزات در نمونه‌های خاک مورد مطالعه است.

نتیجه‌گیری: بر اساس ارزیابی انجام شده در این پژوهش، فلزات خاک‌های کشاورزی منطقه جوین از حدود استاندارد و مجاز فراتر رفته و به غیر از کروم و نیکل که منشاء عمدتاً طبیعی دارند سایر فلزات مورد مطالعه در اثر فعالیت‌های انسانی (فعالیت‌های کشاورزی) وارد خاک‌های منطقه شده‌اند. مطالعه گونه‌سازی نشان داد که فلزات در خاک‌های منطقه در شکل یا فازهای شیمیایی مختلفی حضور دارند که ناشی از شدت آلودگی و منشاء متفاوت این فلزات در خاک‌های منطقه است که ماحصل آن تحرک پذیری یا زیست دسترس‌پذیری متفاوت این فلزات در نمونه‌های خاک است.

واژه‌های کلیدی: خاک، دشت جوین، شاخص‌های آلودگی، فازهای شیمیایی، فلزات

استناد به این مقاله: نادری، ب. و. / قشلاقی، ۱۴۰۲. ارزیابی غلظت کل، آلودگی و گونه‌سازی فلزات بالقوه سمی در خاک‌های کشاورزی دشت جوین (سبزوار، استان خراسان رضوی). فصلنامه علوم محیطی. ۱۷۶-۱۵۹: (۴) ۲۱

* Corresponding Author Email Address: qishlaqi@shahroodut.ac.ir

DOI: 10.48308/envs.2023.1330



مقدمه

اهمیت بهداشتی و زیست‌محیطی فلزات، امروز در بسیاری از کشورهای جهان اندازه‌گیری غلظت و سطح آلودگی این آلاینده‌ها در خاک‌ها و محصولات کشاورزی در قالب طرح‌های بلندمدت مورد ارزیابی و پایش قرار می‌گیرد (Huang *et al.*, 2023).

در بیشتر مطالعات زیست‌محیطی مرتبط با آلودگی فلزی در خاک‌های کشاورزی، تنها به اندازه‌گیری غلظت کل این آلاینده‌ها در خاک اکتفا می‌شود در صورتی که اندازه‌گیری صرفاً غلظت کل فلزات نمی‌تواند معیار مناسبی برای ارزیابی دقیق آلودگی فلزی در خاک باشد. در حقیقت غلظت کل فلزات در خاک تنها معیاری کمی در مورد شدت آلودگی آنها در اختیار قرار می‌دهد و هیچ‌گونه اطلاعات دیگری در مورد تحرک پذیری، زیست‌دسترس پذیری و یا امکان انتقال فلزات به سایر بخش‌های محیط (به‌ویژه گیاهان) فراهم نمی‌آورد. از سوی دیگر امروز به‌خوبی مشخص شده است که فلزات در خاک در فازهای مختلفی چون فاز تبادل پذیر/انحلال پذیر، فاز کاهش پذیر، فاز اکسیدپذیر، و فاز بازماندی حضور دارند. فلزات در هر یک از این فازها رفتار ژئوشیمیایی متفاوت داشته و بنابراین پتانسیل آنها برای تحرک مجدد و جذب توسط میکرواورگانیزم‌های خاک و گیاهان، متفاوت از دیگری است. لذا در پژوهش‌های مربوط به آلودگی خاک لازم است علاوه بر غلظت کل فلزات، فازهای پیوندی یا شکل‌های مختلف ژئوشیمیایی آنها نیز در خاک تعیین شود تا از این طریق ریسک یا خطر واقعی وجود فلزات در خاک یا احتمال ورود آنها به سایر بخش‌های محیط چون گیاهان یا آب‌های زیرزمینی و در نتیجه زنجیره غذایی انسان پیش‌بینی شود. برای تعیین فازهای ژئوشیمیایی فلزات در خاک از روش‌های استخراج چندمرحله‌ای استفاده می‌شود که هنوز هم به‌رغم برخی نواقص و ایرادات، از جمله مؤثرترین روش‌ها برای مطالعات گونه‌سازی (Speciation) فلزات محسوب می‌شوند. برای این منظور معمولاً از دو روش (Tessier *et al.*, 1979) و روشی موسوم به BCR استفاده

خاک یکی از آسیب‌پذیرترین محیط‌ها نسبت به آلودگی‌های زیست‌محیطی است چراکه به دلیل داشتن خاصیت جذب‌کنندگی یا فیلتر کنندگی می‌تواند آلاینده‌ها را تا سال‌ها و یا حتی قرن‌ها در داخل خود نگهداری کند (Kabata-Pendias and Mukherjee, 2007; Zheng *et al.*, 2022). منابع آلودگی خاک بسیار متنوع است. علاوه بر آلودگی طبیعی که ناشی از هوازدگی سنگ‌ها است، فعالیت‌های انسانی همچون تولید زباله‌های شهری و صنعتی، فعالیت‌های معدنکاری، فعالیت‌های کشاورزی، گسیل یا انتشار آلاینده‌های آلی و غیر آلی حاصل از کارخانه‌های صنعتی، پالایشگاه‌ها و وسایل نقلیه، همگی از منابع آلودگی خاک هستند (Alloway, 2013; Martin *et al.*, 2023). فعالیت‌های کشاورزی یکی از مهم‌ترین منابع انتشار آلودگی خاک محسوب می‌شوند. در فعالیت‌های کشاورزی به منظور افزایش حاصلخیزی خاک و یا دفع آفات نباتی حجم زیادی از مواد شیمیایی- کشاورزی همچون کودهای شیمیایی و آفت‌کش‌ها به کار گرفته می‌شود. همچنین در بسیاری از مناطق برای بهبود کیفیت خاک‌های کشاورزی از کودهای حیوانی، کمپوست و یا لجن فاضلاب به‌عنوان اصلاح‌کننده خاک استفاده می‌شود. علاوه بر این‌ها در مناطقی که دسترسی به منابع آب متعارف محدود است، فاضلاب‌ها یا پساب‌های شهری تصفیه شده یا خام برای آبیاری زمین‌های کشاورزی مورد استفاده قرار می‌گیرند. همه این موارد می‌توانند طیف وسیعی از آلاینده‌های فلزی، غیرفلزی و یا حتی آلاینده‌های بیولوژیک را وارد محیط خاک نمایند (Qishlaqi *et al.*, 2009; Jiang *et al.*, 2020). در میان انواع آلاینده‌های خاک، فلزات بالقوه سمی به دلیل ماهیت زیست‌تجزیه‌ناپذیری، نیمه‌عمر طولانی بیولوژیکی، ماندگاری زیاد، سمیت و تجمع زیستی بالا در محیط خاک از اهمیت ویژه‌ای برخوردارند و به این دلیل این آلاینده‌ها امروزه به یک تهدید جدی برای سلامتی انسان و محصولات کشاورزی تبدیل شده‌اند (Zheng *et al.*, 2022). به دلیل

مرکزی به حساب می‌آید که به شکل محدوده‌ای فزاینده بین دو رشته‌کوه شمالی و جنوبی قرار گرفته است. از منظر آب و هوایی و بر اساس طبقه‌بندی اقلیمی دمارتن، دشت جوین دارای آب‌وهوای نیمه‌خشک با تابستان‌های گرم و زمستان‌های سرد است. میانگین کل بارندگی در یک دوره آماری ۳۰ ساله (۱۳۵۸-۱۳۸۸) در منطقه جوین ۲۳۵/۱ میلی‌متر و متوسط بارندگی در دشت ۲۱۸/۱ و در ارتفاعات ۲۶۲/۳ میلی‌متر است. از نظر زمین‌شناختی، دشت جوین در بخش شمال شرقی زون ایران مرکزی واقع شده است. در مقیاس منطقه‌ای و بر اساس نقشه زمین‌شناسی، یکصد هزار جغتای (شکل ۱)، در این منطقه در بخش‌های جنوب غربی دشت واحدهای مافیک و الترامافیک متعلق به کمربند افیولیتی سبزوار همچون آندزیت بازالتی، گابرو، هارزبورگیت و توف با سن کرتاسه بالایی رخنمون یافته‌اند. در حاشیه شمالی دشت نیز، رسوبات کنگلومرای و مارنی با سن میوسن گسترش دارند (شکل ۱). از نظر کشاورزی، جوین یکی از حاصلخیزترین مناطق استان خراسان رضوی و یکی از قطب‌های کشاورزی در شرق کشور محسوب می‌شود. سطح زیر کشت محصولات کشاورزی در این دشت، به بیش از ۵۴۳۰ هکتار می‌رسد. گندم، چغندرقد و جو به ترتیب با ۳۱/۸، ۲۴/۸۳ و ۲۰/۴۹ درصد، بیشترین درصد ترکیب کشت را به خود اختصاص می‌دهند که مجموعاً حدود ۷۷ درصد از ترکیب کشت را شامل می‌شوند (Kharvi, 2011).

