

## ارزیابی آلودگی فلزی در خاک‌ها و گیاهان بومی منطقه معدنی فرومد (شرق میامی، استان سمنان)

فاطمه شاهرودی<sup>۱</sup> و افشین قشلاقی<sup>۲\*</sup>

۱- دانش‌آموخته زمین‌شناسی زیست‌محیطی، دانشکده علوم زمین، دانشگاه صنعتی شاهرود، شاهرود، ایران

۲- استادیار گروه زمین‌شناسی، دانشکده علوم زمین، دانشگاه صنعتی شاهرود، شاهرود، ایران

نویسنده مسئول: qishlaqi@shahroodut.ac.ir \*

نوع مقاله: پژوهشی

پذیرش: ۱۴۰۲/۸/۱

دریافت: ۱۴۰۲/۴/۲۱

### چکیده

تحقیق حاضر با هدف تعیین غلظت و آلودگی عناصر آرسنیک، کروم، نیکل، مس، روی و سرب در خاک‌ها و گیاهان اطراف منطقه معدنی فرومد انجام شده است. منطقه مورد مطالعه در داخل زون افیولیتی شرق ایران قرار گرفته و در آن فعالیت‌های معدنکاری کرومیت به شکل گسترده از اواخر دهه ۴۰ شمسی آغاز گردیده است. برای این منظور، از منطقه مورد نظر به صورت تصادفی ۱۵ نمونه خاک سطحی و ۵ گونه گیاه غالب برداشت گردید و غلظت کل فلزات در آن‌ها به همراه پارامترهای فیزیکوشیمیایی نمونه‌های خاک با کمک روش‌های استاندارد اندازه‌گیری گردید. بر اساس نتایج به دست آمده میانگین غلظت آرسنیک، کروم، نیکل، مس، روی و سرب در خاک‌های منطقه به ترتیب ۹/۹۰، ۱۸۲/۵، ۶۹۷/۷۵، ۳۲/۱۰، ۶۰/۷۳ و ۶/۵۱ میلی‌گرم بر کیلوگرم است. حداکثر غلظت کروم، نیکل و آرسنیک در محدوده معدنکاری و در نزدیکی توده‌های باطله معدنی مشاهده شد. همچنین بر اساس شاخص‌های ژئوشیمیایی محاسبه شده (ضریب غنی‌شدگی، زمین‌انباشت و شاخص بار آلودگی) خاک‌های منطقه معدنی فرومد از نظر کروم و نیکل آلودگی بسیار و شدید نشان می‌دهند. بر اساس نتایج روش‌های آماری چندمتغیره (همبستگی و تحلیل مؤلفه اصلی)، فلزات کروم، نیکل، آرسنیک و تا حدی مس دارای منشأ عمدتاً انسان‌زاد هستند. تعیین سهم منابع انسان‌زاد به زمین‌زاد نیز به طور تقریبی نشان داد که بیش از ۷۰٪ غلظت نیکل و کروم، ۶۷٪ غلظت آرسنیک و ۵۳٪ غلظت مس از منابع انسان‌زاد هستند. مقایسه میانگین غلظت فلزات سنگین در نمونه‌های گیاه با محدوده سمی آن‌ها نیز نشان داد که کروم در محدوده بی‌خطر، فلزات آرسنیک و سرب در محدوده نرمال، مس و روی در محدوده سمی و در نهایت فلز نیکل فراتر از محدوده سمی قرار می‌گیرند. در نهایت بر اساس ضرایب بیوشیمیایی (ضرایب انتقال و تمرکز زیستی) می‌توان گیاه درمنه دشتی را به عنوان یک گونه مناسب برای پاک‌سازی خاک‌های آلوده به نیکل در نظر گرفت.

واژه‌های کلیدی: خاک، فلزات سنگین، گیاهان بومی، معدن فرومد، شاخص‌های آلودگی

### ۱- پیشگفتار

این محیط‌ها ایفا خواهد نمود (یاداو و همکاران، ۲۰۱۹؛ علم و همکاران، ۲۰۲۰؛ شی و همکاران، ۲۰۲۲). از جمله آلاینده‌های مهم خاک فلزات سنگین یا بالقوه سمی هستند. این آلاینده‌ها به دلیل مسمومیت‌زایی، زیست دسترس‌پذیری و ماندگاری بالا در خاک از نظر اکولوژیکی و خطر سلامت انسانی از اهمیت ویژه‌ای برخوردارند (ژیا و همکاران، ۲۰۲۰؛ وانگ و همکاران، ۲۰۲۳). وجود غلظت‌های بالایی از فلزات در خاک و آلودگی خاک به این فلزات، امروزه به یک چالش مهم محیط زیستی در بیشتر نقاط جهان تبدیل شده است. منابع آلودگی فلزی خاک بسیار متنوع هستند. علاوه بر آلودگی طبیعی که ناشی از

خاک یک سامانه طبیعی و پیچیده متشکل از مواد معدنی، آب و هوا است که در اثر برهم‌کنش متقابل هیدروسفر، اتمسفر، لیتوسفر و بیوسفر در سطح زمین ایجاد می‌شود (اوسمان، ۲۰۱۳؛ دورات و همکاران، ۲۰۱۸). از دیدگاه محیط‌زیستی، خاک به دلیل خواص جذبی خود می‌تواند اولین دریافت‌کننده یا مصرف‌گه<sup>۱</sup> آلاینده‌های شیمیایی باشد. در عین حال چنانچه تمرکز و انباشت آلاینده‌ها در خاک از ظرفیت خودپالایی خاک فراتر رود این آلاینده‌ها به سایر بخش‌های محیط (آب، گیاه، هوا و انسان) انتقال می‌یابد که در این صورت خاک نقش منشأ<sup>۲</sup> فلزات را برای

<sup>2</sup> Source

<sup>1</sup> Sink

در خاک به وسیله ریشه گیاه جذب می‌گردد که به آن فاز گیاه دسترس‌پذیر<sup>۳</sup> گفته می‌شود (لاگوویلا و همکاران، ۲۰۱۴؛ یوریک و همکاران، ۲۰۲۱)، ضمن آنکه گیاهان فلزات آلاینده را نیز از طریق اندام‌های روزمینی خود جذب می‌کنند. در هر حال گیاهان به‌ویژه گونه‌های بومی می‌توانند نشانگرهای مناسبی برای ارزیابی آلودگی فلزی در مناطقی با سطح آلودگی بالا (مانند مناطق معدنی) باشند و بسیاری از آن‌ها را می‌توان به‌عنوان گونه‌های زیست‌انباشتگر برای پاک‌سازی محیطی معدنی در نظر گرفت. بر اساس آنچه گفته شد اندازه‌گیری غلظت و ارزیابی آلودگی فلزات در خاک‌ها و گیاهان بومی در مناطق معدنی و تعیین سهم عوامل انسان‌زاد و زمین‌زاد در آلودگی فلزی خاک‌های این مناطق از نظر محیط زیستی و اکولوژیکی بسیار با اهمیت است. منطقه معدنی فرومد در ۱۱۰ کیلومتری شرق میامی (شهرستان شاهرود) قرار دارد. این منطقه در داخل زون افیولیتی شرق ایران قرار گرفته است و در آن فعالیت‌های معدنکاری کرومیت به شکل گسترده از اواخر دهه ۴۰ شمسی آغاز گردیده است. با توجه به فعالیت شدید معدنکاری و قرارگیری این منطقه در زون افیولیتی، امکان آلودگی خاک و گیاهان منطقه به فلزات سنگین از هر دو منبع طبیعی و انسان‌زاد وجود دارد. لذا پژوهش حاضر با هدف بررسی غلظت و آلودگی فلزات سنگین در خاک‌ها و گیاهان بومی منطقه و همچنین تعیین سهم منابع طبیعی و انسان‌زاد در ایجاد این آلودگی انجام گرفته است.

