

## بررسی زمین‌شیمی زیست‌محیطی اثرات آبیاری پساب بر خاک‌های کشاورزی و سطحی جنوب شهر تربت حیدریه، استان خراسان رضوی، شمال‌شرق ایران

سیدعلی مظهری<sup>۱\*</sup>، فهیمه شبیبانی<sup>۲</sup> و علیرضا مظلومی بجمستانی<sup>۳</sup>

۱، ۲ و ۳- گروه زمین‌شناسی، دانشگاه پیام‌نور، صندوق پستی ۴۶۹۷-۱۹۳۹۵، تهران، ایران

نویسنده مسئول: ali54894@yahoo.com\*

دریافت: ۹۷/۲/۳۱ پذیرش: ۹۷/۶/۱۴

### چکیده

زمین‌های کشاورزی جنوب شهر تربت حیدریه به مدت بیش از ۳۰ سال با پساب شهری آبیاری شده‌اند. در این پژوهش ترکیب شیمیایی و خواص فیزیکوشیمیایی خاک‌های آلوده آبیاری شده با پساب و میزان فلزات سنگین سبزیجات کشت شده بر روی این خاک‌ها تعیین شده و با نمونه‌های غیرآلوده مقایسه شده است. در خاک‌های آلوده میزان pH (۷/۸-۷/۵) کمتر و درصد ماده آلی (بیش از ۲/۳) بیشتر از سایر خاک‌ها (با pH بالای ۸ و درصد ماده آلی کمتر از یک) می‌باشد. مقادیر یکسان اکسیدهای اصلی و روند مشابه الگوهای عناصر نادر خاکی (REE) در تمام نمونه‌های خاکی، مواد مادر مشابه در تشکیل آن‌ها را پیشنهاد می‌دهد. با این حال میزان عناصر کمیاب در خاک‌های آلوده و سایر نمونه‌ها بسیار متفاوت است. خاک‌های آلوده شده با پساب غنی‌شدگی قابل‌ملاحظه در بسیاری از عناصر بالاخص فلزات سنگین نشان می‌دهند. خاک‌های آلوده در مقایسه با سایر نمونه‌ها نسبت‌های  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ،  $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ،  $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  و  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  پایین‌تر و  $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  بالاتری دارند که نشان از تأثیر منابع بشرزاد بر ترکیب این خاک‌ها دارد. زیست‌دسترس‌پذیری فلزات سنگین در خاک‌های آلوده به نسبت سایر خاک‌ها بسیار افزایش یافته و موجب بالا رفتن ضریب انتقال به گیاه و تمرکز بالای فلزات سنگین در سبزیجات کشت شده بر روی این خاک‌ها شده است. غلظت فلزات سنگین Cr، Cd و Pb در سبزیجات آلوده به بالاتر از حداکثر غلظت مجاز می‌رسد.

واژه‌های کلیدی: زمین‌شیمی، پساب، آلودگی خاک، فلزات سنگین، تربت حیدریه

### ۱- مقدمه

محصولات گیاهی کشت شده در آن وجود خواهد داشت که در نهایت بر زنجیره غذایی و سلامت انسان نیز اثرات مخرب برجای خواهد گذاشت (سینگ و همکاران، ۲۰۱۱؛ اسلام و همکاران، ۲۰۱۸). در ایران نیز با توجه به کمبود منابع آبی، بسیاری از زمین‌های کشاورزی اطراف شهرها با پساب آبیاری می‌شوند. البته در سال‌های اخیر محدودیت‌های مختلف از طرف سازمان‌های مسئول، بویژه سازمان محیط‌زیست و وزارت جهاد کشاورزی، در کشت محصولات خاص (سبزیجات و غلات مورد مصرف انسان) اعمال گردیده و از نظر قانونی تنها به برخی محصولات غیر خوراکی یا علوفات دامی اجازه کشت داده می‌شود. اما با این حال در بسیاری از مناطق و به دلایل مختلف، این محصولات همچنان در زمین‌های آبیاری شده با پساب، کشت می‌شوند. یکی از این موارد، زمین‌های کشاورزی جنوب شهر تربت حیدریه است که سابقه استفاده از پساب شهری در آبیاری آن‌ها به بیش از ۳۰ سال می‌رسد. در

کمبود منابع آب‌های سطحی و زیرزمینی، افزایش جمعیت انسان و نیاز روزافزون به محصولات کشاورزی، موجب گسترش استفاده از پساب‌های شهری و صنعتی در آبیاری زمین‌های کشاورزی شده است. در دهه‌های اخیر بالغ بر سه چهارم شهرها در آسیا، آفریقا و آمریکای جنوبی از پساب خود در کشاورزی استفاده کرده‌اند (گوپتا و همکاران، ۲۰۰۸). استفاده از پساب‌ها در آبیاری کشاورزی از نظر اقتصادی به صرفه است چراکه علاوه بر جبران کمبود آب زراعی، مواد مغذی مورد نیاز برای تولید محصولات کشاورزی را نیز فراهم می‌آورد (ورما و همکاران، ۲۰۱۵). البته در کنار این مزایا، استفاده از پساب در کشاورزی می‌تواند موجب ایجاد خطرات زیست‌محیطی مختلف گردد. پساب‌ها در ترکیب خود مقادیر قابل‌توجه از انواع فلزات سنگین و عناصر سمی را دارا می‌باشند و بنابراین اگر یک منطقه به مدت طولانی با پساب آبیاری شود، امکان آلوده شدن خاک و

گردید. در هر محدوده بلوک‌هایی به وسعت ۵/۰ تا ۲ کیلومتر مربع مشخص شده و از هر بلوک سه تا پنج نمونه جمع‌آوری و با هم مخلوط گردید تا نمونه همگنی به وزنی حدود ۳ کیلوگرم از هر بلوک بدست آید (USEPA، ۲۰۱۴). تمام نمونه‌ها از خاک‌های سطحی (عمق ۱۰ تا ۲۰ سانتی متر) برداشت شد. این نمونه‌ها شامل دو نمونه از خاک‌های برجای تشکیل شده از سنگ‌های آتشفشانی (نمونه‌های S1 و S2)، دو نمونه از خاک‌های کشاورزی آلوده به پساب (SO1 و SO2)، دو نمونه خاک‌های آلوده کشت نشده (SO3 و SO4)، دو نمونه خاک‌های غیرکشاورزی آلوده نشده (SB1 و SB2) و دو نمونه خاک‌های کشاورزی آلوده نشده (SB3 و SB4) می‌باشند. نمونه‌های بدست آمده در معرض هوا خشک گردید و از الک با قطر منافذ ۲ میلی‌متر عبور داده شد. در هر نمونه خاک پارامترهای فیزیکوشیمیایی یعنی توزیع دانه‌بندی، میزان کربن آلی (TOC)، pH و ظرفیت تبادل کاتیونی (CEC) برای کمک به شناخت بهتر ترکیب خاک و تفسیر ژئوشیمیایی، تعیین گردید.

میزان اسیدیته (pH) نمونه‌های خاک با استفاده از آب و KCl یک مولار با نسبت ۱:۲/۵ محلول/خاک اندازه‌گیری شد. اندازه‌گیری pH نمونه‌ها، با استفاده از دستگاه pH متر مدل UB-5 انجام گردید. TOC با استفاده از مدل اکسیداسیون تعیین گردید. روش مورد استفاده در این اندازه‌گیری، روش Walkley - Black می‌باشد که خاک را با اسید سولفوریک غلیظ و بی‌کرومات، مجاور کرده و بعد از اتمام واکنش اکسایش-کاهش، بی‌کرومات باقی‌مانده با فروآمونیم سولفات، تیترو می‌گردد (شوماچر، ۲۰۰۲). توزیع دانه‌بندی نمونه‌ها با استفاده از روش هیدرومتری و بر اساس استانداردهای ASHTO T88-70 و ASTM D422-63 اندازه‌گیری شد. برای تعیین CEC از دستورالعمل باور و هاچر (۱۹۶۶) استفاده شد. در این روش با استفاده از استات سدیم یک نرمال در  $pH = 8/2$  و محلول استات آمونیاک در  $pH = 7$ ، ظرفیت تبادل یونی با شعله‌سنج اندازه‌گیری می‌شود.

برای تعیین میزان عناصر اصلی و کمیاب نمونه‌های جمع‌آوری شده، آنالیزهای شیمیایی به روش‌های XRF و ICP-MS و در مجموعه آزمایشگاه‌های ActLabs کانادا انجام گرفت. میزان اکسیدهای اصلی در روش XRF پس از گدازش با تترا بورات لیتیم تعیین گردید. دقت آزمایش

این مطالعه ترکیب شیمیایی خاک‌های آبیاری شده با پساب و سبزیجات کشت شده در این منطقه تعیین شده و با نمونه‌های غیر آلوده مقایسه می‌شود. در این تحقیق علاوه بر انجام ارزیابی‌های رایج زیست‌محیطی، خواص ژئوشیمیایی خاک‌های سطحی (شامل اکسیدهای اصلی، عناصر کمیاب و نسبت‌های ایزوتوپی سرب) تعیین شده و ارتباط آن‌ها با مواد مادر و تغییرات شیمیایی حاصل از آبیاری پساب بر آن‌ها نیز مورد بررسی قرار خواهد گرفت. نتایج حاصل از این تحقیق می‌تواند در تعیین عوامل ژئوشیمیایی مؤثر در خاک‌های آبیاری شده با پساب در نواحی دیگر نیز به کار گرفته شود و همچنین در کنترل آلودگی محلی و مدیریت استفاده از پسماند مورد استفاده قرار گیرد.