نمونه‌برداری از خاک و آنالیز شیمیایی

نمونه‌برداری از خاک در همه گستره دشت به صورت تصادفی و از عمق حدود ۵۰ سانتی‌متری صورت پذیرفت. جهت برداشت نمونه‌ها از بیلچه فولادی ضدزنگ و بی‌رنگ استفاده شد. از هر ایستگاه نمونه‌برداری به میزان ۲ کیلوگرم خاک در کیسه‌های پلاستیکی جمع‌آوری شد. نمونه‌ها شماره‌گذاری شده و محل برداشت هر نمونه توسط دستگاه GPS ثبت گردید. موقعیت نقاط نمونه‌برداری از منطقه مورد مطالعه در شکل (۲) نشان داده شده است. نمونه‌ها پس از

می‌شود. در این میان روش BCR که به‌وسیله دفتر استانداردسازی مواد مرجع اروپا ارائه شده است از نظر عملیاتی سریع‌تر، تکرارپذیرتر و مؤثرتر از سایر روش‌های استخراج ترتیبی است (Rauret et al., 1999; Zhang et al., 2023).

با وجود اهمیت مطالعات گونه‌سازی فلزات در خاک‌ها، در ایران بیشتر ارزیابی‌هایی که بر روی آلودگی خاک‌های کشاورزی صورت گرفته عمدتاً با اندازه‌گیری غلظت کل فلزات بالقوه سمی و پارامترهای فیزیکی-شیمیایی خاک انجام شده است و تاکنون مطالعه‌ای بر روی گونه‌سازی فلزات در خاک‌های کشاورزی انجام نگرفته و یا کمتر به آن توجه شده است. از این رو ضروری است که آلودگی خاک‌های کشاورزی به فلزات بالقوه سمی و رفتار و یا فازهای شیمیایی این فلزات در خاک‌های کشاورزی با نگاه دقیق‌تری مورد ارزیابی قرار گیرد. در پژوهش پیش رو با مطالعه زمین‌های کشاورزی واقع در دشت جوین (شهرستان سبزوار، استان خراسان رضوی)، غلظت کل، شدت آلودگی، منشأ و همچنین گونه‌سازی شیمیایی فلزات بالقوه سمی در خاک‌های این منطقه مورد ارزیابی قرار گرفته است. برای این منظور ضمن اندازه‌گیری پارامترهای فیزیکوشیمیایی و غلظت کل فلزات در خاک، شدت آلودگی و منشأ احتمالی فلزات در خاک‌های منطقه با استفاده از شاخص‌های ژئوشیمیایی ارزیابی شده و مهمترین فازهای شیمیایی فلزات در نمونه‌های خاک با استفاده از روش استخراج ترتیبی BCR مورد مطالعه قرار گرفت.

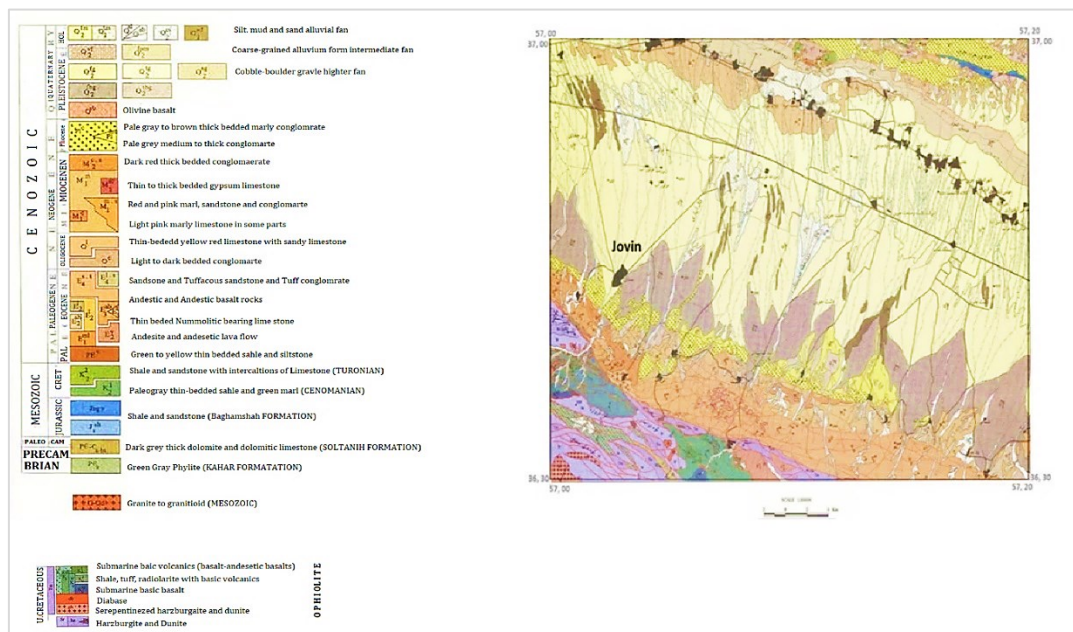
مواد و روش‌ها

منطقه مورد مطالعه

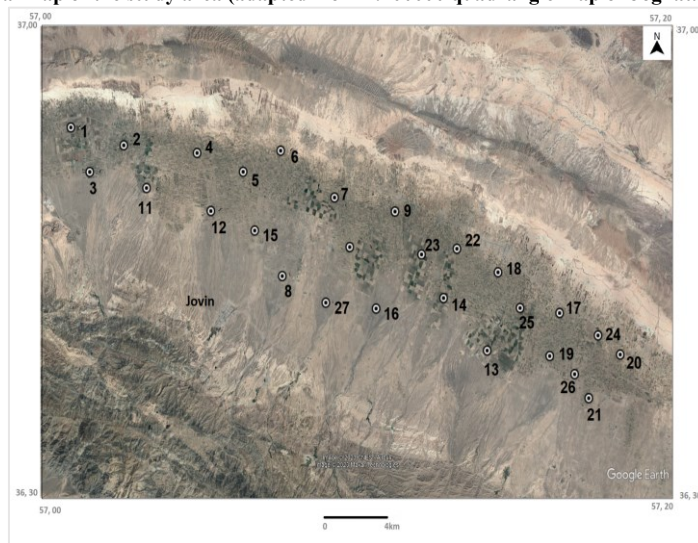
دشت جوین در شمال شهرستان سبزوار و غرب شهرستان خوشاب (به مرکزیت نقاب) و در بخش غربی استان خراسان رضوی، با موقعیت جغرافیایی ۱۹'، ۵۷° تا ۳۳'، ۵۷° شرقی و عرض جغرافیایی ۳۸'، ۳۶° تا ۴۴'، ۳۶° شمالی قرار گرفته است. این دشت در حقیقت بخشی از حوضه آبریز کویر

تهیه گل اشباع و میزان کربنات کلسیم نمونه‌ها نیز از طریق روش تیتراسیون برگشتی اندازه‌گیری گردیدند (Nelsen, 1982). برای اندازه‌گیری غلظت کل فلزات ابتدا نمونه‌های عبور داده شده از الک ۲۳۰ میکرون با مخلوطی از سه اسید $HF+HNO_3+HClO_4$ هضم گردیده و سپس غلظت عناصر بالقوه سمی (روی، کادمیم، آرسنیک، کروم، مس و نیکل)، در آنها با کمک دستگاه ICP-MS با حدود آشکارسازی بین ۰/۱ تا ۰/۵ میکروگرم بر لیتر اندازه‌گیری شد.

انتقال به آزمایشگاه، ابتدا از دو الک ۱۰ و ۲۳۰ مش عبور داده شدند و در نهایت ذرات عبوری از الک ۱۰ مش (۲ میلی‌متر) برای آزمایش‌های تعیین پارامترهای خاک و بخش عبوری از الک ۲۳۰ مش (۶۳ میکرون) جهت آنالیز غلظت فلزات سنگین و مطالعات گونه‌سازی در نظر گرفته شدند. در آزمایشگاه، بافت نمونه‌های خاک با استفاده از روش هیدرومتری، ماده آلی خاک با روش والکی بلک pH نمونه‌های خاک با روش (Walkey and Black, 1934)



شکل ۱- نقشه زمین‌شناسی منطقه جوبین (برگرفته از نقشه زمین‌شناسی ۱:۱۰۰۰۰۰ جغتای با کمی تغییرات)
 Fig. 1- Regional geological map of the study area (adapted from 1:100000 quadrangle map of Joghatai with some modifications)



شکل ۲- ایستگاه‌های نمونه‌برداری از خاک در منطقه مورد مطالعه
 Fig. 2- Soil sampling stations in the study area

روش استخراج ترتیبی (گونه‌سازی)

برای تعیین فازهای ژئوشیمیایی فلزات در خاک (در ۱۰ نمونه منتخب از منطقه مورد مطالعه) از روش BCR چهار مرحله‌ای بهبودیافته (Rauret *et al.*, 1999) استفاده گردید. در جدول (۱)

خلاصه‌ای از حلال‌های شیمیایی مورد استفاده و شرایط آزمایشگاهی آن برای استخراج چهار فاز: F1- انحلال‌پذیر/تبادل پذیر، F2- کاهش‌پذیر (متصل به اکسیدهای آهن-منگنز)، F3- اکسیدپذیر (متصل به ماده آلی) و F4- بازماندی آورده شده است.