## ۲- مواد و روش‌ها

### ۲-۱- خصوصیات منطقه مورد مطالعه

منطقه فرومد با مختصات جغرافیایی ۳۰'، ۵۶° طول شرقی و ۳۰'، ۳۶° عرض شمالی در ۱۱۰ کیلومتری شرق میامی و ۲۳ کیلومتری شمال غرب داورزن در مسیر جاده شاهرود - سبزوار و در ارتفاع ۱۲۳۰ متری از سطح دریا قرار دارد. آب‌وهوای فرومد به طور کلی گرم و خشک است و بارش سالیانه آن کم است (۲۰۰-۱۵۰ میلی‌متر در سال). منطقه معدنی فرومد از نظر تقسیمات دهگانه زمین‌شناسی ایران (اشتوکلین و نبوی، ۱۹۷۴) در حاشیه زون ایران مرکزی قرار گرفته است. این منطقه بخشی از زون افیولیتی شمال سبزوار با روند کلی خاوری - باختری است. شمال و شرق

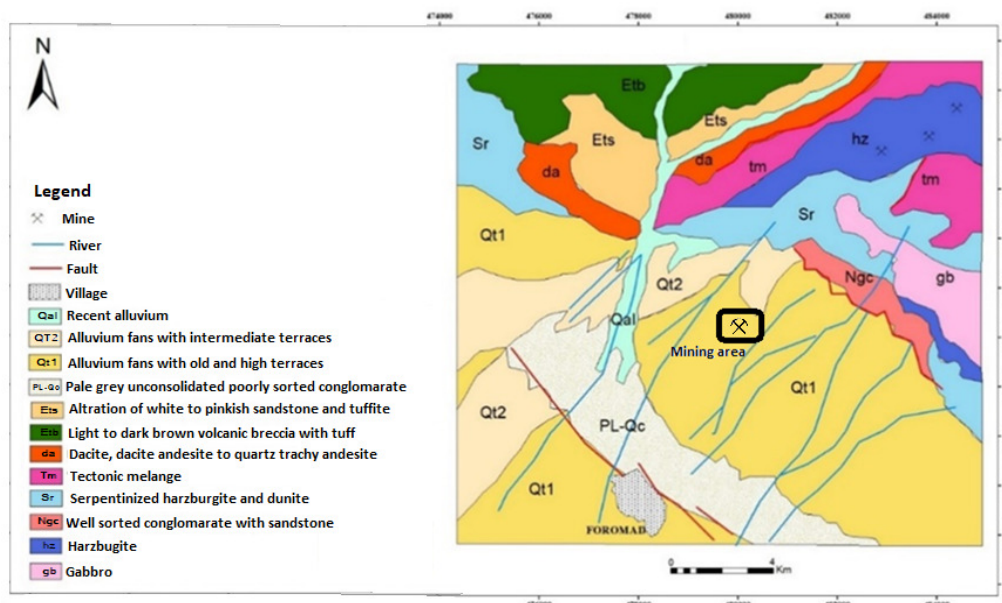
هوازگی سنگ‌ها است، فعالیت‌های انسانی همچون تولید زباله‌های شهری و صنعتی، فعالیت‌های معدنکاری، فعالیت‌های کشاورزی (از قبیل استفاده بیش‌ازحد از کودهای شیمیایی و حیوانی، آفت‌کش‌ها، علف‌کش‌ها)، می‌توانند فلزات را در مقادیر بالا وارد محیط خاک نمایند (آلووی، ۲۰۱۳؛ وو و همکاران، ۲۰۲۲).

فعالیت‌های معدنکاری (استخراج، ذوب یا استحصال کانسنگ) همواره به‌عنوان یکی از منابع اصلی ورود فلزات به داخل محیط خاک در نظر گرفته می‌شوند (ژو و همکاران، ۲۰۱۳؛ لی و همکاران، ۲۰۱۴؛ استفانوویز و همکاران، ۲۰۲۲؛ سوارز و همکاران، ۲۰۲۳). معمولاً در حین عملیات معدنکاری حجم زیادی از مواد باطله و پسماندهای مختلف تولید می‌شود که چنانچه بدون مدیریت و کنترل مناسب در محیط باقی بمانند می‌توانند در اثر فرایند هوازگی یا فرسایش، انواع مختلفی از فلزات و شبه‌فلزات سمی (مانند کروم، نیکل، مس، سرب، آرسنیک و روی) را وارد محیط خاک نمایند (لوترموزر، ۲۰۱۰؛ داس و همکاران، ۲۰۱۸). تخمین زده می‌شود که سالانه به ترتیب حدود ۰/۵، ۲۰، ۲۴۰، ۵۰ و ۳۴۰ میلیون تن کادمیم، نیکل، سرب، روی و مس در اثر عملیات معدنکاری وارد محیط‌های سطحی و زیر سطحی می‌شود (آدریانو، ۱۹۸۶؛ هان و همکاران، ۲۰۱۲). علاوه بر این‌ها در نواحی معدنی معمولاً غلظت بالایی از فلزات در زمینه طبیعی منطقه نیز وجود دارد که می‌تواند در اثر هوازگی و فرسایش طبیعی سنگ‌ها وارد محیط خاک شوند. بنابراین تعیین سهم بخش زمین‌زاد (طبیعی) از انسان‌زاد در آلودگی یا ورود فلزات به داخل خاک در نواحی معدنی از دیدگاه مدیریت محیط زیستی این مناطق بسیار حائز اهمیت است. در هر صورت فلزات از هر منبعی که وارد محیط خاک شوند به آسانی با اجزاء تشکیل‌دهنده آن (به‌ویژه کانی‌های رسی و ماده آلی) تشکیل پیوندهای پایدار داده و می‌توانند تا مدت‌های طولانی در محیط خاک باقی بمانند و یا بسته به شرایط فیزیکوشیمیایی مناسب متحرک شده و به سایر محیط‌های بلافاصل چون آب‌های زیرزمینی و یا گیاهان راه یابند. گیاهان و محصولات کشاورزی که بر روی خاک‌های غنی از فلز رشد می‌کنند، با درجات مختلفی فلزات را از داخل خاک دریافت کرده و در بافت خود انباشته می‌نمایند. معمولاً بخشی از غلظت کل فلزات