## ۲- موقعیت جغرافیایی و زمین‌شناسی

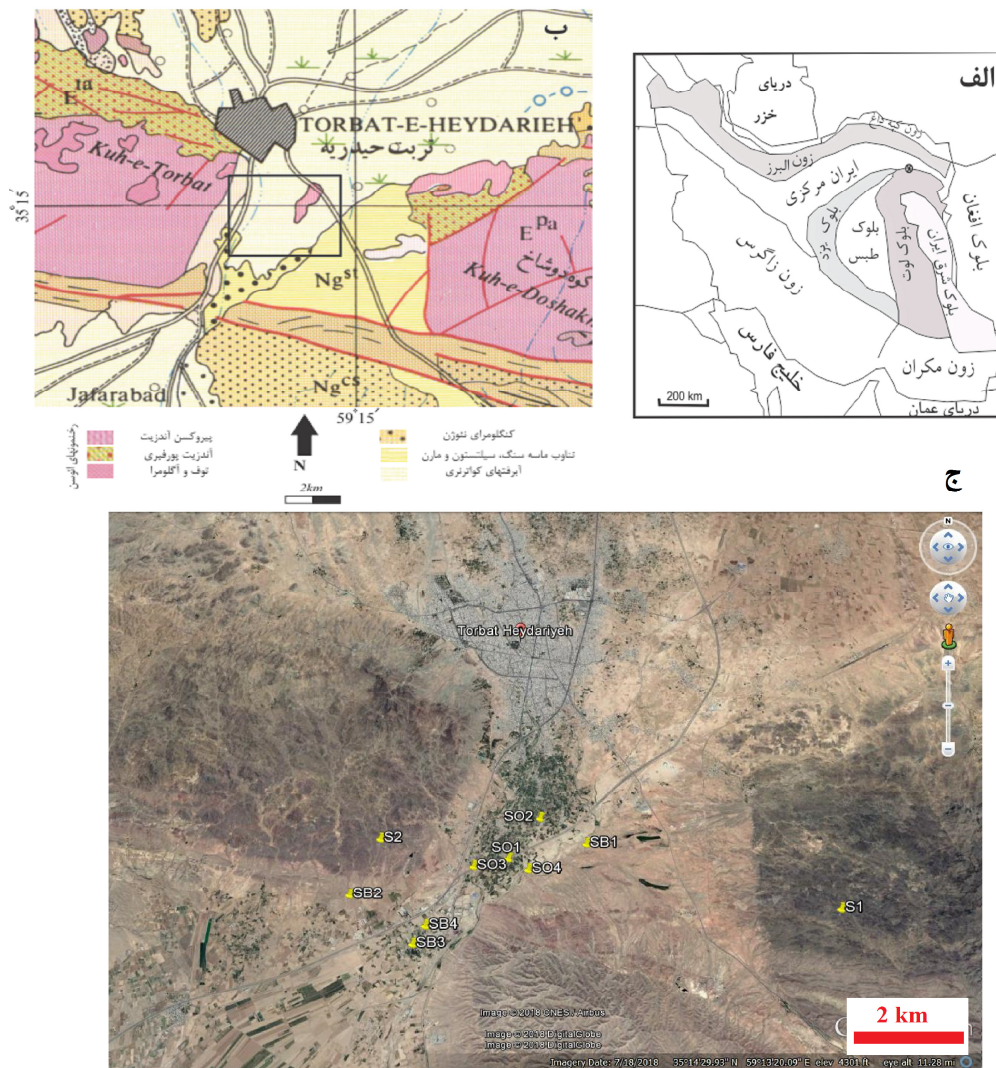
محدوده مورد مطالعه در استان خراسان رضوی و جنوب شهر تربت حیدریه، بین طول‌های جغرافیایی  $59^{\circ} 14'$  -  $59^{\circ} 11'$  شرقی و عرض‌های جغرافیایی  $35^{\circ} 16'$  -  $35^{\circ} 12'$  شمالی واقع است. این منطقه از نظر زمین‌شناسی در مرز زون ایران مرکزی و بلوک لوت قرار می‌گیرد (شکل ۱ الف). منطقه تربت حیدریه بین دو گسل اصلی درونه در جنوب و تکنار (ریوش) در شمال قرار دارد که از این ناحیه به عنوان زون تکنار یاد شده است (لیندبرگ و همکاران، ۱۹۸۳). در مطالعات مختلف زمین‌شناسی به این ناحیه اسامی دیگری همچون کمربند ولکانیکی-پلوتونیک خواف- برداسکن نیز اطلاق شده است (مظلومی‌بجستانی و همکاران، ۱۳۸۷). از نظر سنگ‌شناسی انواع سنگ‌های آتشفشانی (پیروکسن آندزیت و آندزیت پورفیری) و آذرآواری (توف و آگلومرا) رخنمون‌های اصلی منطقه مورد مطالعه را شکل می‌دهند (شکل ۱ ب). تنوعی از سنگ‌های رسوبی نئوژن و آبرفت‌های کواترنر سایر بخش‌های این منطقه را می‌پوشانند (واعظی‌پور و همکاران، ۱۳۷۰). خاک‌های آبیاری شده با پساب شهری در آبرفت‌های جنوب تربت قرار گرفته‌اند (شکل ۱ ج).

## ۳- مواد و روش‌ها

با توجه به بررسی‌های مقدماتی و اهداف مورد نظر از این پژوهش، ۱۰ محدوده برای نمونه‌برداری خاک انتخاب

تشخیص اکسیدها و عناصر مختلف در دو ردیف آخر جدول پیوست ارائه شده است. همان طور که در جدول دیده می‌شود، حد تشخیص فلزات سنگین به نسبت بالاست و به همین علت و برای بدست آوردن نتایج دقیق‌تر، میزان فلزات سنگین با استفاده از روش طیف‌سنجی جذباتمی (AAS) نیز اندازه‌گیری شد. بحث و تفسیر ارائه شده برای عناصر سنگین خاک‌ها بر اساس نتایج AAS خواهد بود.

۱/۵٪± برای تمرکز ۱۰٪ وزنی می‌باشد. آماده‌سازی نمونه برای آنالیز ICP-MS بدین شکل صورت گرفت: ابتدا ۰/۱۰ گرم از پودر نمونه در  $\text{HNO}_3 + \text{HF}$  حل شده و سپس در یک ظرف تفلونی به میزان ۱۸۰ درجه سانتی‌گراد نمونه حرارت داده شد تا تبخیر کامل صورت گرفته و نمونه خشک گردد. سپس نمونه در ۱۰۰ میلی‌لیتر محلول ۴٪  $\text{HNO}_3$  حل گردید. دقت داده‌ها بیش‌تر از ۵٪± برای یک غلظت ۱۰ ppm می‌باشد. حد



شکل ۱. الف) موقعیت منطقه مورد مطالعه در نقشه زمین‌شناسی ساختاری ایران (نوی، ۱۳۵۵). موقعیت منطقه مورد مطالعه با دایره نمایش داده شده است. ب) نقشه زمین‌شناسی ناحیه تربت حیدریه (واعظی‌پور و همکاران، ۱۳۷۰). موقعیت منطقه مورد مطالعه با چهارگوش نشان داده شده است. ج) محل نمونه‌برداری خاک‌های مورد مطالعه در تصویر هوایی. توضیح نمونه‌ها در متن آورده شده است.

(لیندسی، ۱۹۷۸). برای این کار ابتدا ۵/۷ میلی‌لیتر اسید استیک به ۵۰۰ cc آب مقطر اضافه شد. سپس ۶۴/۳ میلی‌لیتر از NaOH یک نرمال به محلول اضافه و حجم

برای به دست آوردن میزان دسترسی زیستی فلزات سنگین (Zn, Pb, Ni, Cu, Cr, Co, Cd) از روش DTPA (دی‌اتیلن ترامین پنتا استیک اسید) استفاده شد

(کیرزاک و همکاران، ۲۰۰۸). این محلول تا دمای  $C^{\circ}$  ۱۳۰ حرارت داده شد تا حجم محلول به ۳ میلی‌لیتر کاهش یابد. سپس محلول سرد شد و با استفاده از کاغذ صافی Whatman 42 به درون فلاسک ۲۵ mL فیلتر شد. پس از آن محلول فیلترشده تا علامت فیلتر روی فلاسک، رقیق شد (کیرزاک و همکاران، ۲۰۰۸). میزان فلزات سنگین در هر محلول با روش AAS تعیین گردید.

برای مقایسه تفاوت ترکیب گیاهان در خاک‌های آلوده و غیر آلوده، مقادیر ضریب انتقال (TF) و فاکتور غنی‌شدگی انتقال<sup>۲</sup> (TEF) محاسبه گردید. ضریب انتقال از طریق تقسیم غلظت یک عنصر در گیاه به غلظت عنصر در کل خاک بدست می‌آید (ژو و همکاران، ۲۰۱۲). فاکتور غنی‌شدگی انتقال از طریق رابطه زیر محاسبه می‌شود (چاری و همکاران، ۲۰۰۸):

$$TEF = (P_p / C_p) / (P_N / C_N) \quad (2)$$

در این فرمول  $P_p$  و  $P_N$  به ترتیب غلظت عنصر در گیاه آلوده و غیر آلوده و  $C_p$  و  $C_N$  غلظت عنصر در خاک کل آلوده و غیر آلوده می‌باشند.