جدول ۱- مراحل، فازها، مواد شیمیایی و شرایط آزمایشگاهی روش استخراج ترتیبی انجام شده در این پژوهش

Table 1. Operational phases and conditions of sequential extraction method used in this study (Rauret *et al.*, 1999)

مرحله Step	نام فاز Fraction	روش استخراج Extraction procedure
F1	تبادل‌پذیر/انحلال‌پذیر در اسید(کربناته) Acid soluble /extractable	1 گرم نمونه خاک (عبوری از الک 63 میکرون)، 20 میلی‌لیتر CH ₃ COOH (اسید استیک)، دما 22 C°، سانتریوفاژ در 4000 دور در دقیقه (به مدت ده دقیقه)
F2	متصل به اکسیدهای آهن و منگنز (کاهش‌پذیر) Reducible	20 میلی‌لیتر NH ₂ ON HCl (هیدرواکسید آمین هیدروکلرید) در pH=1.5، دما 22 C°، سانتریوفاژ در 4000 دور در دقیقه (به مدت ده دقیقه)
F3	متصل به ماده آلی (اکسیدپذیر) Oxidizable	5 میلی‌لیتر H ₂ O ₂ (30 درصد)، 25 میلی‌لیتر CH ₃ COONH ₄ (آمونیم استات)، pH=2، دما 22 C°، سانتریوفاژ در 4000 دور در دقیقه (به مدت ده دقیقه)
F4	بازماندی Residual	5 mL H ₂ O ₂ (30 %), 25 mL CH ₃ COONH ₄ , adjusted to pH 2.0, Temperature: 22 C°, centrifuged at 4000 rpm for 10 min هضم در تیزاب سلطانی (HNO ₃ +3HCl) Digestion in aqua regia (HNO ₃ +3HCl)

ضریب غنی‌شدگی

در مطالعات ژئوشیمی زیست‌محیطی، یکی از شاخص‌های مهم برای ارزیابی شدت آلودگی فلزات سنگین در خاک و همچنین تشخیص منشأ فلز ضریب غنی‌شدگی است. این ضریب از نسبت غلظت فلز مورد نظر در نمونه‌های خاک مورد مطالعه به غلظت همان فلز در ماده مرجع بدست می‌آید (Tian *et al.*, 2022):

$$EF = \frac{\frac{M_{Sample}}{N_{Sample}}}{\frac{M_{Background}}{N_{Background}}} \quad (1)$$

در این فرمول M_{Sample} غلظت فلز مورد نظر در نمونه خاک، N_{Sample} غلظت فلز به بهنجارکننده در نمونه خاک، $M_{Background}$ غلظت فلز مورد نظر در ماده زمینه و $N_{Background}$ غلظت فلز بهنجارکننده در ماده زمینه یا مرجع (در اینجا پوسته بالایی زمین) است. در این مطالعه از عنصر تیتانیوم به دلیل توزیع نرمال آن در نمونه‌های خاک به عنوان عنصر بهنجارکننده استفاده شد. رده‌بندی ضریب غنی‌شدگی در جدول ۲ آورده شده است.

برای تعیین صحت و دقت داده‌های حاصل از استخراج ترتیبی از محاسبه درصد بازیافت (Recovery percentage) استفاده شد. که در حقیقت شامل مقایسه مجموع غلظت فلزات استخراج شده در مراحل مختلف BCR با نتایج به دست آمده از تجزیه غلظت کل فلزات است. نتایج محاسبه این پارامتر نشان داد که میانگین درصد بازیافت برای فلز روی (۹۷/۳٪)، نیکل (۹۹/۵٪)، کادمیم (۹۸٪)، آرسنیک (۹۶/۱۶٪)، مس (۹۸/۳٪) و کروم (۹۳/۹٪) است که نشان‌دهنده آن است که مجموع فازهای اول تا چهارم سازگاری خوبی با نتایج هضم کل داشته و در واقع نتایج بدست آمده از روش استخراج ترتیبی قابل‌اطمینان و تکرارپذیر هستند.

ارزیابی کمی شدت آلودگی فلزات بالقوه سمی در خاک

در این مطالعه، جهت ارزیابی شدت آلودگی فلزات بالقوه سمی در نمونه‌های خاک، از ضریب غنی‌شدگی و شاخص زمین‌انباشت استفاده گردید.

جدول ۲- رده‌بندی ضرایب غنی‌شدگی و زمین‌انباشت (Tian et al., 2022)

Table 2. Classification of enrichment factor and geoaccumulation index

شدت آلودگی Contamination level	شاخص زمین‌انباشت Geoaccumulation index	شدت غنی‌شدگی Enrichment level	ضریب غنی‌شدگی Enrichment factor
بدون آلودگی Practically uncontaminated	≤0	بدون غنی‌شدگی No enrichment	≤1
بدون آلودگی تا آلودگی متوسط Uncontaminated to moderately contaminated	0-1	غنی‌شدگی اندک Minimal enrichment	1-2
آلودگی متوسط Moderately contaminated	1-2	غنی‌شدگی متوسط Moderate enrichment	2-5
آلودگی متوسط تا شدید Moderately to heavily contaminated	2-3	غنی‌شدگی نسبتاً شدید Relatively high enrichment	5-20
آلودگی شدید Heavily contaminated	3-4	غنی‌شدگی شدید High enrichment	10-25
آلودگی شدید تا بی‌نهایت آلوده Heavily to extremely contaminated	4-5	غنی‌شدگی خیلی شدید Very high enrichment	25-50
آلودگی بی‌نهایت Extremely contaminated	>5	غنی‌شدگی بی‌نهایت شدید Extremely high enrichment	>50

نتایج و بحث

ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی نمونه‌های خاک

بر اساس نتایج بدست آمده بیشتر نمونه‌های خاک مورد مطالعه دارای بافت رسی لومی (Clay Loam) هستند. بافت لومی که دارای نسبت تقریباً مساوی از سیلت، رس و ماسه است، از نظر حاصلخیزی و کاشت محصولات کشاورزی بهترین نوع خاک محسوب می‌شود. pH نمونه‌های مورد مطالعه بازه‌ای بین ۸/۱ تا ۹/۷ را در برمی‌گیرد. با توجه به مقادیر pH و بر اساس استاندارد انجمن خاک آمریکا، خاک‌های مورد مطالعه در رده نسبتاً قلیایی تا شدیداً قلیایی قرار می‌گیرند. میزان ماده آلی خاک نیز از ۰/۶۵ تا ۳/۱ درصد وزنی تغییر می‌کند. بر این اساس، غالب نمونه‌ها از نظر میزان مواد آلی در سطح مطلوبی قرار دارند. بالا بودن میزان ماده آلی خاک می‌تواند تمرکز فلزات در خاک را تشدید نماید، به طوری که با افزایش میزان ماده آلی خاک معمولاً غلظت و انباشت فلزات در خاک نیز افزایش می‌یابد (Kabata-Pendias and Pendias, 2001). در نمونه‌های مورد مطالعه، درصد کربنات از ۳۰ تا ۴۷/۲ درصد وزنی متغیر است، میانگین درصد کربنات نیز ۴۳/۴۷ است. درصد کربنات بالای نمونه‌ها با pH قلیایی آنها همخوانی دارد.

شاخص زمین‌انباشت

ضریب یا شاخص زمین‌انباشت اولین بار توسط مولر (Müller, 1969) برای تعیین و توصیف آلودگی فلزات در رسوبات ارائه گردید اما می‌توان برای ارزیابی کمی شدت آلودگی در خاک‌ها نیز از این شاخص استفاده کرد. این ضریب از رابطه زیر محاسبه می‌شود (Wang et al., 2023):

$$I_{geo} = \log_2 \left(\frac{C_n}{1.5 B_n} \right) \quad (2)$$

که در آن C_n غلظت فلز در نمونه‌های خاک مورد مطالعه و B_n غلظت فلز در ماده زمینه (شیل میانگین) است. ضریب ۱/۵، در حقیقت ضریب تصحیح تغییرات ناشی از تغییرات سنگ‌شناختی است. این شاخص به هفت رده تقسیم می‌شود که در جدول ۲ آورده شده است.

تحلیل آماری داده‌ها

در این مطالعه پس از اطمینان از نرمال بودن توزیع آماری داده‌ها، از روش همبستگی پیرسون برای تعیین روابط بین متغیرها و برای تعیین منشأ تغییرات آنها از روش تحلیل مؤلفه اصلی (PCA) استفاده شد. کلیه تحلیل‌های آماری و ترسیم نمودارهای مرتبط با استفاده از نرم‌افزارهای SPSS (نسخه ۲۱) و MS Excel (نسخه ۲۰۱۳) انجام گرفت.