<sup>3</sup> Phytoavailable

واحدهای قدیم‌تر قرار گرفته‌اند (بحرودی، ۱۳۸۰). در واحدهای سنگی الترامافیک، کرومیت در اشکال عدسی یا خطی ظاهر شده و اغلب توسط دونیت به طور مستقیم در بر گرفته شده است (غلاف دونیتی). همچنین بخش زیادی از سنگ‌های اولترامافیک به سرپانتینیت دگرسان شده‌اند. معدن فرومد بزرگ‌ترین معدن کرومیت منطقه محسوب می‌شود که در آن استخراج توده کرومیتی به صورت روباز انجام می‌گیرد. میزان استخراج سالانه از این معدن به ۶۰۰۰ تن در سال می‌رسد که عمده آن به چین صادر می‌شود. میزان ذخیره کانسار نیز ۱۰۰ هزار تن (با عیار ۴۵٪ کروم) برآورد شده است (بحرودی، ۱۳۸۰).

منطقه فرومد تقریباً به صورت کامل متعلق به زون افیولیتی شمال سبزواری است و بیشتر معادن کرومیت منطقه نیز در این زون قرار دارند (بنی‌آدم و فتوت، ۱۳۸۲). بر اساس نقشه زمین‌شناسی منطقه (شکل ۱)، افیولیت‌های شمال سبزواری متشکل از مجموعه‌ای از سنگ‌های اولترامافیک و مافییک با سن کرتاسه پایانی تا پالئوسن است که عمدتاً شامل دونیت، گابرو و هارزبورگیت می‌باشد. علاوه بر این‌ها، واحدهایی از سنگ‌های آتشفشانی، پیروکلاستیک و رسوبی نیز در منطقه وجود دارد که در میان کمربند افیولیتی و یا پیرامون آن تمرکز یافته‌اند. تقریباً نیم دیگر منطقه از آبرفت‌ها و مخروطه‌افکنه‌های کوتاه‌تر تشکیل شده است که در بسیاری از نقاط به صورت ناپیوستگی بر روی



شکل ۱. نقشه ساده شده زمین‌شناسی فرومد برگرفته از نقشه ۱:۱۰۰۰۰۰ فرومد با کمی تغییرات (بحرودی، ۱۳۸۰)  
Fig. 1. Simplified geological map of the study area (based on 1:100000 quadrangle map of Foromad)

خار<sup>۶</sup> نمونه‌برداری به عمل آمد. نمونه‌های خاک با استفاده از بیلچه فولادی ضدزنگ از عمق ۲۰-۱۵ سانتی‌متری یعنی تا عمق نفوذ ریشه گیاه برداشت شده و در کیسه‌های نایلونی زیپ‌دار نگهداری گردیدند. این نمونه‌ها ابتدا به ترتیب از الک‌های ۲ میلی‌متر و ۶۳ میکرون عبور داده شده و سپس جهت آنالیز غلظت فلزات سنگین با کمک دستگاه ICP/MS به آزمایشگاه مطالعاتی زرآما ارسال گردیدند. پارامترهای فیزیکوشیمیایی خاک نیز در آزمایشگاه آب و

## ۲-۲- نمونه‌برداری و آنالیز شیمیایی

به منظور بررسی غلظت فلزات سنگین در منطقه معدنی فرومد، ۱۵ نمونه خاک به صورت تصادفی از منطقه معدنی و با در نظر گرفتن منابع آلودگی (دامپ‌ها و سینه‌کارهای معدنی) برداشت شد (شکل ۲). همچنین یک نمونه خاک شاهد<sup>۱</sup> (به صورت مرکب از چهار نقطه مختلف) خارج از منطقه معدنکاری برداشت گردید. از پنج گونه گیاهی غالب نیز در منطقه شامل کاروانکش<sup>۲</sup>، درمنه<sup>۳</sup>، افرا<sup>۴</sup>، گون<sup>۵</sup> و

<sup>۴</sup> Ephedra strobilacea

<sup>۵</sup> Astragalus

<sup>۶</sup> Alhagi

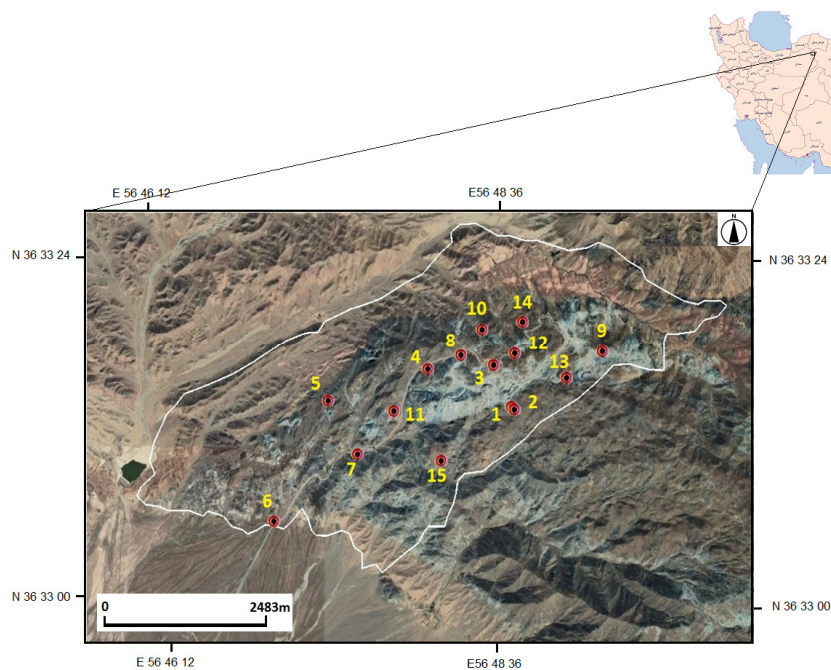
<sup>۱</sup> Reference soil

<sup>۲</sup> Atraphaxis spinosoa

<sup>۳</sup> Artemisia

استریل شده جدا شدند. آنگاه همه اندام‌های هوایی از هر گونه گیاهی مورد نظر، با یکدیگر ترکیب و پس از توزین در هاون چینی پودر گردیدند. در نهایت همه نمونه‌های پودر شده در دمای  $550^{\circ}\text{C}$  به مدت ۴/۵ ساعت در داخل کوره گرافیتی به روش خشک به خاکستر<sup>۷</sup> تبدیل گردیده و پس از هضم در مخلوط اسید  $3\text{HCl} + \text{IHNO}_3$  (چاپمن و پرات، ۱۹۷۸) برای آنالیز عنصری به آزمایشگاه شرکت زرازا ارسال شدند.