#### ۴- نتایج و بحث

##### ۴-۱- خواص فیزیکوشیمیایی نمونه‌های خاک

نتایج آزمایش‌های فیزیکوشیمیایی خاک‌های مورد مطالعه در جدول ۱ ارائه شده است. اندازه قطر دانه‌ها در نمونه‌ها بین ۱۷-۳۴٪ رس، ۴۵-۳۰٪ سیلت و ۵۳-۲۵٪ ماسه تغییر می‌کند و از نظر رده‌بندی بافتی خاک‌ها (USDA، ۱۹۹۳) در محدوده لومی تا لومی سیلتی- لومی ماسه‌ای قرار می‌گیرند. به طور کلی تفاوت قابل‌ملاحظه‌ای در ترکیب دانه‌بندی انواع خاک‌ها دیده نمی‌شود. تغییرات ظرفیت تبادل کاتیونی در خاک‌های مورد مطالعه نیز نامنظم و در محدوده  $16/33 - 12/51 \text{ cmol} + \text{kg}^{-1}$  می‌باشد. میزان مواد آلی در خاک‌های غیرکشاورزی مورد مطالعه بسیار پایین و در حدود ۰/۷٪ می‌باشد. این مقدار در زمین‌های غیرکشاورزی آلوده شده به پساب تا حدود یک درصد افزایش می‌یابد درحالی‌که میزان TOC خاک‌های کشاورزی غیر آلوده و آلوده به ترتیب به بیش از ۲/۳٪ و ۳/۵٪ می‌رسد (شکل ۲). البته به طور مسلم کودهای حیوانی مورد استفاده در زمین‌های زراعی در افزایش میزان TOC این خاک‌ها نقش داشته است.

آن به وسیله آب مقطر به یک لیتر رسانده شد تا pH محلول به دست آمده  $0.5 \pm 4/93$  باشد. سپس به یک گرم از هر نمونه ۱۰ cc از محلول به دست آمده اضافه گردید و به خوبی تکان داده و میزان فلزات سنگین آن به وسیله دستگاه جذب اتمی (مدل Varian AA240) و در دانشگاه علوم پزشکی سبزوار اندازه‌گیری شد. حد تشخیص عناصر در این روش نیز در جدول پیوست آورده شده است.

برای ارزیابی تأثیر آبیاری پساب بر ترکیب فلزات سنگین نمونه‌های مورد مطالعه از شاخص آلودگی<sup>۱</sup> (PI) استفاده شد (ژو و همکاران، ۲۰۱۲):

$$PI = (\text{غلظت عنصر در زمینه} / \text{غلظت عنصر در نمونه}) \quad (1)$$

برای محاسبه شاخص آلودگی از میانگین غلظت عنصر در نمونه خاک‌های برجا و غیرکشاورزی آلوده نشده به عنوان ترکیب خاک زمینه استفاده شد.

ایزوتوپ‌های Pb در پنج نمونه از خاک‌ها با دستگاه Thermo-Finnigan Neptune و به روش طیف‌سنج جرمی پلاسمای زوج القایی چند کالکتوری با وضوح بالا (MC-ICP-MS) در ActLabs کانادا تعیین شد. برای تعیین نسبت‌های ایزوتوپی از دستورالعمل آلوارز-اینگلسیاس و همکاران (۲۰۱۲) پیروی شد. دقت حاصل از این روش برای نسبت‌های ایزوتوپی Pb بدین شکل است: ۰/۰۶٪ برای  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ، ۰/۵٪ برای  $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ، ۰/۸٪ برای  $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  و ۰/۰۲٪ برای  $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ .

نمونه‌های سبزی گشنیز از چهار مزرعه شامل دو زمین زراعی آبیاری شده با پساب (نمونه‌های VO1 و VO2 که به ترتیب بر روی خاک‌های SO1 و SO2 کشت شده‌اند) و دو مزرعه آبیاری شده با آب زیرزمینی (نمونه‌های VB1 و VB2 که به ترتیب بر روی خاک‌های SB3 و SB4 کشت شده‌اند)، برداشت گردید. برای انجام آنالیزها تنها بخش خوراکی (برگ‌ها) گشنیز (بدون ریشه و ...) مورد استفاده قرار گرفت. هر نمونه ابتدا چند بار توسط آب دوبار تقطیر، شستشو داده شد. سپس نمونه‌ها در سایه و دمای حدود ۲۵ درجه سانتی‌گراد خشک گردید. پس از آن گیاه خشک شده خرد و به شکل پودر درآمد و برای آنالیز در ظرف‌های پلی‌اتیلن نگهداری شد. برای انجام آنالیز یک محلول همگن از  $\text{HNO}_3$  و  $\text{H}_2\text{O}_2$  (به نسبت ۱:۲) تهیه شد و یک گرم از پودر نمونه گیاه در آن حل گردید

<sup>2</sup> Transfer enrichment factor

<sup>1</sup> Pollution index

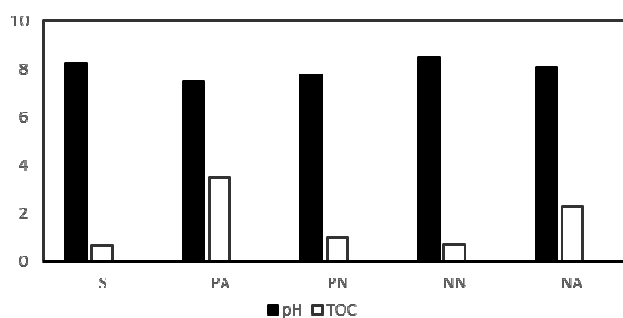
(رودریگوئز و همکاران، ۲۰۰۸). میزان ماده آلی خاک عامل مؤثر دیگر است که به طور مستقیم بر مقدار فلزات سنگین اثر می‌گذارد (سیسک و همکاران، ۲۰۱۳). بسیاری از مطالعات نشان می‌دهد که آبیاری با پساب موجب افزایش TOC خاک خواهد شد (کیزیلوگلو و همکاران، ۲۰۰۸). آبیاری طولانی مدت با پساب در منطقه جنوب تربت حیدریه موجب کاهش نسبی pH و افزایش ماده آلی در مقایسه با خاک‌های اطراف شده است که این امر می‌تواند منجر به افزایش زیست‌دسترس‌پذیری فلزات سنگین شود. سایر داده‌های شیمیایی نیز این فرضیه را تأیید می‌کند که در ادامه بحث خواهد شد.

مقادیر pH در نمونه‌های مورد مطالعه تفاوت‌هایی را بین خاک‌های آبیاری شده با پساب و سایر نمونه‌ها ظاهر می‌سازد. همه خاک‌های غیرآلوده (اعم از برجا، کشاورزی و غیرکشاورزی) دارای pH بالاتر از ۸ هستند در حالی که این میزان در زمین‌های غیرکشاورزی و کشاورزی آلوده به پساب به ترتیب به ۷/۷۸-۷/۷۶ و ۷/۵۲-۷/۴۸ کاهش می‌یابد. اسیدیته یک فاکتور کلیدی در کنترل تحرک و زیست‌دسترس‌پذیری فلزات و عناصر سمی می‌باشد (مک‌برد، ۱۹۸۹) چرا که با کاهش pH بر زیست‌دسترس‌پذیری اغلب فلزات سنگین افزوده می‌گردد.

جدول ۱. خواص فیزیکوشیمیایی خاک‌های مورد مطالعه. TOC و توزیع ذرات بر حسب درصد و CEC بر حسب  $\text{cmol}+\text{kg}^{-1}$  می‌باشد. S = خاک‌های برجا؛ PA = خاک‌های زراعی آلوده؛ PN = خاک‌های غیرکشاورزی آلوده؛ NN = خاک‌های غیرکشاورزی آلوده نشده؛ NA = خاک‌های کشاورزی آلوده نشده

Sample	ID	pH	TOC	CEC	Sand	Silt	Clay
S1	S	۸/۲۶	۰/۶۷۲	۱۴/۷۶	۴۱	۳۴	۲۵
S2	S	۸/۲۹	۰/۷۰۳	۱۵/۳۲	۳۱	۴۵	۲۴
SO1	PA	۷/۵۲	۳/۵۰۷	۱۲/۵۱	۳۵	۳۹	۲۶
SO2	PA	۷/۴۸	۳/۵۴۳	۱۴/۸۶	۵۳	۳۰	۱۷
SO3	PN	۷/۷۶	۰/۹۳۵	۱۳/۵۷	۳۸	۳۵	۲۷
SO4	PN	۷/۷۸	۱/۰۶۰	۱۴/۴۸	۴۸	۳۱	۲۱
SB1	NN	۸/۴۳	۰/۷۲۱	۱۵/۶۶	۳۸	۳۸	۲۴
SB2	NN	۸/۵۶	۰/۷۴۵	۱۵/۱۵	۴۹	۳۲	۱۹
SB3	NA	۸/۱۲	۲/۲۸۴	۱۶/۳۳	۲۵	۴۱	۳۴
SB4	NA	۷/۹۸	۲/۳۱۲	۱۲/۹۰	۴۰	۳۷	۲۳

physicochemical properties



شکل ۲. مقایسه میانگین مقادیر pH و TOC (%) در خاک‌های مورد مطالعه. S = خاک‌های برجا؛ PA = خاک‌های کشاورزی آلوده؛ PN = خاک‌های غیر کشاورزی آلوده؛ NN = خاک‌های غیر کشاورزی آلوده نشده؛ NA = خاک‌های کشاورزی آلوده نشده