غلظت کل فلزات در نمونه‌های خاک

در جدول (۳) آمار توصیفی داده‌های غلظت کل فلزات مورد مطالعه در نمونه خاک برداشت شده آورده شده است. ترتیب میانگین غلظت فلزات در نمونه‌های خاک مورد مطالعه (برحسب mg/kg) از بیشترین به کمترین به صورت زیر است:

$$\text{Cr (422/6)} > \text{Ni (329/1)} > \text{Zn (173/4)} > \text{Cu (65/6)} > \text{As (12/1)} > \text{Cd (0/4)}$$

بر اساس جدول (۳)، فلزاتی چون روی، مس، کادمیم و

آرسنیک دارای ضریب تغییرات بیش از ۱ هستند که می‌تواند دلیلی بر منشأ غیرطبیعی این فلزات در نمونه‌های خاک باشد (Reimann *et al.*, 2011). فلزات کروم و نیکل با آنکه بازه تغییرات گسترده‌ای را نشان می‌دهند اما ضریب تغییرات آنها کمتر از یک بدست آمد که می‌توان چنین استنباط نمود که عوامل غیرطبیعی بر غلظت این دو فلز در نمونه‌های خاک اثری نداشته‌اند. غلظت نیکل در نمونه‌های

مورد مطالعه

جدول ۳- آمار توصیفی غلظت فلزات در نمونه‌های خاک

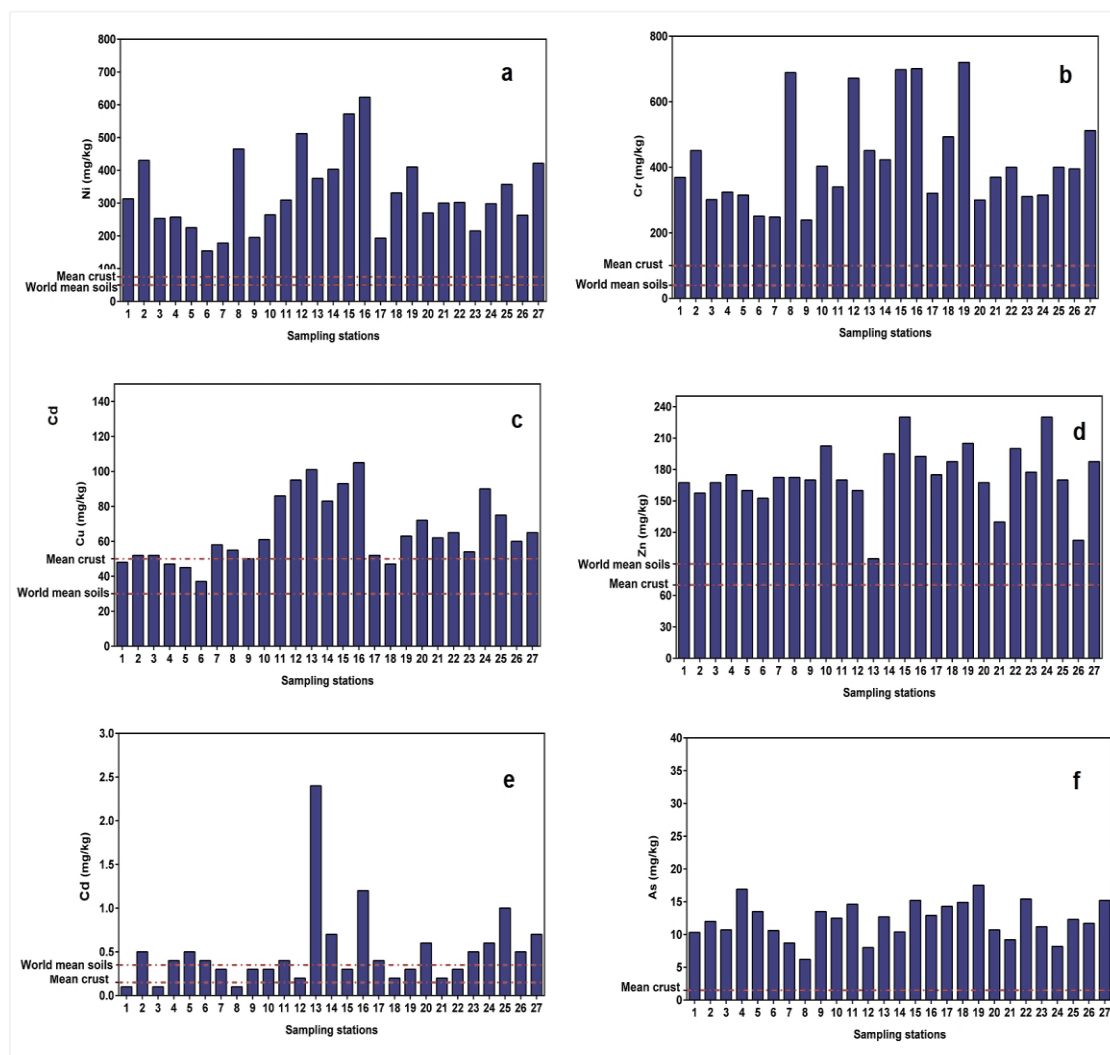
Table 3. Descriptive statistics of metal concentrations in soil samples

فلزات Metal	حداقل Minimum	حداکثر Maximum	میانگین Mean	انحراف معیار Standard deviation	چولگی Skewness	ضریب تغییرات Coefficient of variation
As	6.2	17.5	12.1	14.5	-4.1	1.2
Cd	0.1	2.4	0.4	0.76	3.2	1.9
Cr	239	720	422.6	149.7	0.1	0.3
Cu	37	105	65.6	72.1	2.6	1.1
Ni	154	523	329.1	65.8	0.2	0.2
Zn	38	192	173.4	260.1	-3.5	1.5

مورد مطالعه از غلظت آن در پوسته و خاک‌های میانگین جهانی بسیار بالاتر است (شکل ۳-b). سنگ‌های مافیک و الترامافیک مانند افیولیتها می‌توانند تا بیش از mg/kg ۳۰۰۰ حاوی کروم باشند (Bowen, 1979) و لذا منطقی است که غلظت بالای Cr در نمونه‌های خاک دشت جوین را به بالا بودن غلظت آن در زمینه ژئوشیمیایی یعنی سنگ‌های افیولیتی رخنمون یافته در جنوب منطقه نسبت داد (Morrison *et al.*, 2015; Akbari *et al.*, 2022).

غلظت فلز مس در نمونه‌های برداشت شده بازه‌ای بین ۳۷ تا ۱۰۵ میلی‌گرم بر کیلوگرم را نشان داد. در همه نمونه‌های مورد مطالعه، غلظت فلز مس از میانگین خاک‌های جهانی بالاتر است اما در نمونه‌های شماره ۱۱، ۱۲، ۱۳، ۱۴، ۱۵، ۱۶، ۱۹، ۲۰، ۲۱ و ۲۴ غلظت این فلز از میانگین پوسته‌ای نیز فراتر رفته است (شکل ۳-c). این توزیع ناهمگن نشان می‌دهد که احتمالاً مس در اثر فعالیت‌های کشاورزی مانند استفاده گسترده از آفت‌کش‌های شیمیایی، وارد خاک‌های منطقه

از ۱۵۴ تا ۵۲۳ (میانگین ۳۲۹) میلی‌گرم بر کیلوگرم تغییر می‌کند. با توجه به شکل (۳-a) غلظت این فلز در همه نمونه‌های برداشت شده بالاتر از غلظت پوسته‌ای و میانگین خاک‌های جهانی است. به طور کلی در خاک‌هایی که بستر آنها سنگ‌های مافیک و الترامافیک است غلظت این فلز بالا است. پس می‌توان نتیجه گرفت که غلظت بالای نیکل در تمام نمونه‌های خاک منطقه دشت جوین، بیشتر به علت بالا بودن غلظت این فلز در زمینه طبیعی منطقه (افیولیت‌های سبزوار) است. خاصیت قلیایی و بافت لومی خاک‌های منطقه نیز بر تمرکز و انباشت فلز نیکل تأثیرگذار بوده است، چراکه Ni در خاک‌های قلیایی با درصد رس و آهک (کربنات کلسیم) بالا تمایل به ته‌نشینی و جذب سطحی دارد (Kabata-Pendias and Mukherjee, 2007). در نمونه‌های مورد مطالعه، بازه تغییرات غلظت کروم بین ۲۳۹ تا ۴۲۲ میلی‌گرم بر کیلوگرم و میانگین آن ۴۲۲/۶ میلی‌گرم بر کیلوگرم است. غلظت Cr نیز در همه نمونه‌های



شکل ۳- مقایسه غلظت فلزات در ایستگاه‌های نمونه‌برداری با میانگین پوسته و خاک‌های میانگین جهانی

Fig. 3- Comparison of metal concentrations in soils with the mean crust and the global mean soils

(2003). غلظت فلز کادمیم از ۰/۱ تا ۲/۴ میلی‌گرم بر کیلوگرم تغییر می‌کند (میانگین ۰/۵ mg/kg). غلظت این فلز در نقاط ۲، ۵، ۱۳، ۱۴، ۱۶، ۲۰، ۲۳، ۲۴ و ۲۵ از میانگین خاک‌های جهانی و غلظت پوسته‌ای آن بالاتر است (شکل e-۳) که دلیل آن می‌تواند به استفاده از کودهای فسفاته در منطقه مربوط باشد. برخی از کودهای فسفاته دارای بیش از ۱۷۰ mg/kg کادمیم در ترکیب شیمیایی خود هستند که استفاده بیش‌ازحد از این کودها (با توجه به انحلال‌پذیر بالای Cd) باعث انباشت تدریجی این فلز در خاک و محصولات کشاورزی می‌شود (Alloway, 2013; Park et al., 2021). و بالاخره غلظت آرسنیک در نمونه‌های مورد مطالعه، از ۶/۲ تا ۱۷/۵ میلی‌گرم بر کیلوگرم تغییر