زیست‌محیطی دانشگاه صنعتی شاهرود اندازه‌گیری شد. pH خاک با استفاده از روش گل اشباع تعیین گردید. برای تعیین درصد ماده آلی خاک از روش والکی و بلاک (۱۹۳۴) استفاده شد. بافت نمونه‌های خاک با استفاده از روش الک و هیدرومتری تعیین گردید. در مورد نمونه‌های گیاهی، ابتدا همه نمونه‌ها در آب مقطر شستشو داده شده و سپس در اون در دمای  $65^{\circ}\text{C}$  سانتی‌گراد خشک گردیدند. در مرحله بعد بخش‌های هوایی گیاه شامل برگ، ساقه بالایی و خار از قسمت زیرزمینی (ریشه) با کمک قیچی



شکل ۲. موقعیت نمونه‌های خاک برداشت شده از منطقه معدنی فرومد (نمونه‌برداری از خاک در ۱۵ ایستگاه و نمونه‌برداری از گیاه در ۵ ایستگاه متناظر آن صورت گرفت).

Fig. 2. A map showing the sampling points of the soils and plants in the study area

در این رابطه  $C_n$  غلظت عنصر مورد مطالعه در نمونه خاک و  $B_n$  مقدار زمینه عنصر مورد مطالعه (ترکیب پوسته میانگین) است. ضریب  $1/5$  برای به حداقل رساندن تأثیر نوسانات طبیعی در مقدار زمینه است (کاسترو و همکاران، ۲۰۲۳؛ هالدر و همکاران، ۲۰۲۲). درجه‌بندی سطح آلودگی خاک بر اساس این ضریب عبارت است از:  $I_{geo} \leq 0$  (غیر آلوده)،  $1 < I_{geo} < 2$  (بدون آلودگی تا آلودگی متوسط)،  $2 < I_{geo} \leq 3$  (آلودگی متوسط)،  $3 < I_{geo} \leq 4$  (آلودگی شدید)،  $4 < I_{geo} \leq 5$  (آلودگی شدید تا بسیار شدید) و

۲-۳- شاخص‌های کمی ارزیابی آلودگی خاک و گیاه در این مطالعه برای ارزیابی کمی شدت آلودگی فلزات در خاک‌ها و گیاهان بومی منطقه، از شاخص‌های زمین‌انباشت ( $I_{geo}$ )، شاخص غنی‌شدگی (EF)، شاخص بار آلودگی (PLI) و برای گیاهان از ضریب انتقال (TF) و ضریب تمرکز زیستی (BCF) استفاده گردید.

شاخص زمین‌انباشت ( $I_{geo}$ )! این شاخص اولین بار توسط مولر (۱۹۸۹) جهت توصیف و طبقه‌بندی درجه آلودگی فلزی در رسوبات ارائه شد و از رابطه زیر به دست می‌آید:

$$I_{geo} = \log_2 \left( \frac{C_n}{1.5B_n} \right) \quad (1)$$

<sup>1</sup> Geoaccumulation index

<sup>7</sup> Dry ash

(تامیلسون، ۱۹۸۰) است. در این رابطه از ترکیب میانگین خاک‌های جهانی (کاپاتا پندیاس و مخرجه، ۲۰۰۷) به عنوان ماده زمینه در محاسبه  $P_i$  استفاده شد.

شاخص انتقال (TF)<sup>۴</sup>: این شاخص به‌طور کلی توانایی گیاهان در جذب عناصر کمیاب از خاک را نشان می‌دهد که بسته به شرایط موجود و نوع گونه به طور قابل توجهی تفاوت دارد. فاکتور انتقال عبارت است از نسبت غلظت عنصر در گیاه به غلظت کل عنصر در خاک و از طریق رابطه زیر محاسبه می‌گردد (کاپاتا پندیاس، ۲۰۱۰):  
 رده‌بندی ضریب انتقال در جدول (۱) آورده شده است

$$TF = \frac{\text{غلظت عنصر در گیاه}}{\text{غلظت عنصر در خاک}} \quad (۴)$$

ضریب تمرکز زیستی (BCF)<sup>۵</sup>: برای نشان دادن قابلیت گیاه در انباشت فلزات در اندام‌های روزمینی<sup>۶</sup> یا زیرزمینی<sup>۷</sup> خود نسبت به محیط خاک از این ضریب استفاده می‌شود (واریس و همکاران، ۲۰۲۳):

$$BCF = \frac{\text{غلظت فلز در اندام روزمینی یا زیرزمینی}}{\text{غلظت فلز در خاک}} \quad (۵)$$

چنانچه مقدار BCF به دست آمده از این رابطه بزرگ‌تر از عدد ۱ باشد در این صورت می‌توان از آن گونه گیاهی برای زیست پالایی خاک‌های آلوده به فلزات استفاده کرد (ژانگ و همکاران، ۲۰۰۲).

#### ۴-۲- تعیین سهم منابع زمین‌زاد و انسان‌زاد در آلودگی خاک

به منظور تخمین تقریبی سهم هر یک از منابع زمین‌زاد و انسان‌زاد در ورود فلزات به خاک‌های منطقه از رابطه زیر استفاده شد:

$$(Me)_{\text{Anthropogenic}} = (Me)_{\text{Total}} - (Me)_{\text{Lithogenic}} \quad (۶)$$

$$(Me)_{\text{Lithogenic}} = (Al)_{\text{Sample}} \times ([Me]/[Al])_{\text{Crust}}$$

در این روابط  $(Me)_{\text{Anthropogenic}}$  متوسط غلظت فلز از منابع انسان‌زاد،  $(Me)_{\text{Total}}$  غلظت کل فلز مورد نظر در نمونه خاک،  $(Me)_{\text{Lithogenic}}$  متوسط غلظت فلز از منابع زمین‌زاد،  $(Al)_{\text{Sample}}$  غلظت فلز آلومینیوم (به عنوان فلز مرجع) در نمونه و  $[Me]/[Al]_{\text{Crust}}$  نسبت غلظت فلز مورد مطالعه به غلظت آلومینیوم در پوسته زمین است (هرناندز و همکاران، ۲۰۰۳).

$I_{\text{geo}} > 5$  (آلودگی بسیار شدید) است (کائو و همکاران، ۲۰۲۲).