۴۲/۴۵ درصد وزنی و  $\text{Al}_2\text{O}_3$  بین ۲۴-۲۵ wt% تغییر می‌کند. مقادیر سایر اکسیدهای اصلی نیز تغییرات کمی نشان داده و تفاوت معنی‌داری بین نمونه‌های گروه‌های مختلف خاکی دیده نمی‌شود. بنابراین از نظر ترکیب

#### ۲-۴- ترکیب شیمیایی خاک‌های سطحی

نتایج آنالیز کامل شیمیایی خاک‌های مورد مطالعه در جدول پیوست آورده شده است. تغییر ترکیب اکسیدهای اصلی در نمونه‌ها محدود است. میزان  $\text{SiO}_2$  از ۴۱/۱۴ تا

طریق عوامل مختلف همچون استفاده از کودهای شیمیایی یا آبیاری با پساب صورت می‌گیرد (احمد و همکاران، ۲۰۱۲؛ رومیک و همکاران، ۲۰۱۴). میزان فلزات سنگین در خاک‌های کشاورزی غیرآلوده در جنوب تربت حیدریه کمی بیش‌تر از خاک زمین می‌باشد که می‌توان آنرا به استفاده از کودهای فسفاته نسبت داد، اما غنی‌شدگی شدید نمونه‌های آلوده شده (هم کشاورزی و هم غیرکشاورزی) نشان از تأثیر آبیاری با پساب بر تجمع این فلزات سنگین در خاک دارد (شکل‌های ۳ و ۵).

#### ۳-۴- بخش قابل دسترس<sup>۱</sup> و زیست‌دسترس- پذیر<sup>۲</sup> خاک‌ها

با وجود اینکه غلظت عناصر در کل خاک می‌تواند معیاری در تعیین میزان آلودگی باشد و بسیاری از شاخص‌ها و استانداردها براساس آن تعریف شده است، مطالعات مختلف نشان داده که غلظت کل خاک همیشه مؤید میزان آلودگی نیست چرا که در بسیاری از موارد ممکن است عناصر در بخش‌هایی از ساختار و کانی‌های خاک قرار گرفته باشند که پایدار و غیرقابل دسترس از نظر زیستی باشند (مظهری و همکاران، ۱۳۹۲). از این رو تعیین میزان بخش‌های قابل دسترس و ناپایدار خاک که دارای پتانسیل خطر زیست‌محیطی باشند، از اهمیت خاصی در مطالعات محیطی برخوردار است.

برای تعیین بخش قابل دسترس فلزات سنگین در خاک‌های مورد مطالعه از روش DTPA استفاده شد. مطالعات مختلف نشان داده که DTPA از نظر تنوری، کاربردی و عملی می‌تواند معیاری مناسب برای تعیین میزان دسترسی فلزات سنگین در خاک باشد (کوانتین و همکاران، ۲۰۰۸؛ مظهری و همکاران، ۲۰۱۷). در جدول ۲ میزان فلزات سنگین استخراج شده در خاک‌ها به روش DTPA نشان داده شده است. همانطور که از داده‌ها برمی‌آید، تمرکز فلزات استخراج شده در نمونه‌های خاک آلوده بسیار بیش‌تر از سایر خاک‌ها می‌باشد. بالاترین مقادیر استخراج شده مربوط به عناصر Zn و Pb بوده و پس از آن Cu، Ni و Co قرار می‌گیرند. کمترین میزان استخراج فلزات به روش DTPA در عناصر Cr و Cd دیده می‌شود (شکل ۶ الف).

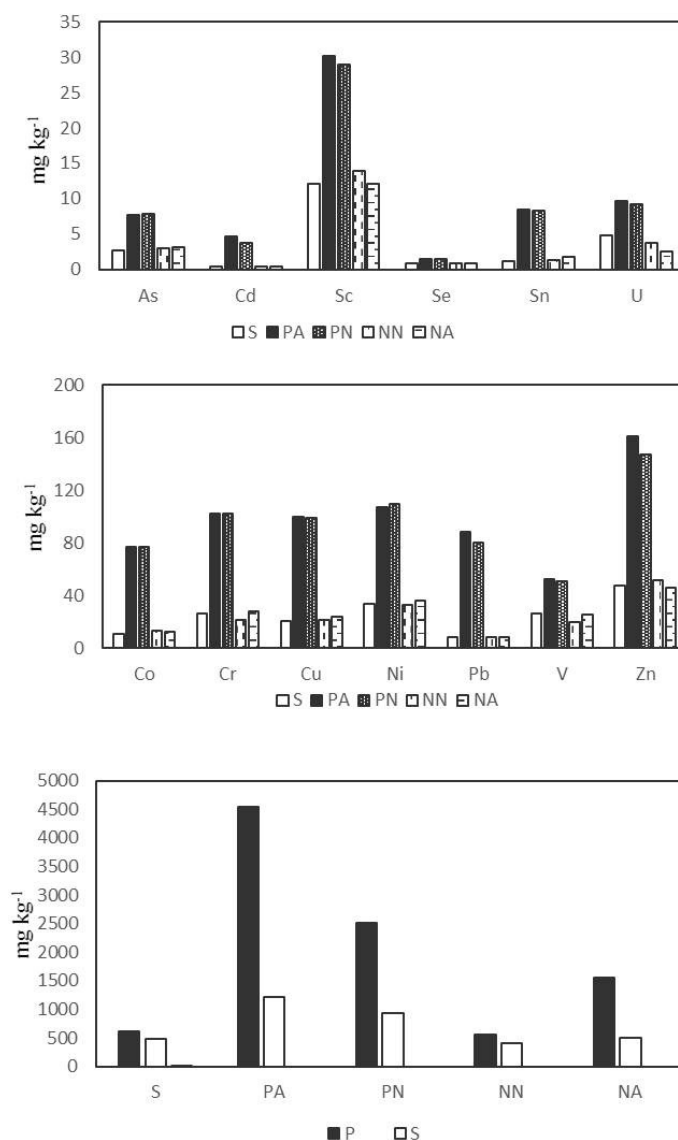
اکسیدهای اصلی، تمام خاک‌ها ترکیب مشابه با خاک‌های برجای حاصل از سنگ‌های آتشفشانی دارند و بنابراین، احتمال منشأ گرفتن تمام خاک‌ها از این سنگ‌ها وجود دارد.

برخلاف اکسیدهای اصلی، ترکیب عناصر کمیاب در بین خاک‌های آلوده به پساب و سایر خاک‌ها تفاوت بارزی نشان می‌دهد. خاک‌های آبیاری شده با پساب غنی‌شدگی قابل‌ملاحظه‌ای را در بسیاری از عناصر شامل عناصر غیرفلزی (فسفر و گوگرد)، شبه‌فلزی (آرسنیک و آنتیموان) و بالاخص فلزات (Zn، V، U، Sn، Se، Sc، Pb، Ni، Cu، Cr، Co، Cd) نشان می‌دهند (شکل ۳). این افزایش غلظت موجب شده که میزان برخی فلزات سنگین در خاک‌های آبیاری شده با پساب همچون Co، Ni و Pb از حداکثر غلظت مجاز تعیین شده استاندارد ملی (سازمان ملی محیط‌زیست ایران، ۱۳۹۲؛ جدول پیوست) بیش‌تر شود. نمونه خاک‌های مورد مطالعه در نمودارهای بهنجار شده نسبت به کندریت، الگوهای مشابه با غنی‌شدگی یکسان عناصر نادر خاکی سبک (LREE) نسبت به عناصر نادر خاکی سنگین (HREE) ( $La_N/Lu_N = 15/5 - 15/8$ ) و اندکی ناپهنجاری منفی یوروپیم ( $Eu/Eu^* = 0/85 - 0/92$ ) نشان می‌دهند (شکل ۴). این ساختار هماهنگ می‌تواند بازگوکننده مواد مادر یکسان در تشکیل خاک‌های جنوب تربت حیدریه باشد (مظهری و شریفیان عطار، ۲۰۱۵؛ مینگ یانگ و همکاران، ۲۰۱۰). با این حال میزان عناصر نادر خاکی (REE) در خاک‌های آلوده ( $287 - 177 \text{ mg kg}^{-1}$ ) افزایش قابل‌توجهی نسبت به سایر خاک‌ها ( $\Sigma REE = 93 - 147 \text{ mg kg}^{-1}$ ) دارد. در نگاهی دقیق‌تر می‌توان دریافت که در بین گروه‌های آلوده و آلوده نشده، خاک‌های کشاورزی به نسبت مقادیر REE بالاتری از خاک‌های غیرکشاورزی دارا می‌باشند (شکل ۴).