شده است چراکه برخی از آفت‌کش‌های ارگانوکلر (به‌ویژه قارچ‌کش‌ها) در فرمولاسیون شیمیایی خود حاوی ترکیبات سولفات مس هستند (Nicholson et al., 2003). بازه تغییرات غلظت فلز روی در نمونه‌های مورد مطالعه بین ۳۸ تا ۱۹۲ میلی‌گرم بر کیلوگرم است. غلظت این فلز در همه نمونه‌ها بالاتر از مقدار متناظر آن در خاک‌های جهانی و پوسته‌ای زمین است (شکل d-۳) که دلیل آن فعالیت‌های گسترده کشاورزی در منطقه به‌ویژه استفاده از کودهای شیمیایی است. در بسیاری از کودها ترکیبات روی به صورت سولفات، هپتاهیدرات و یا کلیت و به عنوان عنصر ریزمغذی وجود دارد که استفاده بی‌رویه از این کودها می‌تواند باعث افزایش غلظت این فلز در خاک‌ها شود (Nicholson et al.,

نمونه‌های مورد مطالعه، همبستگی مثبت با Ni و Cr در سطح اطمینان ۰/۰۱ بیانگر منشأ مشترک آنها است که به احتمال زیاد از هوازدگی سنگ‌های مافیک و الترامافیک (افیولیتها) در منطقه ناشی شده‌اند. همچنین Ni و Cr هر دو جزء گروه عناصر واسطه در جدول تناوبی هستند و بدین دلیل رفتار ژئوشیمیایی مشابهی از خود نشان می‌دهند (Shan et al., 2013). دیگر همبستگی مثبتی که در سطح اطمینان ۰/۰۱ مشاهده شد، رابطه مثبت میان Cu و Cd است که این همبستگی نشان‌دهنده منشأ مشترک ورود این فلزات یعنی استفاده از کودهای فسفاته و آفت‌کش‌های شیمیایی است. همبستگی Cu و Cr با یکدیگر در سطح اطمینان ۰/۰۵ نیز می‌تواند نشان از منشأ طبیعی بخشی از فلز مس نیز باشد، ضمن اینکه کروم و مس نیز رفتارهای ژئوشیمیایی مشابهی دارند. از میان خواص فیزیکی و شیمیایی خاک تنها ماده آلی خاک (OM) در سطح معناداری ۰/۰۱ با فلز روی رابطه مثبت نشان می‌دهد که مؤید تأثیر این پارامتر بر تمرکز این فلز در نمونه‌های خاک است.

می‌کند (شکل f-۳). غلظت این شبه‌فلز در همه نقاط نمونه‌برداری بالاتر از میانگین پوسته‌ای و خاک‌های جهانی (۱/۵ میلی‌گرم بر کیلوگرم) است. این افزایش غلظت و توزیع ناهمگن آرسنیک در خاک‌های منطقه احتمالاً به علت استفاده از آفت‌کش‌های شیمیایی در منطقه مورد مطالعه است. اگرچه امروزه استفاده از آرسنیک در ترکیب آفت‌کش‌ها محدود شده است اما هنوز هم در مقادیر بسیار جزئی به ترکیب بسیاری از آفت‌کش‌ها به‌ویژه حشره‌کش‌ها و جونده‌کش‌ها به منظور اثربخشی بیشتر آنها اضافه می‌شود (Li et al., 2023).

تحلیل‌های آماری ضریب همبستگی

در این مطالعه، پس از نرمال کردن توزیع داده‌ها از طریق لگاریتم‌گیری، برای درک روابط بین متغیرها و شناخت منابع (منشأ) عناصر، از ضریب همبستگی پیرسون استفاده گردید (جدول ۴). در یک قاعده کلی، ضریب همبستگی بالا در میان فلزات نشان‌دهنده منشأ یکسان و خواص ژئوشیمیایی مشابه آنهاست (Qishlaqi et al., 2009). در

جدول ۴- ضرایب همبستگی فلزات با یکدیگر و با برخی پارامترهای خاک
Table 4. Pearson correlation coefficients among metals and between soil parameters

	As	Cd	Cr	Cu	Ni	Zn	Clay	OM	CaCO ₃	pH
As	1									
Cd	.106	1								
Cr	.105	.083	1							
Cu	-.072	.524**	.477*	1						
Ni	.028	.208	.903**	.667**	1					
Zn	.223	-.369	.260	.136	.256	1				
Clay	.071	-.121	.245	-.210	.082	-.059	1			
OM	.040	-.132	.195	-.011	.177	.507**	-.090	1		
CaCO ₃	-.040	.090	-.121	-.200	-.189	.018	.347	-.019	1	
pH	.071	-.289	.149	-.053	.208	.012	-.207	.043	.344	1

**Correlation is significant at the 0.01 level (2-tailed).
*Correlation is significant at the 0.05 level (2-tailed).

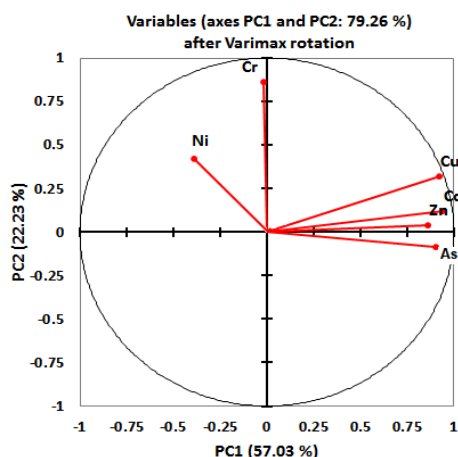
مؤلفه که ارزش عددی (Eigenvalue) آنها بیش از ۱ بوده و دارای بیشترین درصد از واریانس کل بودند به عنوان مؤلفه‌های اصلی (PC) در نظر گرفته شدند (شکل ۴). همان‌طور که مشاهده می‌شود، در مؤلفه اول فلزات کروم و نیکل بیشترین بارگذاری مثبت را نشان می‌دهند و در مؤلفه دوم نیز فلزات روی، کادمیم، آرسنیک و مس بیشترین

تحلیل مؤلفه اصلی

جهت تحلیل و تفسیر روابط بین متغیرها و تمایز دقیق‌تر منشأ طبیعی و غیرطبیعی فلزات در نمونه‌های خاک، از روش تحلیل مؤلفه اصلی نیز استفاده شد. با انجام این روش از بین داده‌های غلظت فلزات، ۷ مؤلفه اولیه استخراج گردید. پس از چرخش این مؤلفه‌ها به روش واریامکس، ۲

فلزات در خاک‌ها است که احتمالاً ناشی از هوازدگی سنگ‌های افیولیتی منطقه است. وجود کادمیم، آرسنیک، مس و روی در مؤلفه دوم می‌تواند با منابع غیرطبیعی یعنی استفاده از کودهای فسفاته و همچنین به‌کارگیری آفت‌کش‌های شیمیایی در منطقه مربوط باشد.

بارگذاری مثبت را دارا هستند. معمولاً چنین استنباط می‌شود که عناصری که در یک مؤلفه قرار می‌گیرند دارای رفتار ژئوشیمیایی مشابه و یا منشأ مشترک هستند (Huang *et al.*, 2023). بر این اساس، بارگذاری بالای مس، کروم و نیکل در مؤلفه اول مبین منشأ عمدتاً طبیعی این

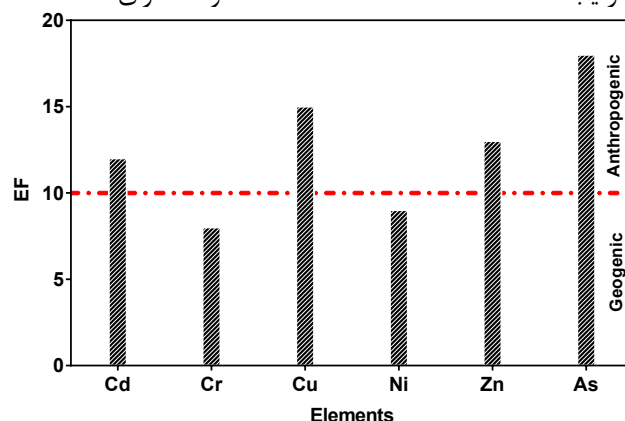


شکل ۴- نمودار دوبعدی مؤلفه‌های استخراج شده

Fig. 4- Biplot of the extracted components

ارزیابی کمی شدت آلودگی خاک به فلزات سنگین ضریب غنی‌شدگی از ضریب غنی‌شدگی جهت تعیین شدت آلودگی فلزات در نمونه‌های خاک استفاده می‌شود. در این مطالعه برای محاسبه ضریب غنی‌شدگی، ترکیب میانگین پوسته‌ای به عنوان مرجع به کار گرفته شد. همچنین از فلز تیتانیوم (Ti)، به دلیل تغییرپذیری کم در خاک‌های منطقه، به عنوان فلز بهنجارکننده استفاده گردید. به‌طورکلی ترتیب غنی‌شدگی فلزات در نمونه‌های خاک منطقه به ترتیب $Zn > Cd > As$

بر اساس رده‌بندی (Sutherland 2000)، $Ni > Cr > Cu$ است. عناصر روی، کادمیم و مس دارای غنی‌شدگی متوسط بوده و فلزات نیکل، کروم و آرسنیک دارای درجه غنی‌شدگی قابل‌توجه هستند. در برخی از مقالات، فلزاتی که ضریب غنی‌شدگی آن‌ها بیش از ۱۰ است ($EF > 10$) را به عنوان فلزات با منشأ غیرطبیعی یا ناشی از فعالیت‌های انسانی در نظر می‌گیرند (Wang *et al.*, 2023). بر این اساس در این مطالعه فلزاتی چون Ni ، Cr ، Cu دارای منشأ عمدتاً طبیعی و فلزات As ، Zn و Cd دارای منشأ عمدتاً غیرطبیعی هستند (شکل ۵).