شاخص غنی‌شدگی (EF)<sup>۲</sup>: این ضریب از نسبت غلظت فلز مورد نظر در نمونه‌های خاک مورد مطالعه، به غلظت همان فلز در ماده مرجع به دست می‌آید. استفاده از این ضریب در مطالعات زیست‌محیطی امری ضروری است، چراکه علاوه بر ارزیابی شدت آلودگی فلزی می‌توان از آن برای تعیین منشأ فلزات نیز استفاده کرد (یونگ مین و همکاران، ۲۰۰۶؛ کائو و همکاران، ۲۰۲۲؛ شن و همکاران، ۲۰۲۲). این شاخص با استفاده از رابطه زیر محاسبه می‌شود (لوسکا و همکاران، ۱۹۹۵):

$$EF = \frac{(C_x/R)_{\text{Sample}}}{(C_x/R)_{\text{Background}}} \quad (۲)$$

در این رابطه،  $C_x$  و  $R$  به ترتیب غلظت عنصر اندازه‌گیری شده و غلظت عنصر بهنجارکننده در نمونه خاک و ماده مرجع هستند. عنصر بهنجارکننده، عنصری است که تغییرات اندکی در محیط داشته و تحت تأثیر عوامل انسان‌زاد قرار نگرفته باشد (کائو و همکاران، ۲۰۲۲). در این مطالعه عنصر بهنجارکننده، آلومینیوم انتخاب شد. بر اساس نظر ساترلند (۲۰۰۰) ضریب غنی‌شدگی به ۵ رده تقسیم می‌شود:  $EF \leq 2$  (بدون غنی‌شدگی تا غنی‌شدگی کم)،  $2 < EF \leq 5$  (غنی‌شدگی متوسط)،  $5 < EF < 20$  (غنی‌شدگی قابل توجه)،  $20 < EF \leq 40$  (غنی‌شدگی بسیار زیاد) و  $EF > 40$  (غنی‌شدگی به شدت زیاد). در این رابطه از نمونه خاک محلی به عنوان ماده مرجع استفاده شد.

شاخص بار آلودگی (PLI)<sup>۳</sup>: از این شاخص برای ارزیابی تأثیر غلظت فلزات سنگین بر کیفیت زیست‌محیطی خاک استفاده می‌شود و از رابطه زیر به دست می‌آید (وگا و همکاران، ۲۰۲۲):

$$PLI = \sqrt[n]{P_1 \times P_2 \times \dots \times P_n} \quad (۳)$$

در این رابطه،  $P_i$  شاخص آلودگی تک‌عاملی هر عنصر و  $n$  تعداد کل عناصر است. رده‌بندی شاخص بار آلودگی به صورت  $1 \leq PLI < 2$  (فاقد آلودگی)،  $2 \leq PLI < 3$  (فاقد آلودگی تا آلودگی متوسط)،  $3 \leq PLI < 4$  (آلودگی متوسط تا بالا)،  $4 \leq PLI < 5$  (بسیار آلوده) و  $PLI > 5$  (بینهایت آلوده)

<sup>۵</sup> Bioconcentration factor

<sup>۶</sup> Shoot

<sup>۷</sup> Root

<sup>۲</sup> Enrichment factor

<sup>۳</sup> Pollution Load Index

<sup>۴</sup> Transfer factor

جدول ۱. رده‌بندی ضرایب انتقال عناصر به گیاه (کاپاتا پندباس، ۲۰۱۰)

Table 1. Classification of Elemental transfer factors to plants

دسترس پذیری	ضریب انتقال
دسترس پذیری جزئی	< ۰/۰۱
دسترس پذیری پائین	۰/۰۰۱-۰/۰۱
دسترس پذیری متوسط	۰/۰۱-۱
دسترس پذیری بالا	۱-۱۰

جدول ۲. آمار توصیفی غلظت فلزات در نمونه‌های خاک مورد مطالعه

Table 2. Descriptive statistics of metals in soil samples

عنصر	حداقل	حداکثر	میانگین	انحراف معیار	ضریب تغییرات	چولگی
As	۲/۶۰	۱۷/۶۰	۹/۹۰	۲۵/۱۰	۲/۵۳	۲/۲۶
Cr	۴۷۱	۱۶۲۷	۱۱۸۲/۵۰	۴۳۷۵	۳/۷۰	۳/۶۹
Cu	۲۰	۸۱	۳۲/۱۰	۳۵/۷۱	۱/۱۱	۱/۵۰
Fe	۳۱۵۲۸	۳۷۲۰۷	۳۴۳۱۶	۱۷۴۹/۵۰	۰/۰۵	۰/۰۷
Ni	۱۹۶	۱۳۲۱	۶۹۷/۷۵	۹۹۰/۸۰	۱/۴۲	۱/۵۳
Pb	۰/۵۰	۱۳	۶/۵۱	۳/۶۹	۰/۵۶	۰/۰۳
Zn	۴۲	۸۰	۶۰/۷۳	۱۳/۰۰	۰/۲۱	۰/۸۳

از نظر دانه‌بندی (باقی)، در خاک‌های مورد مطالعه میزان رس از ۵/۴ تا ۱۱/۴ درصد (میانگین ۸/۶ درصد)، سیلت از ۶/۶ تا ۲۲/۶ درصد (میانگین ۱۳ درصد) و ماسه از ۶۸ تا ۸۸ درصد (میانگین ۷۸/۹ درصد) تغییر می‌کند. بر اساس رده‌بندی خاک سازمان کشاورزی آمریکا (USDA)، نمونه‌های خاک از نظر بافتی از نوع ماسه‌ای لومی و لومی شنی هستند.

### ۳-۱- تمرکز و توزیع فلزات بالقوه سمی در نمونه‌های

#### خاک مورد مطالعه

جدول (۲) آمار توصیفی داده‌های مربوط به غلظت فلزات در ۱۵ نمونه خاک مورد مطالعه را نشان می‌دهد. میانگین غلظت فلزات سنگین در خاک‌های مورد مطالعه به ترتیب زیر کاهش می‌یابد (غلظت‌ها بر حسب mg/kg):

Cr (۱۱۸۲/۵۰) > Ni (۶۹۷/۷۵) > Zn (۶۰/۷۳) > Cu (۳۲/۱۰) > As (۹/۹۰) > Pb (۶/۵۱)