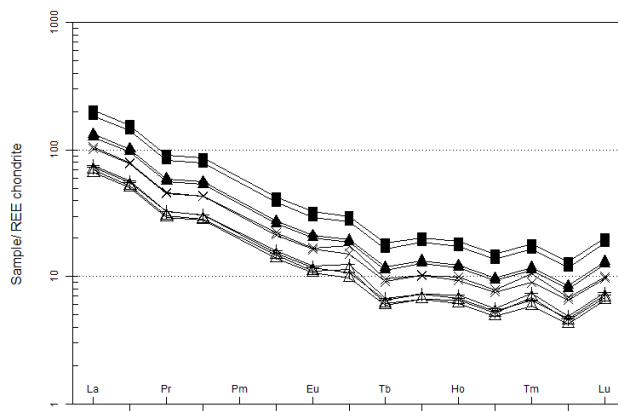
مقادیر محاسبه شده شاخص آلودگی (PI) از طریق فرمول (۱)، حکایت از غنی‌شدگی شدید فلزات سنگین در خاک‌های آبیاری شده با پساب دارد. میزان کادمیم و سرب در این خاک‌ها به بیش از ۱۰ برابر خاک‌های زمینه افزایش یافته است. غلظت عناصر کبالت و قلع به بیش از ۶ برابر، کروم و مس فراتر از ۴ برابر، روی و نیکل بالغ بر ۳ برابر و آرسنیک بالای ۲/۵ برابر خاک‌های زمینه رسیده است (شکل ۵). غنی‌شدگی این فلزات در خاک‌ها از

<sup>1</sup> available portion

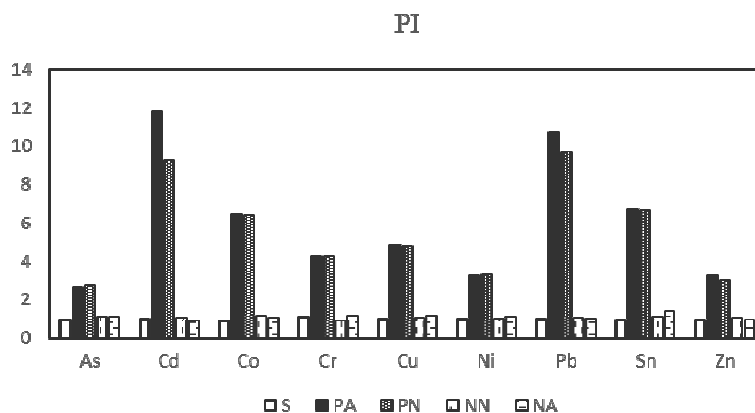
<sup>2</sup> bioavailability



شکل ۳. مقایسه مقادیر عناصر کمیاب در انواع خاک‌های مورد مطالعه. S = خاک‌های برجا؛ PA = خاک‌های کشاورزی آلوده؛ PN = خاک‌های غیرکشاورزی آلوده؛ NN = خاک‌های غیرکشاورزی آلوده نشده؛ NA = خاک‌های کشاورزی آلوده نشده



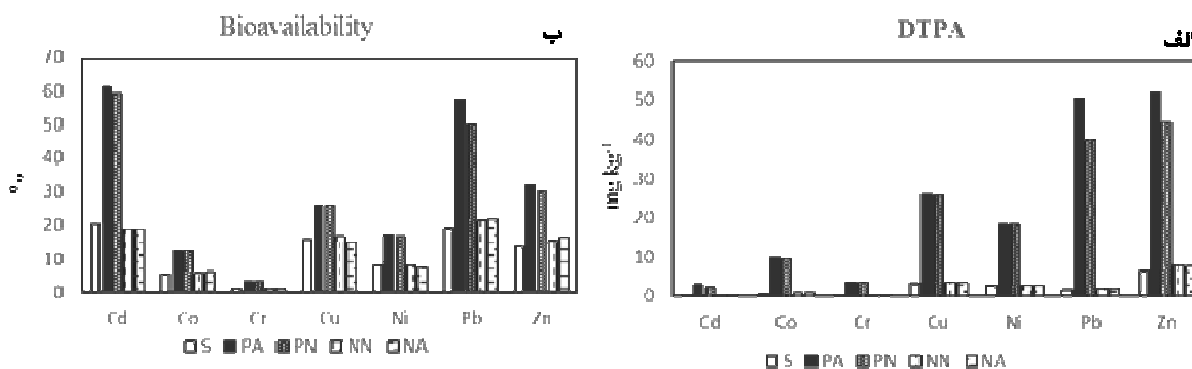
شکل ۴. الگوی بهنجار شده نسبت به کندریت برای خاک‌های منطقه (مقادیر بهنجار شده از [۳۵]). S = خاک‌های زراعی آلوده؛ PA = خاک‌های غیرکشاورزی؛ NN = خاک‌های کشاورزی آلوده نشده؛ NA = خاک‌های برجا؛ PN = خاک‌های غیرکشاورزی آلوده نشده



شکل ۵. محاسبه شاخص آلودگی فلزات سنگین در خاک‌های مورد مطالعه. علائم همانند شکل ۳ می‌باشد.

البته رابطه بخش قابل دسترس و دسترس‌پذیری زیستی فلزات سنگین کاملاً مشابه نمی‌باشد به طوریکه Cd دارای بالاترین زیست‌دسترس‌پذیری در بین عناصر در خاک‌های آلوده می‌باشد (شکل ۶ ب).

زیست‌دسترس‌پذیری عناصر از درصد تقسیم مقادیر استخراج شده در روش DTPA به غلظت عنصر در کل خاک بدست می‌آید (مظه‌ری و همکاران، ۲۰۱۷). میزان دسترس‌پذیری زیستی عناصر نیز در نمونه‌های آلوده به نسبت سایر خاک‌ها افزایش قابل‌ملاحظه‌ای نشان می‌دهد.



شکل ۶. الف) میانگین غلظت فلزات سنگین استخراج شده به روش DTPA در خاک‌های مورد مطالعه. ب) میزان دسترس‌پذیری زیستی فلزات سنگین در نمونه‌های خاک جنوب تربت حیدریه. علائم همانند شکل ۳ می‌باشد.

جدول ۲. میزان فلزات سنگین استخراج شده به روش DTPA ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) در خاک‌های مورد مطالعه

Sample	ID	Cd	Co	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
S1	S	۰/۰۸	۰/۵۲	۰/۲۵	۳/۲۳	۲/۶۱	۱/۵۶	۸/۰۳
S2	S	۰/۰۸	۰/۶۵	۰/۲۷	۳/۱۰	۲/۸۰	۱/۴۹	۵/۰۸
SO1	PA	۲/۷۹	۹/۱۶	۳/۵۵	۲۶/۷۳	۱۹/۹۶	۵۰/۶۹	۵۳/۹۲
SO2	PA	۲/۹۶	۱۰/۱۴	۳/۴۸	۲۴/۹۳	۱۶/۴۶	۵۰/۵۰	۴۹/۶۸
SO3	PN	۱/۹۷	۹/۸۲	۳/۵۵	۲۶/۲۴	۱۹/۶۷	۳۶/۸۰	۴۷/۲۳
SO4	PN	۲/۴۰	۹/۳۰	۳/۴۱	۲۵/۰۲	۱۷/۰۸	۴۳/۰۴	۴۱/۰۷
SB1	NN	۰/۰۷	۰/۸۲	۰/۲۲	۳/۲۶	۲/۱۴	۲/۰۰	۸/۹۰
SB2	NN	۰/۰۸	۰/۷۵	۰/۱۸	۳/۷۳	۳/۱۷	۱/۶۲	۶/۹۵
SB3	NA	۰/۰۷	۰/۷۹	۰/۲۱	۴/۰۶	۲/۱۷	۱/۷۰	۶/۳۸
SB4	NA	۰/۰۶	۰/۷۵	۰/۳۹	۳/۱۱	۳/۲۷	۱/۹۰	۸/۸۲



## ۴-۴- نسبت‌های ایزوتوپ‌های Pb در خاک‌های

## مورد مطالعه

در طبیعت چهار ایزوتوپ پایدار سرب ( $^{204}\text{Pb}$ ،  $^{206}\text{Pb}$ ،  $^{207}\text{Pb}$  و  $^{208}\text{Pb}$ ) واپاشی عناصر رادیواکتیو (به ترتیب  $^{238}\text{U}$ ،  $^{235}\text{U}$ ،  $^{232}\text{Th}$ ) برای  $^{206}\text{Pb}$ ،  $^{207}\text{Pb}$  و  $^{208}\text{Pb}$  حاصل می‌شوند. به علت مسیر و منشأ متفاوت تشکیل ایزوتوپ‌های سرب، فراوانی آن‌ها بسیار متغیر می‌باشد (فار، ۱۹۸۶). منابع مختلف بشرزاد و انواع کانسارها نسبت‌ها و ویژگی‌های ایزوتوپی مشخص دارند (چنگ و هو، ۲۰۱۰). نسبت‌های ایزوتوپی سرب در طی فرایندهای صنعتی یا زیست‌محیطی تغییر نمی‌کند و نسبت‌های مشخص اولیه از کانه‌های سرب اولیه باقی می‌ماند؛ بنابراین از نسبت‌های ایزوتوپی سرب برای تعیین منابع و مسیر انتقال سرب در مطالعات آلودگی استفاده می‌شود (هان و همکاران، ۲۰۱۵). شناسایی منبع آلودگی در خاک‌ها به کمک ایزوتوپ‌های Pb بر این مبنا استوار است که مواد طبیعی (خاک‌ها و سنگ‌های غیرآلوده) و آلاینده‌های حاوی سرب با منشأ صنعتی (سربی که از کانسنگ Pb تولید شده) دارای نسبت‌های ایزوتوپی متمایزی هستند. کانسنگ‌های Pb (اغلب گالن) نسبت به سنگ‌های عادی به طور غیرمعمولی دارای نسبت‌های بالای Pb/Th و Pb/U می‌باشند و نسبت‌های ایزوتوپی آن‌ها از زمان تشکیل ثابت باقی می‌ماند (هانسن و کوپل، ۲۰۰۰). بنابراین کانسنگ‌های Pb دارای ترکیب ایزوتوپی خاص و مستقل از سن هستند و معمولاً میزان  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  در آن‌ها پایین می‌باشد (دو و دلواکس، ۱۹۷۲). در مقابل، سرب در خاک‌های غیرآلوده از هوازدگی سنگ بسترهایی حاصل شده که ترکیب ایزوتوپی Pb در طی زمان تحول یافته و منعکس کننده نسبت‌های U/Pb و Th/Pb در مواد مادر می‌باشد. ویژگی‌های ایزوتوپی این خاک‌ها معمولاً رادیوژن تر ( $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  بالا) از سرب صنعتی می‌باشد (هانسن و کوپل، ۲۰۰۰).