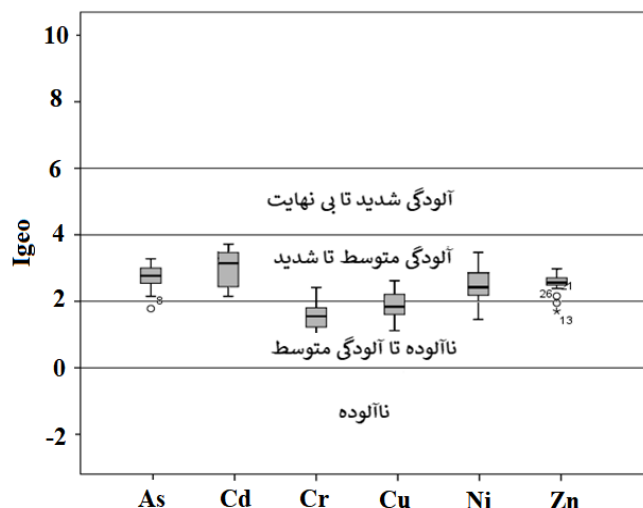
شکل ۵- میانگین ضرایب غنی‌شدگی برای فلزات مورد مطالعه

Fig. 5- Average enrichment factor values for studied metals

شاخص زمین‌انباشت

برای محاسبه ضریب زمین‌انباشت در مطالعه از شیل میانگین به عنوان ماده مرجع استفاده شد. نتایج حاصل بر اساس رده‌بندی مولر در شکل (۶) آورده شده است.

بر این اساس و با توجه به مقادیر میانگین I_{geo} فلزات کروم، نیکل و مس در رده آلودگی متوسط تا شدید و کادمیم، آرسنیک و روی در رده آلودگی شدید قرار می‌گیرند.



شکل ۶- نمودار جعبه‌ای شاخص زمین‌انباشت برای فلزات مورد مطالعه

Fig. 6- Box plot of geoaccumulation indices for metals of interest

گونه‌سازی فلزات در خاک‌های منطقه

همان‌طور که پیش‌تر گفته شد نتایج تجزیه غلظت کل فلزات در خاک تنها می‌تواند اطلاعاتی کلی درباره شدت آلودگی در خاک فراهم آورد و در مورد تحرک پذیری، انحلال‌پذیری، زیست دسترس‌پذیری و یا به طور کلی سرنوشت فلزات در خاک اطلاعاتی در اختیار قرار نمی‌دهد (Qishlaqi et al., 2009). در مطالعات گونه‌سازی معمولاً سه فاز اول روش BCR را فازهای بالقوه دسترس‌پذیر یا ناپایدار می‌نامند چرا که با تغییر شرایط فیزیکوشیمیایی محیط، فلزات همراه با این فازها به صورت متحرک یا زیست دسترس‌پذیر در می‌آیند. فاز چهارم را فاز پایدار یا زیست دسترس‌ناپذیر در نظر می‌گیرند که تقریباً در همه شرایط محیطی فلزات موجود در این فاز (به علت رخداد در شبه بلوری کانی‌ها) به صورت پایدار باقی می‌مانند (Li et al., 2023). در زیر به گونه‌سازی هر یک از فلزات مورد مطالعه در نمونه‌های خاک اشاره می‌شود:

مس

بر اساس نتایج بدست آمده (شکل ۷-a)، بالاترین درصد

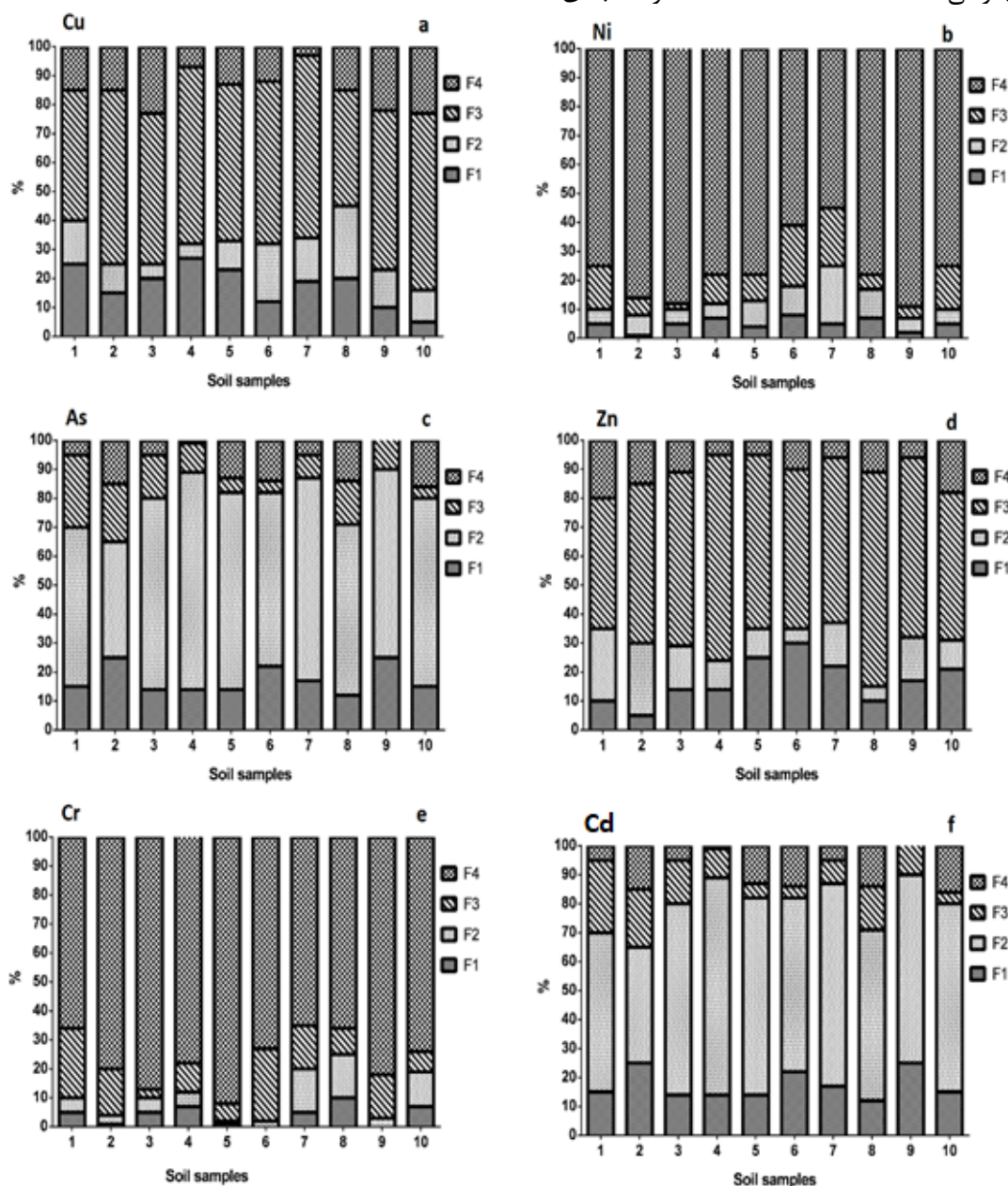
غلظت فلز مس با فاز اکسیدپذیر (متصل به ماده آلی-F3) همراه است (۵۴/۴ درصد). پس از آن به ترتیب فازهای تبادلپذیر/انحلال‌پذیر (F1) با ۲۲/۱ درصد، بازماندی (F4) با ۱۴/۶ درصد و کاهش‌پذیر (F2) با ۹٪ از غلظت کل مس قرار می‌گیرند. همراهی بالای مس با فاز آلی خاک را می‌توان به جذب شدید آن توسط مواد هومیکی خاک نسب داد. زیرا مس با گروه‌های عاملی غنی از الکترون موجود در ماده آلی پیوندهای قوی تشکیل می‌دهد و ثابت تشکیل کمپلکس‌های مس-آلی نیز بالاست (Liu et al., 2022; Alloway, 2013). غلظت بالاتر مس در مجموع فازهای ناپایدار (F1+F2+F3) نسبت به فاز بازماندی (F4) نشان‌دهنده منشأ عمدتاً غیرطبیعی این فلز در خاک‌های مورد مطالعه است.

نیکل

همان‌طور که از شکل (۷-b) پیداست بیش از ۸۰ درصد غلظت کل نیکل در فاز بازماندی (F4) حضور دارد. فازهای اکسیدهای آهن و منگنز (F3) و فاز متصل به ماده آلی (F2) و فاز تبادل‌پذیر (F1)، به ترتیب ۸/۴، ۶/۲ و ۴/۴

نیکل در فاز بازمندی (F4) و درصد ناچیز آن در فازهای ناپایدار (F1+F2+F3) می‌تواند دلیلی بر منشأ عمدتاً طبیعی این عنصر در نمونه‌های خاک باشد (Yang et al., 2022).