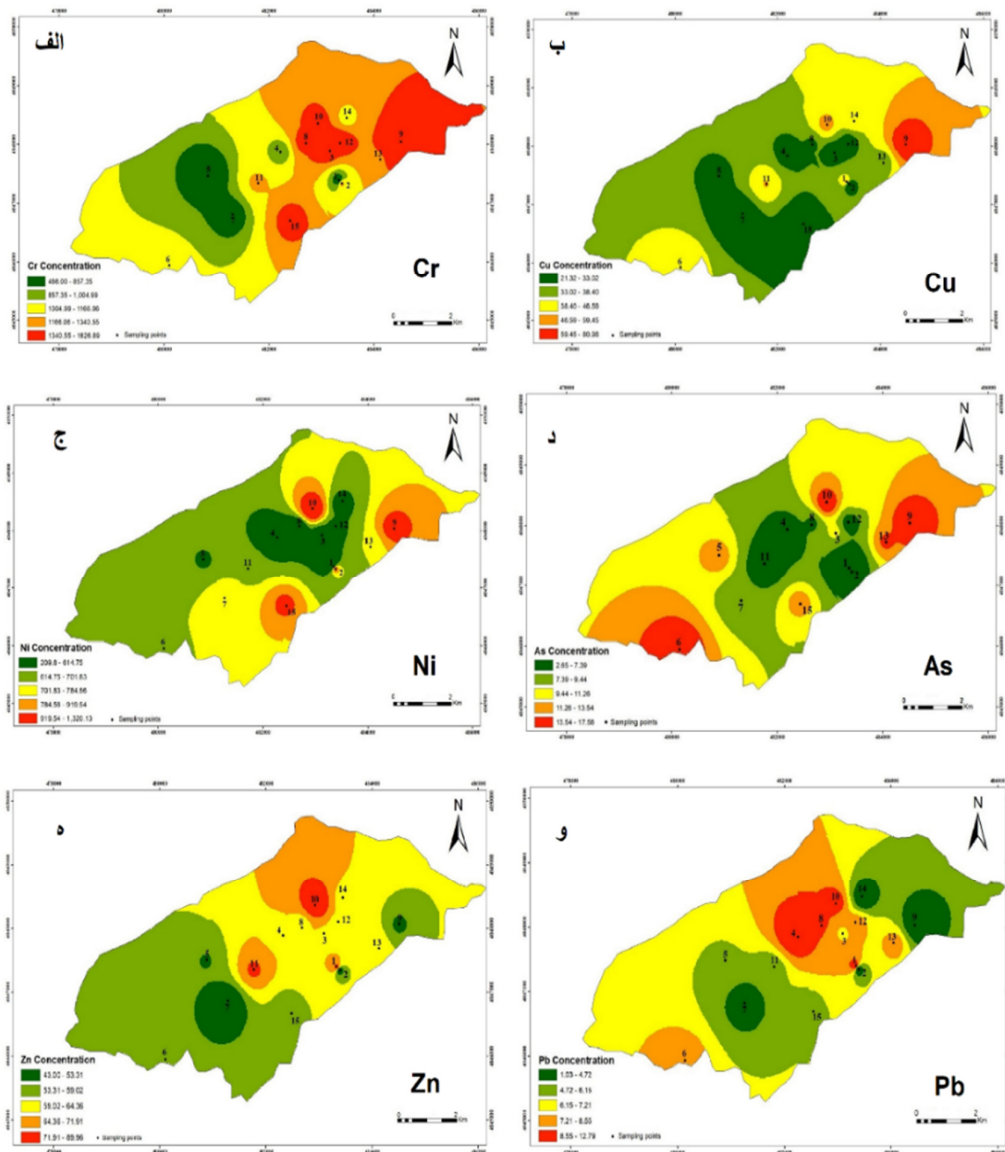
با توجه به جدول آمار توصیفی داده‌ها و بر اساس ضریب تغییرات (نسبت انحراف معیار به میانگین)، برخی فلزات دارای ضریب تغییرات بیشتر از ۱ و چولگی بیشتر از صفر هستند که می‌تواند دلالت بر منشاء عمدتاً غیرطبیعی آن‌ها در خاک‌های منطقه مورد مطالعه باشد (ژیانگ و همکاران، ۲۰۱۹؛ آدیمالا و همکاران، ۲۰۲۰؛ بالتاس و همکاران، ۲۰۲۰). در شکل‌های (۳ و ۴ الف، ب، ج، د، ه، و) توزیع مکانی غلظت فلزات مورد مطالعه و مقایسه آن‌ها با مقادیر مرجع جهانی و محلی (خاک شاهد) آورده شده است.

### ۲-۵- روش‌های آماری تحلیل داده‌ها

در این مطالعه، از روش تحلیل همبستگی برای نشان دادن رابطه بین دو متغیر و از روش تحلیل مؤلفه اصلی نیز برای کسب اطلاعات بیشتر در مورد عوامل مؤثر بر تغییرپذیری غلظت کل فلزات در خاک (از جمله تعیین منشأ احتمالی آن‌ها) استفاده شد.

### ۳- نتایج و بحث

نتایج آنالیز پارامترهای فیزیکوشیمیایی نمونه‌های خاک در منطقه مورد مطالعه نشان داد که pH نمونه‌های خاک در گستره‌ای از ۷/۶ تا ۸/۲ تغییر می‌کند. بر اساس مقادیر به دست آمده، pH نمونه‌های مورد مطالعه در محدوده قلیایی تا قلیایی زیاد قرار می‌گیرد. قلیایی بودن خاک‌های منطقه را می‌توان به واحدهای سنگی افیولیتی در منطقه نسبت داد چرا که در سنگ‌های افیولیتی وجود فلدسپات‌های کلسیم و پتاسیم زیاد به همراه کانی‌های فرومنیزیم، باعث قلیایی شدن خاک‌ها می‌گردد (ایبای، ۲۰۱۶). ضمناً قلیایی بودن خاک منطقه، محیط مناسبی را برای تمرکز فلزات سنگین در خاک منطقه فراهم می‌کند. مقدار ماده آلی در نمونه‌های خاک مورد مطالعه در بازه‌ای بین ۰/۴ تا ۱/۳ (با میانگین ۰/۶۸) درصد وزنی قرار می‌گیرد. بر این اساس در خاک‌های مورد مطالعه مقدار ماده آلی به نسبت کم است که علت آن را می‌توان به آب و هوایی نیمه‌خشک، کوهستانی بودن و پوشش کم گیاهی منطقه مربوط دانست.



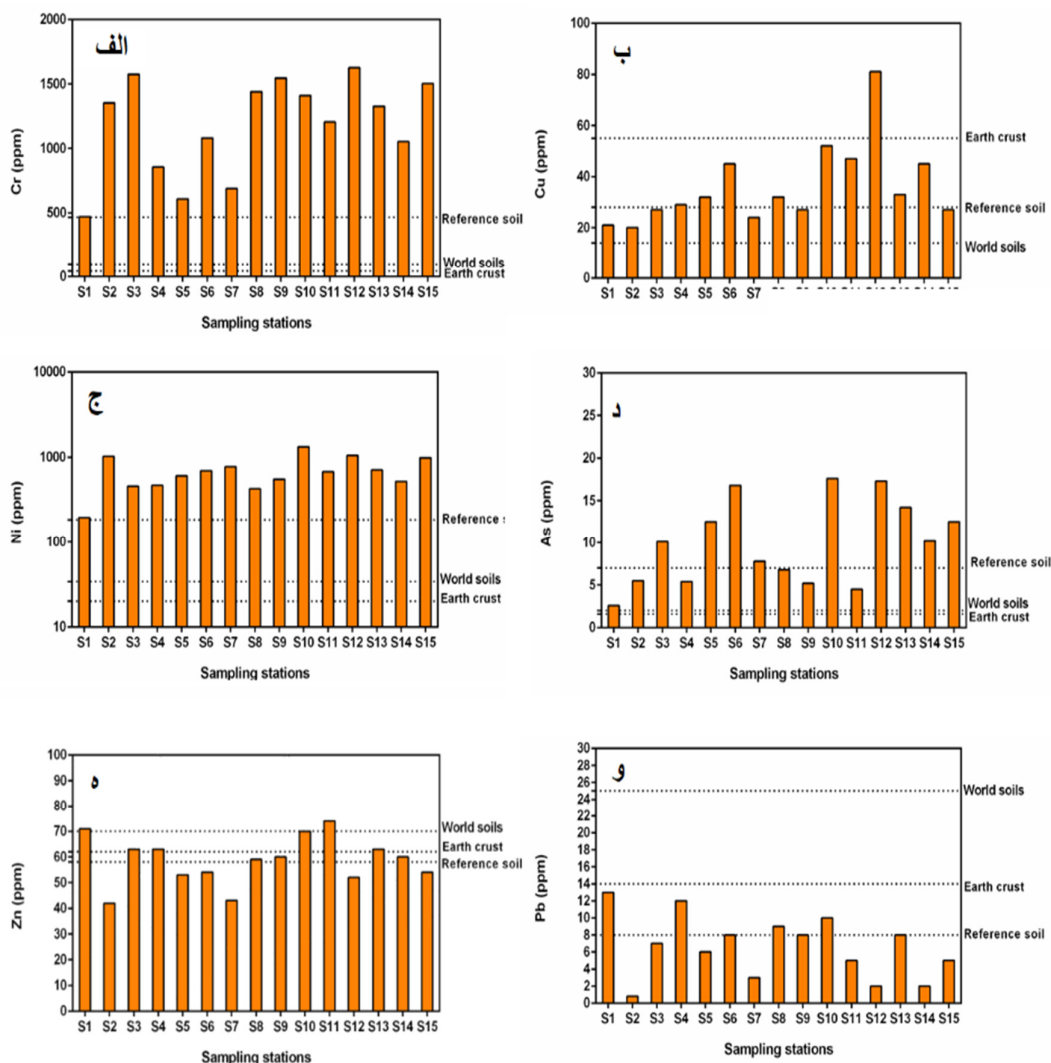
شکل ۳. الگوی پراکندگی فلزات مورد مطالعه در خاک‌های منطقه معدنی  
 Fig. 3. Distribution maps of metals in the soils of the study area