نسبت‌های ایزوتوپی Pb برای ۵ نمونه از خاک‌های مورد مطالعه (از هر نوع یک نمونه) در جدول ۳ ارائه شده است. این داده‌ها مشخص می‌سازد که خاک‌های آلوده شده به پساب ترکیب ایزوتوپی متمایز از سایر خاک‌ها دارند. به طور کلی خاک‌های آلوده در مقایسه با سایر نمونه‌ها نسبت‌های  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ،  $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$

$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  و  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  پایین‌تر و  $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  بالاتری دارند (جدول ۳ و شکل ۷ الف). نسبت‌های ایزوتوپ Pb در خاک‌های غیرآلوده بسیار رادیوژن است و مقادیر شبیه به متوسط پوسته قاره‌ای زمین ( $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 1/20$ ) را نشان می‌دهد (گالوسکووا و همکاران، ۲۰۱۴). بنابراین، این نمونه‌ها را می‌توان به عنوان خاک‌هایی در نظر گرفت که از منابع طبیعی منشأ گرفته‌اند. در سوی دیگر، مقادیر پایین  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  در خاک‌های آبیاری شده با پساب، نشان‌دهنده منشأ بشرزاد آلیش می‌باشد (کومارک و همکاران، ۲۰۰۸). سایر نسبت‌های ایزوتوپی سرب نیز منطبق با ماهیت طبیعی خاک‌های غیرآلوده با مقادیر بالاتر  $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  (بالاتر از  $15/54$ )،  $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  (بیش از  $1/21$ )،  $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  و  $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  ( $2/5 >$ ) در مقایسه با خاک‌های آلوده ( $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 15/53$ )،  $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 2/43$  و  $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb} = 2/12$  می‌باشد.

برای تعیین سهم منابع مختلف سرب (طبیعی یا بشرزاد) توسط نسبت‌های ایزوتوپی Pb روش‌های مختلفی پیشنهاد شده است. برای این امر معادلات و فرمول‌های متعددی ارائه شده است که راهبرد غالب در اکثر تحقیقات انجام گرفته مدل‌های دوتایی ساده است که سهم دو عضو نهایی (به عنوان مثال Pb طبیعی در برابر Pb بنزین سرب دار) را محاسبه می‌کند (مونا و همکاران، ۱۹۹۹). روش دیگر استفاده از مدل سه‌تایی برای تعیین سهم احتمالی منابع طبیعی (F1)، فعالیت‌های صنعتی (F2) و بنزین سرب‌دار (F3) در نمونه‌های خاک به کمک میزان سرب و نسبت‌های ایزوتوپی Pb می‌باشد. در این روش درصد مشارکت هر منبع در ترکیب خاک با استفاده از روابط زیر محاسبه می‌شود (رودریگوئز-سیجو و همکاران، ۲۰۱۵):

$$F1 + F2 + F3 = 1$$

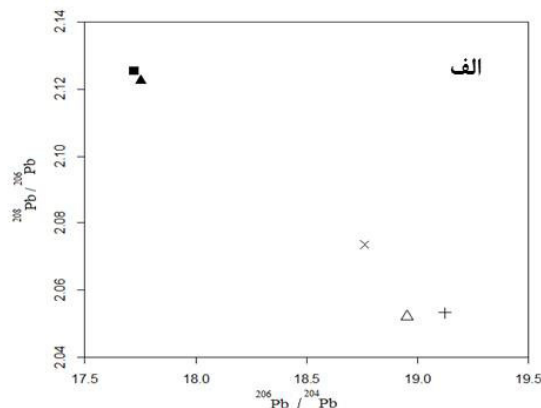
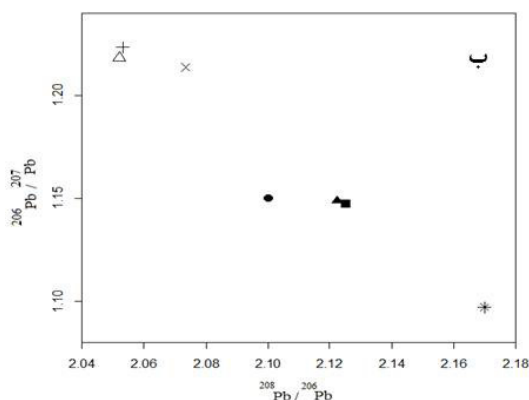
$$(F1 \times R1) + (F2 \times R2) + (F3 \times R3) = R_{\text{soil}}$$

$$(F1/C1) + (F2/C2) + (F3/C3) = 1/C_{\text{soil}}$$

در این معادلات، F1، F2 و F3 به ترتیب سهم منابع طبیعی، صنعتی و بنزین سرب‌دار در خاک می‌باشد. R1، R2، R3 و  $R_{\text{soil}}$  به ترتیب مقادیر  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ،  $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ،  $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  و  $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  در منابع طبیعی (۱/۲۲۵۲) است و  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ،  $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ،  $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  و  $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  در بنزین سرب‌دار (۱/۰۹۷) و (۱/۱۴۲۷ - ۱/۱۵۶۷) است.

منابع بشرزاد (منابع صنعتی و بنزین سرب‌دار) حاصل شده‌اند که البته در این میان سهم منابع صنعتی بیش‌تر بوده است. مقادیر منفی F در محاسبات نشان از عدم آلودگی به منابع بشرزاد می‌باشد (رودریگوئز-سیجو و همکاران، ۲۰۱۵؛ جدول ۳). ترسیم ترکیب ایزوتوپی خاک‌های مورد مطالعه در نمودار  $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  در مقابل  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  نیز نشان‌دهنده نزدیک بودن ترکیب ایزوتوپی خاک‌های آلوده تربت حیدریه به منابع بشرزاد می‌باشد (هانسن و کوپل، ۲۰۰۰؛ شکل ۷ ب).

نمونه‌های خاک می‌باشند (رودریگوئز-سیجو و همکاران، ۲۰۱۵). C1، C2، C3 و  $C_{\text{soil}}$  به ترتیب غلظت‌های سرب در خاک زمینه، ضایعات صنعتی ( $1000 \text{ mg kg}^{-1}$ )، بنزین ( $11913 \text{ mg kg}^{-1}$ ) و نمونه خاک می‌باشند (رودریگوئز-سیجو و همکاران، ۲۰۱۵). از مدل سه‌تایی برای تعیین منابع احتمالی خاک‌های آلوده جنوب تربت حیدریه استفاده شد. میانگین F1، F2 و F3 برای دو نمونه خاک آلوده به ترتیب  $0.095$ ،  $0.728$  و  $0.177$  محاسبه شد. این مقادیر نشان می‌دهد که بالغ بر ۹۰٪ سهم نسبت‌های ایزوتوپی در خاک‌های آلوده از



شکل ۷. نمایش نسبت‌های ایزوتوپی خاک‌های مورد مطالعه در نمودارهای  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  در مقابل  $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  (الف) و  $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  در مقابل  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  (ب). \* = بنزین سرب‌دار؛ ● = منابع صنعتی (هانسن و کوپل، ۲۰۰۰). سایر علائم همانند شکل ۴ است.

جدول ۳. نسبت‌های ایزوتوپی Pb اندازه‌گیری شده در نمونه خاک‌های منتخب. سه ستون آخر سهم احتمالی منابع طبیعی (F1)، فعالیت‌های صنعتی (F2) و بنزین سرب‌دار (F3) در نمونه‌ها می‌باشد.

Sample	ID	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$	$^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$	$^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	F1	F2	F3
S1	S	۱۹/۱۲۵۷	۱۵/۵۴۲۲	۳۹/۲۶۸۱	۱/۲۲۳۷	۲/۵۲۶۲	۲/۰۵۲۲	۱/۰۵۶	-۰/۱۶۳	۰/۱۰۷
SO1	PA	۱۷/۷۲۱۹	۱۵/۵۲۷۵	۳۷/۶۶۵۴	۱/۱۴۷۲	۲/۴۲۵۷	۲/۱۲۵۴	۰/۰۸۸	۰/۷۳۲	۰/۱۸۰
SO3	PN	۱۷/۷۵۳۰	۱۵/۵۲۸۳	۳۷/۶۸۱۳	۱/۱۴۸۷	۲/۴۲۶۶	۲/۱۲۲۵	۰/۱۰۳	۰/۷۲۳	۰/۱۷۳
SB1	NN	۱۸/۹۵۳۱	۱۵/۵۳۹۲	۳۸/۸۹۲۶	۱/۲۱۸۴	۲/۵۰۲۹	۲/۰۵۲۰	۰/۹۰۳	۰/۱۰۶	-۰/۰۰۹
SB3	NA	۱۸/۷۶۴۳	۱۵/۵۴۰۶	۳۸/۹۰۵۰	۱/۲۱۳۸	۲/۵۰۳۴	۲/۰۷۳۴	۱/۰۴۴	-۰/۳۲۰	۰/۲۷۶

عنوان حد مجاز برای محصولات کشاورزی می‌باشد (جدول ۴).