درصد از غلظت کل این فلز را در بر می‌گیرند. حضور نیکل در فاز بازمندی، به دلیل جانمایی ایزومورفی این فلز با آهن و آلومینیوم در شبکه کانی‌های سیلیکاته خاک به‌ویژه کانی‌های رسی است (Liu et al., 2022). درصد بالای



شکل ۷- الگوی گونه‌سازی فلزات مورد مطالعه برای ده نمونه خاک منتخب

Fig. 7- Speciation pattern of metals in the 10 selected soil samples

تبادل پذیر/انحلال پذیر (F1) و فاز بازمندی (F4) بدست آمد (به ترتیب ۱۶/۴ درصد و ۱۵ درصد از غلظت کل). همراهی آرسنیک با فاز اکسیدهای آهن و منگنز، ناشی از تمایل ژئوشیمیایی آن به اکسیدهای آهن و منگنز، به‌ویژه در

آرسنیک

بالاترین درصد آرسنیک (حدود ۶۰/۸٪) از فاز کاهش‌پذیر (متصل به اکسیدهای آهن و منگنز-F2) استخراج شد (شکل ۷-۳). پس از آن بالاترین درصد آرسنیک از دو فاز

می‌شود. دو فاز دیگر یعنی فاز متصل به ماده آلی (F2) و فاز تبادل پذیر/ انحلال پذیر (F1) سهم ناچیز و تقریباً برابری از غلظت کروم را دارا هستند (حدود ۳/۸ درصد). غلظت بالای کروم در فاز بازماندی و چیرگی آن بر مجموع فازهای ناپایدار می‌تواند نشانه‌ای از منشأ طبیعی این فلز در خاک‌های مورد مطالعه باشد.

کادمیم

همان‌طور که از شکل (V-f) مشخص است به طور میانگین بیش از ۶۷٪ درصد از غلظت کل فلز کادمیم با فاز اول (انحلال پذیر/ تبادل پذیر-F1) همراه است. این یافته، با نتایج دیگر پژوهش‌ها در این زمینه همخوانی دارد. همراهی کادمیم با فاز انحلال پذیر/تبادل پذیر نشانگر آن است که این فلز یا در شبکه کانی‌های انحلال پذیر (مانند کلسیت) حضور دارد و یا بر روی اجزا جامد خاک مانند کانی‌های رسی، هیدروکسیدهای آهن/منگنز یا کلوئیدهای آلی جذب سطحی شده است که در هر دو شکل ناپایدار است (Wang *et al.*, 2023). جذب سطحی Cd بروی اجزا خاک یا ته‌نشینی آن با کانی کربناته نیز با افزایش pH خاک تشدید می‌شود. درصد غلظت کادمیم در فازهای دوم، سوم و چهارم به ترتیب ۱۲/۲، ۱۷/۴ و ۶/۱ درصد است. بنابراین در مورد کادمیم نیز مجموع سه فاز ناپایدار (F1+F2+F3) بسیار بیشتر از درصد غلظت آن در فاز چهارم است که دلیلی واضح بر منشأ غیرطبیعی این فلز مرتبط با فعالیت‌های کشاورزی در خاک‌های منطقه است.

محاسبه ضریب تحریک پذیری فلزات

در این پژوهش، بر اساس داده‌های بدست آمده از روش استخراج، ضریب تحریک پذیری (Mobility Factor) هر فلز نیز از رابطه زیر محاسبه گردید (Bertoldo *et al.*, 2023):

$$MF = \frac{\sum F_1 + F_2 + F_3}{F_4} \quad (3)$$

نتایج حاصل از محاسبه این ضریب و درصد آن در جدول ۵ آورده شده است.

خاک‌های با pH بیشتر از ۷ است (Zhang *et al.*, 2023). فاز متصل به ماده آلی (F3) کمترین درصد آرسنیک را در خود جای داده است (حدود ۷/۸٪ از غلظت کل) که احتمالاً به دلیل قلیایی بودن pH خاک است. در مورد آرسنیک نیز همان‌طور که مشاهده می‌شود مجموع سه فاز اول (F1+F2+F3) از فاز بازماندی (F4) بیشتر است که می‌تواند نشان‌دهنده منشأ غیرطبیعی این فلز در نمونه‌های خاک باشد.

روی

بر اساس نتایج به دست آمده، ۵۸/۲٪ از فلز روی از مرحله اکسیدپذیر (متصل به ماده آلی-F3) بدست آمد و ۱۷٪ از غلظت کل این فلز نیز از مرحله کاهش پذیر (از فاز اکسیدهای آهن و منگنز-F2) استخراج گردید (شکل d-۷). فاز تبادل پذیر/انحلال پذیر (F1) و بازماندی (F4) نیز به طور میانگین به ترتیب ۱۳/۶ و ۱۱/۲ درصد روی را شامل می‌شوند. روی در شرایط قلیایی (pH>7) با مواد آلی خاک (به‌ویژه هومین ها) تشکیل کمپلکس‌های ارگانومتالیک پایدار می‌دهد (Zhang *et al.*, 2023). این مسئله همچنین نشان می‌دهد که روی احتمالاً به صورت کودهای آلی در حین فعالیت‌های کشاورزی به خاک منطقه اضافه شده است. بالا بودن غلظت روی در مجموع فازهای ناپایدار نسب به فاز بازماندی نیز مؤید آن است که روی عمدتاً توسط عوامل غیرطبیعی (یعنی فعالیت‌های کشاورزی) به خاک‌های منطقه اضافه شده است.

کروم

روند گونه‌سازی فلز کروم تا حد زیادی شبیه به فلز نیکل است که نشان‌دهنده هم منشأ بودن این دو فلز در نمونه‌های خاک مورد مطالعه است. بالاترین میانگین درصد غلظت کروم (حدود ۸۱/۱٪) از فاز بازماندی بدست آمد (شکل V-e). زیرا Cr^{+3} مانند نیکل جایگزین Al^{+3} و Fe^{+3} در شبکه کانی‌های سیلیکاته خاک می‌شود (Kumari *et al.*, 2021). پس از آن فاز سوم (متصل به اکسیدهای آهن و منگنز-F3) حدود ۱۱/۸ درصد از غلظت کل کروم را شامل

جدول ۵- مقادیر میانگین ضریب تحریر پذیر برای فلزات مورد مطالعه

Table 5. Mean values of mobility factors for the examined metals

	Cu	Zn	As	Cr	Cd	Ni
MF	0.96	1.11	0.161	0.014	1.23	0.047

ارزیابی نشان داد که غلظت همه فلزات مورد خاک‌های مورد مطالعه از مقادیر پوسته‌ای و میانگین خاک‌های جهانی بالاتر رفته است. کروم، نیکل و مس در رده آلودگی متوسط تا شدید، کادمیم، آرسنیک و روی در رده آلودگی شدید قرار می‌گیرند. کروم و نیکل منشاء احتمالاً طبیعی داشته و از سنگ بستر افیولیتی منطقه ناشی شده‌اند در حالی که فلزات روی، کادمیم، مس و آرسنیک به احتمال زیاد ناشی از فعالیت‌های کشاورزی گسترده در منطقه هستند. در نمونه‌های مورد مطالعه، فلزات کروم و نیکل عمدتاً با فاز بازماندی، روی و مس با فاز متصل به ماده آلی، کادمیم با فاز تبادل پذیر/انحلال پذیر و آرسنیک با فاز متصل به اکسیدهای آهن-منگنز همراه هستند. فلزات روی، مس و آرسنیک که درصد بالایی از غلظت کل آنها در سه فاز اول قرار گرفته است دارای تحرک پذیری بیشتری بوده و در مقابل نیکل و کروم که درصد بالایی از غلظت آنها از فاز بازماندی استخراج شد تحرک پذیری و زیست‌دسترس پذیری کمتری در خاک دارند. نتایج این پژوهش به طور کلی نشان داد که برای ارزیابی دقیق آلودگی فلزی در خاک‌های یک منطقه و تعیین منشاء احتمالی آنها علاوه بر غلظت کل فلزات می‌باید گونه‌های شیمیایی آنها نیز در خاک تعیین گردد. در انتها بر اساس نتایج این پژوهش پیشنهاد می‌شود که غلظت فلزات در محصولات کشاورزی منطقه نیز مورد بررسی قرار گرفته و رابطه آن با غلظت و گونه‌سازی فلزات در خاک ارزیابی شود.

سپاسگزاری

از معاونت پژوهشی و فناوری دانشگاه صنعتی شاهرود به خاطر تأمین مالی این پژوهش قدردانی می‌گردد. این پژوهش از حمایت مالی نهاد یا سازمان دیگری برخوردار نبوده است.

همان‌طور که مشاهده می‌شود به ترتیب فلزات کادمیم، روی و مس به دلیل داشتن درصد استخراج بالاتر در فازهای اول تا سوم دارای ضریب تحرک پذیری بیشتری هستند. دو فلز نیکل و کروم دارای کمترین ضریب تحرک پذیری هستند چراکه بخش اعظم غلظت کل آنها در فاز بازماندی قرار دارد. به طور کلی فلزاتی که ضریب تحرک پذیری بالاتری دارند زیست دسترس پذیری بیشتری داشته و در نتیجه به آسانی جذب ریشه گیاهان شده و یا از خاک وارد سیستم‌های آب‌های زیرزمینی می‌شوند (Alloway, 2013). در این میان سه فلز کادمیم، مس و روی به دلیل داشتن ضریب تحرک پذیری بالاتر نسبت به سایر فلزات زیست دسترس پذیری بالاتری نیز در خاک خواهند داشت. در هر حال باید توجه داشت که مقادیر ضریب تحرک پذیری برای همه فلزات در این مطالعه عدد پابینی بدست آمد و لذا با توجه به شرایط فیزیکی و شیمیایی نمونه های خاک، احتمال یا ریسک انتقال این فلزات به گیاهان یا محصولات کشاورزی در منطقه مورد مطالعه در حال حاضر اندک ارزیابی می‌شود.