کرومیت، از منابع اصلی کروم در خاک‌ها محسوب می‌شوند (آلووی، ۲۰۱۳؛ اوزن، ۲۰۲۲). همان‌طور که مشاهده می‌شود (شکل ۴-الف) در خاک شاهد غلظت کروم بالاتر از متوسط غلظت پوسته‌ای است که بیانگر بالا بودن غلظت زمینه کروم در خاک‌های منطقه به علت وجود رخنمون‌های وسیع واحدهای دونیتی و هارزبورگیتی در منطقه است. با این حال بهره‌برداری و تخلیه باطله‌های معدنی سبب بالا رفتن غلظت این فلز فراتر از حد طبیعی آن شده است. خاطر نشان می‌سازد، کروم در pH‌های قلیایی تشکیل اکسی‌آنیون می‌دهد و در این شرایط اندکی

بیشترین غلظت کروم در خاک‌های منطقه  $1627 \text{ mg/kg}$  (در نمونه شماره ۱۲) و کمترین آن  $417 \text{ mg/kg}$  (در نمونه شماره ۱) مشاهده گردید (شکل ۳-الف). غلظت کروم در همه نقاط نمونه‌برداری (به جز نمونه شماره ۱) و در نزدیکی دپوهای باطله معدنی (ایستگاه‌های شماره ۲، ۸، ۱۰، ۱۲ و ۱۵) چندین برابر غلظت متوسط پوسته‌ای و خاک‌های جهانی است (به ترتیب  $12/7$  و  $10/6$  برابر) (شکل ۴-الف). این مسئله نشان‌دهنده تأثیر فعالیت‌های معدنکاری در افزایش غلظت بیش از حد فلز کروم در خاک‌های منطقه مورد مطالعه است. سنگ‌های افیولیتی و معدنکاری

شاهد (۲۸ mg/kg) است اما غلظت آن در نمونه‌های ۱۰، ۱۱ و ۱۲ نسبت به میانگین خاک‌های جهانی و سایر نقاط افزایش چشمگیری نشان می‌دهد (شکل ۴-ب). این نقاط نزدیک به دامپ‌های باطله و سینه‌کارهای معدنی قرار دارند که این مسئله می‌تواند ناشی از تأثیر فعالیت‌های معدنکاری بر افزایش نسبی غلظت فلز مس در خاک‌های منطقه باشد.

تحریک‌پذیر است (هودا، ۲۰۱۰). بالاترین غلظت مس در خاک‌های منطقه در نمونه شماره ۱۲ (۸۱ mg/kg) و کمترین آن در نمونه شماره ۲ (۲۰ mg/kg) مشاهده شد (شکل ۴-ب). در مورد غلظت مس در نمونه‌های مورد مطالعه اگرچه در بیشتر نقاط نمونه‌برداری غلظت این فلز از مقدار میانگین پوسته‌ای کمتر و تقریباً در حد نمونه



شکل ۴. مقایسه غلظت فلزات مورد مطالعه در ایستگاه‌های نمونه‌برداری با میانگین خاک‌های جهانی (Kabata-Pendias and Pendias, 2001)، پوسته زمین (Bowen, 1979) و خاک شاهد محلی

Fig. 4. Comparison of metal contents in the with the World Mean Soils, the Earth crust and Local reference soil

(۱۹۶) اندازه‌گیری گردید (شکل ۴-ج). در مقایسه با نمونه خاک شاهد محلی غلظت Ni در بسیاری از نقاط به‌ویژه در نمونه‌های شماره ۱۰، ۱۱، ۱۲، ۱۳ و ۱۵ به‌طور چشم‌گیری افزایش یافته است (شکل ۴-ج). همه این نقاط در نزدیکی دامپ‌های باطله و سینه‌کارهای فعال معدنی قرار دارند که

از نظر فلز نیکل، میانگین غلظت این فلز در خاک‌های مورد مطالعه حدود ۶۹۷ mg/kg است که از غلظت متناظر آن در ترکیب خاک‌های جهانی و پوسته زمین بسیار بالاتر است. بیشترین غلظت این فلز در نمونه شماره ۱۰ (۱۳۲۱ mg/kg) و کمترین آن در نمونه شماره ۱ (۲۰ mg/kg)



زیادی به یکدیگر شبیه است که می‌تواند دلیلی بر منشاء یکسان این سه عنصر در خاک‌های منطقه باشد. دو فلز سرب و روی نیز در خاک‌های مورد مطالعه الگوی توزیع نسبتاً یکسانی و لیکن متفاوتی با سایر فلزات نشان می‌دهند که بیانگر منشاء و منبع متفاوت این دو فلز در نمونه های خاک مورد مطالعه است.