عامل کلیدی در کنترل و ایجاد خطرات زیست‌محیطی برای مصرف‌کنندگان گیاهان (اعم از حیوان و انسان) برای هر عنصر، ضریب انتقال<sup>۱</sup> (TF) می‌باشد. ضریب انتقال از طریق تقسیم غلظت یک عنصر در گیاه به غلظت عنصر در کل خاک بدست می‌آید (ژو و همکاران،

#### ۴-۵- میزان فلزات سنگین در سبزیجات

نتایج آنالیز فلزات سنگین سبزی گشنیز کشت شده بر روی خاک‌های آلوده و غیرآلوده در جدول ۴ آورده شده است. همانطور که در نتایج مشخص است، سبزیجات کشت شده بر روی خاک‌های آبیاری شده با پساب دارای غلظت‌های بسیار بالاتری از فلزات سنگین به نسبت سایر نمونه‌ها می‌باشند (شکل ۸). در میان فلزات سنگین مورد بررسی، غلظت Cd، Co، Cu و Ni در سبزیجات کشت شده در خاک‌های آلوده بالاتر از مقادیر تعیین شده به

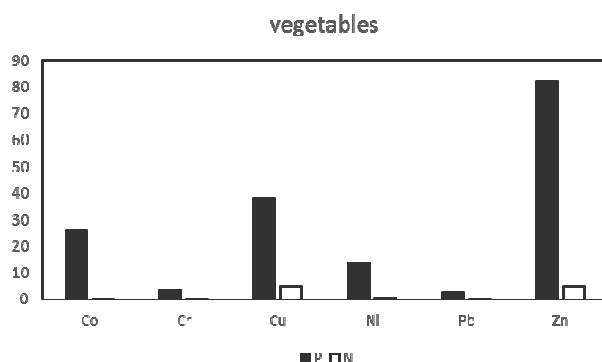
<sup>1</sup> transfer factor

که بالاترین میزان افزایش انتقال در بین عناصر مورد مطالعه، در کبالت و نیکل اتفاق افتاده و به دنبال آن‌ها کروم، روی، سرب و مس قرار می‌گیرند (شکل ۹ ب). لازم به ذکر است که غلظت کادمیم در سبزیجات کشت شده بر خاک‌های غیرآلوده کمتر از حد تشخیص دستگاه بوده و بنابراین محاسبه TF و TEF برای این نمونه‌ها مقدور نیست.

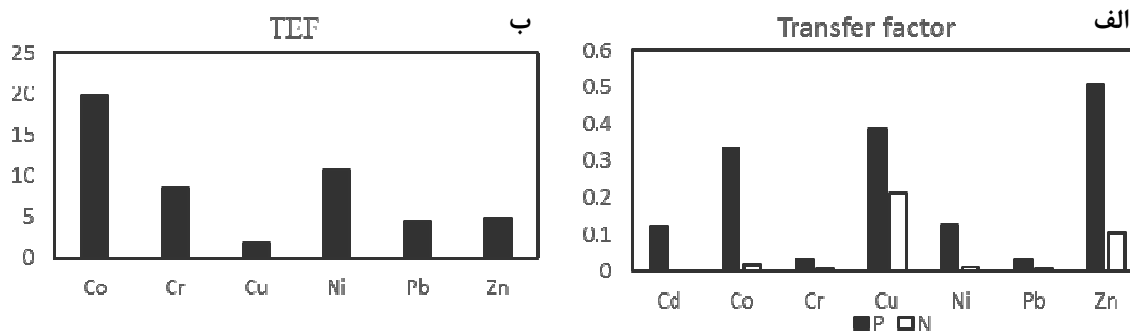
۲۰۱۲). محاسبه ضریب انتقال (TF) برای نمونه‌های مورد مطالعه نشان از افزایش چشمگیر ضریب انتقال فلزات سنگین در خاک‌های آلوده در مقایسه با خاک‌های اطراف دارد (شکل ۹ الف). تفاوت ضریب انتقال در خاک‌های آلوده و غیرآلوده از طریق محاسبه فاکتور غنی‌شدگی انتقال<sup>۱</sup> (TEF) بهتر نشان داده می‌شود. محاسبه TEF از طریق فرمول (۲) در نمونه‌های مورد نظر نشان می‌دهد

جدول ۴. میزان فلزات سنگین در سبزی گشنیز خاک‌های آبیاری شده با پساب (P) و غیرآلوده (N). MPC حداکثر غلظت مجاز برای سبزیجات (FAO/WHO, ۲۰۰۱)

	ID	Cd	Co	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
VO1	P	۰/۵۷	۲۶/۴۲	۳/۲۳	۳۸/۷۹	۱۴/۹۲	۲/۶۵	۸۵/۰۶
VO2	P	۰/۵۸	۲۵/۲۶	۳/۴۵	۳۷/۸۸	۱۲/۲۷	۲/۶۳	۷۹/۲۷
VB1	N	<۰/۰۱	۰/۱۵	۰/۰۹	۵/۲۸	۰/۳۹	۰/۰۵	۳/۹۶
VB2	N	<۰/۰۱	۰/۲۷	۰/۱۱	۴/۶۰	۰/۴۵	۰/۰۶	۵/۷۳
MPC [13]		۰/۱	۵۰	۲/۳	۷۳/۳	۶۶/۹	۰/۳	۱۰۰



شکل ۸. مقایسه میانگین غلظت فلزات سنگین (mg kg<sup>-1</sup>) در سبزیجات کشت شده بر خاک‌های آلوده (P) و غیر آلوده (N) در جنوب تربت حیدریه



شکل ۹. میانگین ضریب انتقال (TF) در سبزیجات کشت شده بر خاک‌های آلوده (P) و غیر آلوده (N). محاسبه فاکتور غنی‌شدگی انتقال (TEF) برای عناصر سنگین در خاک‌های آبیاری شده با پساب در جنوب تربت حیدریه

<sup>۱</sup> Transfer enrichment factor

## ۵- نتیجه‌گیری

آبیاری طولانی مدت مناطق جنوبی شهر تربت حیدریه با پساب شهری موجب تغییر ترکیب شیمیایی خاک‌های سطحی شده است. این خاک‌ها در مقایسه با خاک‌های اطراف دارای pH پایین‌تر و مواد آلی بیشتری هستند. غلظت بسیاری از عناصر کمیاب، بویژه فلزات سنگین، در خاک‌های آلوده به مراتب بیشتر از خاک زمینه بوده و در برخی موارد به بالاتر از استانداردهای مجاز برای این عناصر می‌رسد. میزان دسترسی و زیست‌دسترس‌پذیری فلزات سنگین در خاک‌های آلوده نیز به مراتب بیشتر از سایر خاک‌ها می‌باشد. غلظت فلزات سنگین در سبزیجات کشت شده بر روی خاک‌های آبیاری شده با پساب بسیار بیش‌تر از سبزیجات کشت شده در زمین‌های کشاورزی غیرآلوده بوده و به بالاتر از حداکثر مجاز تعیین شده می‌رسد. آبیاری با پساب موجب افزایش شدید ضریب انتقال فلزات سنگین در خاک شده که می‌تواند خطرات زیست‌محیطی فراوانی را به همراه آورد. بنابراین در فعالیت‌های کشاورزی و پروژه‌های محیطی در این ناحیه باید به این مسئله توجه شده و راهکارهای لازم جهت کنترل یا کاهش آلودگی مد نظر قرار گرفته شوند.

## تشکر و قدردانی

بخشی از هزینه‌های این پژوهش توسط دانشگاه پیام‌نور استان خراسان رضوی پرداخت شده است. در اینجا از معاونت پژوهشی دانشگاه تقدیر به عمل می‌آید. در اینجا از دو داور محترم که در جهت ارتقای کیفی این مقاله، پیشنهادات ارزنده‌ای ارائه نمودند، قدردانی می‌گردد.