نتیجه‌گیری

این پژوهش با هدف ارزیابی غلظت کل، منشاء و گونه‌سازی شیمیایی فلزات سنگین و شبه فلزات منتخب (As, Zn, Cd, Cu, Cr, Ni) در خاک‌های کشاورزی منطقه جوبین در استان خراسان رضوی صورت گرفته است. برای این منظور ۲۷ نمونه خاک به صورت تصادفی از منطقه برداشت و ضمن تعیین غلظت کل فلزات، پارامترهای فیزیکی و شیمیایی نمونه‌های خاک (میزان ماده آلی، pH و بافت) نیز اندازه‌گیری گردید. برای تعیین گونه‌های یا فازهای شیمیایی فلزات در نمونه‌های خاک هم از روش BCR بهبودیافته استفاده شد. نتایج این

References

منابع

- Akbari, S., Karimi, A. and Lakzian, A., 2022. Pedogenesis and distribution of Ni and Cr in an ultramafic soil toposequence under arid climate. *Eurasian Soil Science*. 55, 520–532. <https://doi.org/10.1134/S1064229322040020>.
- Alloway, B.J., 2013. Sources of heavy metals and metalloids in soils. In: Alloway, B.J. (Eds). *Heavy Metals in Soils. Trace Metals and Metalloids in Soils and their Bioavailability*. Springer-Verlag, Dordrecht, the Netherlands, pp.11-50.
- Bertoldo, L.A., Ribeiro, A. and Reis, C.E.S., 2023. Environmental risk assessment of potentially toxic elements in Doce River watershed after mining sludge dam breakdown in Mariana, MG, Brazil. *Environmental Monitoring and Assessment*. 195, 539-545. <https://doi.org/10.1007/s10661-023-11080-5>.
- Bowen, H.J.M., 1979. *Environmental Chemistry of the Elements*. Academic Press, London, UK.
- Huang, C., Guo, Z., Li, T., Xu, R., Peng, C. and Gao, Z., 2023. Source identification and migration fate of metal(loid)s in soil and groundwater from an abandoned Pb/Zn mine. *Science of the Total Environment*. 895, 165037. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.165037>.
- Jiang, H.H., Cai, L.M., Wen, H.H., Hu, G.C., Chen, L.G. and Luo, J., 2020. An integrated approach to quantifying ecological and human health risks from different sources of soil heavy metals. *Science of the Total Environment*. 701, 134466. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.134466>.
- Kabata-Pendias, A. and Mukherjee, A.B., 2007. *Trace elements from soil to human*. Springer Science and Business Media, Heidelberg, Germany.
- Kabata-Pendias A. and Pendias, H., 2001. *Trace elements in soils and plants*. CRC Press, Washington, USA.
- Kumari, N. and Mohan, C., 2021. Basics of clay minerals and their characteristic properties. *Clay Mineralogy*. 1–29. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-91858-9.00004-5>.
- Kharvi, A., 2011. Estimate deep percolation plain and its impact on wells of piezometers -A case of study in Jovain plain. Ms.c Thesis. Ferdowsi University of Mashhad, Mashhad, Iran
- Li, Y., Ajmone-Marsan, F. and Padoan, E., 2023. Combining DGT with bioaccessibility methods as tool to estimate potential bioavailability and release of PTEs in the urban soil environment. *Science of The Total Environment*. 857, 159597. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.159597>.
- Liu, W., Hu, T., Mao, Y., Shi, M., Cheng, C., Zhang, J., Qi, S., Chen, W. and Xing, X., 2022. The mechanistic investigation of geochemical fractionation, bioavailability and release kinetic of heavy metals in contaminated soil of a typical copper-smelter. *Environmental Pollution*. 306, 119391. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2022.119391>.
- Martin, A.P., Lim, C., Kah, M., Rattenbury, M.S., Rogers, K.M., Sharp, E.L. and Turnbull, R.E., 2023. Soil pollution driven by duration of urbanization and dwelling quality in urban areas: An example from Auckland, New Zealand. *Applied Geochemistry*. 148, 105518. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2022.105518>.
- Morrison, J., Goldhaber, M., Mills, Christopher, Breit, G., Hooper, R., Holloway, J., Diehl, S. and Ranville, J., 2015. Weathering and transport of chromium and nickel from serpentinite in the coast range ophiolite to the Sacramento Valley, Ca, USA. *Applied Geochemistry*. 61, 72-86. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2015.05.018>.
- Müller, G., 1969. Index of geoaccumulation in the sediments of the Rhine River. *Geojournal*. 2, 108–118. <https://doi.org/10.1007/s10661-007-9678-2>.
- Nelson, R.E., 1982. Carbonate and gypsum. In: Page, A.L., Miller, R.H., Keeney, D.R. (Eds.), *Methods of Soil Analysis*. American Society of Agronomy Inc, Wisconsin, pp.181–197.
- Nicholson, F.A., Smith, S.R., Alloway, B.J., Carlton-Smith, C. and Chambers, B.J., 2003. An inventory of heavy metals inputs to agricultural soils in England and Wales. *Science of the Total Environment*. 311, 205–219. [https://doi.org/10.1016/S0048-9697\(03\)00139-6](https://doi.org/10.1016/S0048-9697(03)00139-6).
- Park, H.J., Kim, S.U., Jung, K.Y., Lee, S., Choi, Y.D., Owens, V.N., Kumar, S., Yun, S.W. and Hong, C.O., 2021. Cadmium phytoavailability from 1976 through 2016: changes in soil amended with phosphate fertilizer and compost. *Science of the Total Environment*. 762, 143132. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.143132>.
- Qishlaqi, A., Moore, F. and Forghani, G., 2009. Characterization of metal pollution in soils under two landuse patterns in the Angouran region, NW Iran: a study based on multivariate data analysis. *Journal of Hazardous Materials*. 172, 374–384. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.07.024>.
- Rauret, G., López-Sánchez, J.F., Sahuquillo, A., Rugiorm, R., Davidson, C., Ure, A. and Quevauiller, P.H., 1999. Improvement of the BCR three step sequential extraction procedure prior to the certification of new sediment and soil reference materials. *Journal of Environmental Monitoring*. 1, 57–61. <https://doi.org/10.1039/A807854H>.

- Reimann, C., Filzmoser, P., Garrett, R. and Dutter, R., 2008. *Statistical data analysis explained: applied environmental statistics with R*. Wiley and Sons, Hoboken, New Jersey, USA.
- Shan, Y., Tysklind, M. and Hao, F., 2013. Identification of sources of heavy metals in agricultural soils using multivariate analysis and GIS. *Journal of Soils and Sediments*. 13, 720–729. <https://doi.org/10.1007/s11368-012-0637-3>.
- Sutherland, R.A., 2000. Bed sediment associated trace metals in an urban stream, Oahu, Hawaii. *Environmental Geology*. 39, 611–627. <https://doi.org/10.1007/s002540050473>.
- Tessier, A., Campbell, P.G. and Bisson, M., 1979. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analytical Chemistry*. 51, 844–851. <https://doi.org/10.1021/ac50043a017>.
- Tian, K., Li, M., Hu, W., Huang, B. and Zhao, Y., 2022. Environmental capacity of heavy metals in intensive agricultural soils: insights from geochemical baselines and source apportionment. *Science of the Total Environment*. 819, 153078. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.153078>.
- Walkey, A. and Black, I.A., 1934. An examination of the Degtiareff method for determining soil organic matter and proposed modification of the chromic acid titration method. *Soil Science*. 63, 29–38. <http://dx.doi.org/10.1097/00010694-193401000-00003>.
- Wang, C.C., Zhang, Q.C., Yan, C.A., Tang, G.Y., Zhang, M.Y., Ma, L.Q., Gu, R. H. and Xiang, P., 2023. Heavy metal(loid)s in agriculture soils, rice, and wheat across China: Status assessment and spatiotemporal analysis. *Science of the Total Environment*. 882, 163361. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.163361>.
- Yang, C. Y., Nguyen, D. Q., Ngo, H. T. T., Navarrete, I. A., Nakao, A., Huang, S. T. and Hseu, Z. Y., 2022. Increases in Ca/Mg ratios caused the increases in the mobile fractions of Cr and Ni in serpentinite-derived soils in humid Asia. *Catena*, 216, 106418. <https://doi.org/10.1016/j.catena.2022.106418>.
- Zhang, K., Yi, Y., and Fang, Z., 2023. Remediation of cadmium or arsenic contaminated water and soil by modified biochar: a review, *Chemosphere*, 311. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.136914>
- Zheng, X., Xu, W., Dong, J., Yang, T., Shangguan, Z., Qu, J., Li, X. and Tan, X., 2022. The effects of biochar and its applications in the microbial remediation of contaminated soil: A review. *Journal of Hazardous Materials*. 438, 129557. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2022.129557>.



*This page is intentionally
left blank.*