## منابع

- سازمان حفاظت محیط‌زیست ایران (۱۳۹۲) استانداردهای کیفیت منابع خاک و راهنماهای آن. معاونت محیط‌زیست انسانی، دفتر آب و خاک، ۱۶۶ ص.
- مظلومی‌بجستانی، ع.ر.، کریم‌پور، م.ح.، رسا، ا.، رحیمی، ب.، و ثوقی عابدینی، م (۱۳۸۷) کانسار طلای کوه زر تربت حیدریه مدل جدیدی از کانی‌سازی طلا. مجله بلورشناسی و کانی‌شناسی ایران، سال شانزدهم، شماره ۳، ۳۷۶-۳۶۳.
- مظهری، س. ع.، مظلومی‌بجستانی، ع. ر.، شریفیان عطار، ر (۱۳۹۲) نقش عناصر کمیاب در زمین‌شیمی زیست محیطی، انتشارات سخن گستر، مشهد، ۳۴۰ ص.
- واعظی‌پور، م. ج.، بهروزی، ا.، خلقی، م. ح (۱۳۷۰) نقشه زمین‌شناسی ۱:۲۵۰۰۰۰ تربت حیدریه، چهارگوش شماره K5. انتشارات سازمان زمین‌شناسی کشور.
- نبوی، م. ح (۱۳۵۵) دبیاچه‌ای بر زمین‌شناسی ایران. انتشارات سازمان زمین‌شناسی کشور، ۱۱۰ ص.
- Ahmad, M. K., Islam, S., Rahman, S., Haque, M. R., & Islam, M. M (2010) Heavy metals in water, sediment and some fishes of Buringanga River, Bangladesh. *International Journal of Environmental Research*, 4(2): 321-332.
- Álvarez-Iglesias P, Rubio B, Millos J (2012) Isotopic identification of natural vs. anthropogenic lead sources in marine sediments from the inner Ría de Vigo (NW Spain). *Science of the Total Environment*, 437 (1): 22-35.
- Bower CA, Hatcher JT (1966) Simultaneous determination of surface area and cation-exchange capacity. *Soil Sci. Soc. Am. Proc*, 30: 525-527.
- Chary, N.S., Kamala, C.T., Raj, D.S.S (2008) Assessing risk of heavy metals from consuming food grown on sewage irrigated soils and food chain transfer. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 69: 513-524.
- Cheng, H., Hu, Y (2010) Lead (Pb) isotopic fingerprinting and its applications in lead pollution studies in China: a review. *Environmental Pollution*, 158 (10): 1134-1146.
- Cicek A, Karaman MR, Turan M, Gunes A, Cigdem A (2013) Yield and nutrient status of wheat plant (*T. aestivum*) influenced by municipal wastewater irrigation. *J Food Agric Environ*, 11: 733-737.
- Doe, B.R., Delevaux, M.H (1972) Source of lead in Southeast Missouri galena ores. *Economic Geology*, 67 (4): 409-425.
- Faure, G (1986) *Principles of Isotope Geology*. Wiley, New York, 589 pp.
- FAO/WHO (2001) Food additives and contaminants. Joint Codex Alimentarius Commission, FAO/WHO Food standards Program, ALINORM 01/12A.
- Galušková I, Mihaljevič, M., Borůvka, L., Drábek, O., Frühauf, M., Němeček, K (2014) Lead isotope composition and risk elements distribution in urban soils of historically different cities Ostrava and Prague, the Czech Republic. *Journal of Geochemical Exploration*, 147 (3): 215-221.
- Gupta, N., Khan, D. K., Santra, S. C (2008) An assessment of heavy metal contamination in vegetables grown in wastewater-irrigated areas of Titagarh, West Bengal, India. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 80: 115-118.
- Han, L., Gao, B., Wei, X., Gao, L., Xu, D., Sun, K (2015) The characteristic of Pb isotopic

- nickel in soil profiles developed on Czech serpentinites. *Comptes Rendus Geoscience*, 340: 872–882.
- Rodríguez-Seijo, A., Arenas-Lago, D., Andrade, M.L., Vega, F.A (2015) Identifying sources of Pb pollution in urban soils by means of MC-ICP-MS and TOF-SIMS, *Environmental Science and Pollution Research*, 22 (14): 7859–7872.
- Rodriguez, J. A., Nanos, N., Grau, J. M., Gill, L., and Lopez-Arias, M (2008) Multiscale analysis of heavy metal contents in Spanish agricultural topsoils. *Chemosphere*, 70: 1085–1096.
- Romic, M., Matijevic, L., Bakic, H., & Romic, D (2014) Environmental risk assessment of soil contamination. In M. C. Hernandez-Soraino (Ed.), *Copper accumulation in vineyard soils: Distribution, fractionation and bioavailability assessment*. Intech publication, pp. 800–825, doi:10.5772/57266.
- Singh, J., Suraj, K. U., Rajaneesh, K. P., Gupta, V (2011) Accumulation of heavy metals in soil and paddy crop (*Oryza sativa*) irrigated with water of Ramgarh Lake, Gorakhpur, UP, India. *Toxicology & Environmental Chemistry*, 93(3): 462–473.
- Schumacher. B.A (2002) Methods for the determination of total organic carbon (TOC) in soils and sediments, *Ecological Risk Assessments Support Center Office of Research and Development US Environmental Protection Agency*.
- Sun, S.S., McDonough, W.F (1989) Chemical and isotopic systematics of the oceanic basalts: implications for mantle composition and processes. In: A.D. Saunders and M.J. Norry, (Eds.), *Magmatism in the Oceanic Basalts*. Geol. Soc. London, 313-345.
- USDA (1993) Soil survey manual, Soil Survey Division Staff: United States Department of Agriculture, pp. 63-65.
- USEPA (2014) Soil Sampling (300)-AF.R3, SESD Operating Procedure: US Environmental Protection Agency (SESDPROC-300-R3).
- Verma, P., Agrawal, M., Sagar, R (2015) Assessment of potential health risks due to heavy metals through vegetable consumption in a tropical area irrigated by treated wastewater, *Environ Syst Decis*, 35: 375–388.
- Xue, Z.j., Liu, S.Q., Liu, Y.L., Yan, Y.L (2012) Health risk assessment of heavy metals for edible parts of vegetables grown in sewage-irrigated soils in suburbs of Baoding City, China. *Environ Monit Assess*, 184: 3503-3513.
- compositions in different chemical fractions in sediments from Three Gorges Reservoir, China *Environmental Pollution*, 206 (5): 627-635.
- Hansmann, W., Köppel, V (2000) Lead-isotopes as tracers of pollutants in soils, *Chemical Geology*, 171 (1): 123-144.
- Islam, M.A., Romic, D., Akber, M.D., Romic, M (2018) Trace metals accumulation in soil irrigated with polluted water and assessment of human health risk from vegetable consumption in Bangladesh, *Environ Geochem Health*, 40: 59-85.
- Kierczak, J., Neel, C., Aleksander-Kwaterczak, U., Helios-Rybicka, E., Bril, H. and Puziewicz, J (2008) Solid speciation and mobility of potentially toxic elements from natural and contaminated soils: A combined approach. *Chemosphere*, 73: 776-784.
- Kiziloglu FM, Turan M, Sahin U, Kuslu Y, Dursun A (2008) Effects of untreated and treated wastewater irrigation on some chemical properties of cauliflower (*Brassica oleracea* L. var. botrytis) and red cabbage (*Brassica oleracea* L. var. rubra) grown on calcareous soil in Turkey. *Agr Water Manage*, 95: 716–724.
- Komárek M., Ettler, V., Chrastny, V., Mihaljevic, M (2008) Lead isotopes in environmental sciences: a review. *Environmental International*, 34 (6): 562–577.
- Lindenberg, H.G., Gorler, K., Ibbeken, H (1983) Stratigraphy, structure and orogenic evolution of the Sabzevar Zone in the area of oryan Khorasan, NE Iran. *GSI, Rep. No.51*: 119-143.
- Lindsay, L., Norvell, W.A (1978) Development of a DTPA soil test for zinc, iron, manganese, and copper. *Soil Science Society of America Journal*, 42(3): 421–428.
- Mazhari, S.A., Sharifian Attar, R (2015) Rare earth elements in surface soils of the Davarzan area, NE of Iran. *Geoderma Regional*, 5: 25–33.
- Mazhari, S.A., Sharifian, R., Haghghi, F. (2017) Heavy metals concentration and availability of different soils in Sabzevar area, NE of Iran. *Journal of African Earth Sciences*, 134: 106-112.
- McBride, M.B (1989) Reactions controlling heavy metal solubility in soils, *Adv. Soil Sci.*, 10: 1-56.
- Ming-yong, Z., Shu-duan, T., Wen-zhi, L., Quanfa, Z (2010) A review of REE tracer method used in soil erosion studies. *Agric. Sci. China*, 9 (8): 1167–1174.
- Monna, F., Aiuppa, A., Varrica, D., Dongarra, G (1999) Pb isotope composition in lichens and aerosols from eastern Sicily: insights into the regional impact of volcanoes on the environment. *Environmental Science and Technology*, 33 (11): 2517–2523.
- Quantin, C., Ettler, V., Garnier, J., Sebec, O (2008) Sources and extractibility of chromium and

## Environmental geochemistry of agricultural soils and topsoils irrigated by sewage in the south of Torbate Heydarieh city, Khorasan-e-Razavi province, Northeast of Iran

S. A. Mazhari<sup>1\*</sup>, F. Sheibani<sup>2</sup> and A.R. Mazloumi Bajestani<sup>3</sup>

1, 2, 3- Dept., of geology, Payame Noor University, 19395-4697 Tehran, Iran

\* ali54894@yahoo.com

Received: 2018/5/21 Accepted: 2018/9/5

### Abstract

The farmlands area in the south of Torbate Heydariyeh city has been irrigated by sewage for over 30 years. In this study, the chemical composition and physicochemical properties of soils irrigated by sewage and heavy metal concentration of vegetables cultivated in these soils are determined and compared with unpolluted samples. The polluted soils have a lower pH (7.5- 7.8) and higher organic content (more than 2.3%) than other soils (with pH>8 and organic component < 1%). All soil samples show similar major oxide composition and the same rare earth element (REE) patterns indicative similar parental materials. However, the trace elements composition is completely different between polluted and unpolluted soils. The soils irrigated by sewage show intense enrichment of many elements, especially heavy metals. These soils have lower  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ,  $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ,  $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ,  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  and higher  $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  ratios than other soils which indicate the role of anthropogenic sources in their genesis. The bioavailability values in the polluted soils are very higher than unpolluted samples which led to increasing of transfer factor and heavy metal concentration in the vegetables. The concentration of Cd, Cr, and Pb in the polluted vegetables is more than the maximum permitted concentration.

**Keywords:** Geochemistry, Sewage, Soil pollution, Heavy metals, Torbate Heydarieh