### ۳-۲- ارزیابی آلودگی خاک با استفاده از شاخص‌های ژئوشیمیایی

ضریب غنی‌شدگی: این شاخص شدت آلودگی خاک‌ها را نسب به یک ماده زمینه (در اینجا خاک شاهد محلی) نشان می‌دهد. میانگین ضرایب غنی‌شدگی برای فلزات مورد مطالعه به صورت  $Pb > Zn > Cu > As > Ni > Cr$  کاهش می‌یابد. طبق رده‌بندی ساترلند، فلزات روی، سرب و مس در رده بدون غنی‌شدگی تا غنی‌شدگی اندک قرار دارند و فلزات آرسنیک، کروم و نیکل در رده غنی‌شدگی قابل توجه قرار می‌گیرند (شکل ۵-الف). بر این اساس می‌توان نتیجه گرفت که آرسنیک، کروم و نیکل و تا حدی مس دارای منشاء عمدتاً انسان‌زاد در خاک‌های منطقه هستند. در بین نقاط نمونه‌برداری نیز تقریباً همه ایستگاه‌های نمونه‌برداری به‌ویژه ایستگاه‌های شماره ۲، ۳، ۸، ۹، ۱۰، ۱۱، ۱۲، ۱۳، ۱۴ و ۵ از نظر فلزات کروم و نیکل و آرسنیک در رده غنی‌شدگی قابل توجه قرار می‌گیرند (شکل ۵-ب).

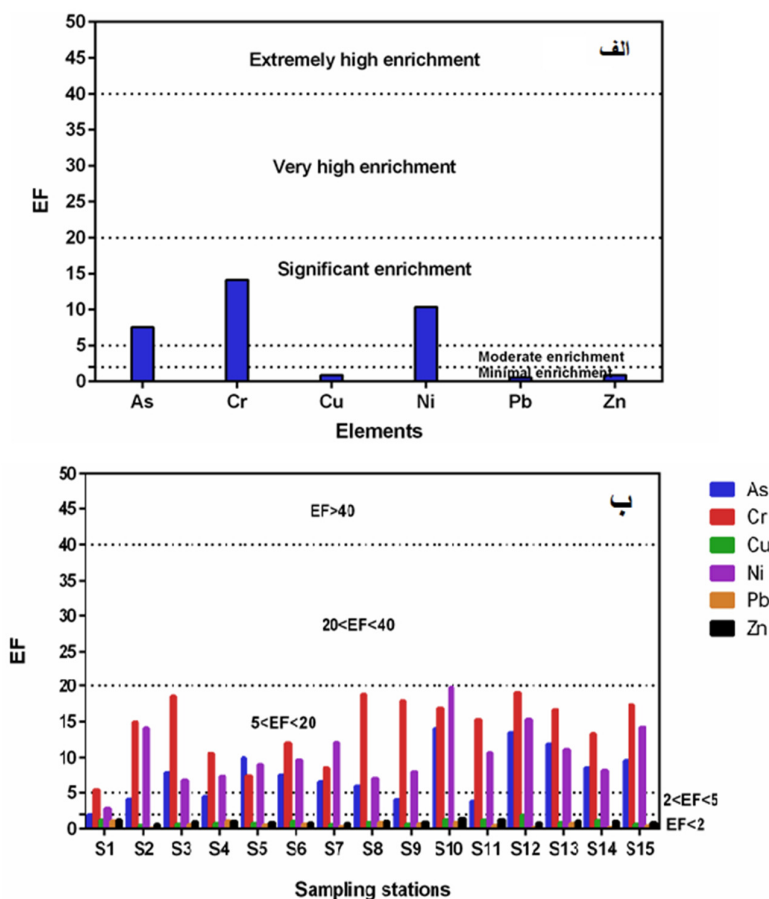
شاخص زمین‌انباشت: این شاخص نیز با مقایسه مقادیر فلزات با شیل میانگین (به عنوان ماده مرجع) دیدگاه کلی در مورد شدت آلودگی فلزی در خاک‌ها یک منطقه ارائه می‌دهد (رادى و همکاران، ۲۰۲۳؛ لیو و همکاران، ۲۰۲۲). شکل (۶) میانگین ضرایب زمین‌انباشت فلزات مختلف را در نمونه‌های خاک مورد مطالعه نشان می‌دهد. شاخص  $I_{geo}$  برای فلزات  $Pb$ ،  $Cu$  و  $Zn$  کمتر از صفر است بنابراین خاک‌های منطقه مورد مطالعه نسبت به این فلزات آلودگی ندارند. شاخص  $I_{geo}$  برای شبه‌فلز  $As$  آلودگی متوسط را دارا بوده و برای فلزات  $Cr$  و  $Ni$  آلودگی متوسط تا شدید را نشان می‌دهد که بیانگر تأثیر فعالیت‌های انسان‌زاد در افزایش غلظت و آلودگی خاک‌های منطقه نسبت به این فلزات است.

شاخص بار آلودگی: این شاخص درجه کل آلودگی نمونه‌های خاک نسبت به همه فلزات مورد مطالعه را نشان می‌دهد. طبق نتایج به دست آمده و بر مبنای رده‌بندی

نشان‌دهنده تأثیر فعالیت‌های معدنکاری در افزایش ۴ تا ۱۰ برابری غلظت این فلز در خاک‌های منطقه مورد مطالعه است. بیشترین غلظت شبه‌فلز آرسنیک نیز  $17/6 \text{ mg/kg}$  (در نمونه شماره ۱۰) و کمترین آن  $1/6 \text{ mg/kg}$  (در نمونه شماره ۱) اندازه‌گیری گردید (شکل ۳-د). غلظت  $As$  در بیشتر نقاط نمونه‌برداری به‌ویژه نمونه‌های شماره ۱۰، ۱۲، ۱۳ و ۶ بیشتر از مقدار شاهد و بالاتر از خاک‌های جهانی است (شکل ۴-د) که دلیل آن را می‌توان به فعالیت‌های معدنکاری در منطقه مربوط دانست. در خاک‌هایی با pH قلیایی مانند نمونه‌های مورد مطالعه، آرسنیک به شدت جذب اکسیدهای آهن و منگنز شده و دچار غنی‌شدگی می‌شود. این فرایند به‌ویژه در مناطق معدنکاری ذخایر سولفیدی و یا اکسیدی (مانند کرومیت) با شدت بیشتری رخ می‌دهد (واندرپرک، ۲۰۱۳؛ یوریک و همکاران، ۲۰۲۱؛ وزن، ۲۰۲۲). در نمونه‌های مورد مطالعه حداکثر و حداقل غلظت فلز روی به ترتیب ۹۰ و  $42 \text{ mg/kg}$  است (شکل ۳-ه). میانگین غلظت این فلز  $60 \text{ mg/kg}$  است که تقریباً در حد غلظت میانگین آن در خاک جهانی و کم و بیش در حد غلظت در خاک شاهد محلی ( $58 \text{ mg/kg}$ ) است (شکل ۴-ه). در خاک‌های منطقه مورد مطالعه، فلز روی کمترین ضریب تغییرات را داراست ضمن آنکه از نظر توزیع مکانی رابطه مشخصی با منابع آلودگی در منطقه (دامپ‌های باطله و محل استخراج کرومیت) نشان نمی‌دهد. این امر بیانگر آن است که احتمالاً غلظت روی تحت تأثیر فعالیت‌های معدنکاری قرار نگرفته است و توزیع آن در خاک‌های منطقه عمدتاً توسط عوامل زمین‌زاد کنترل می‌شود. در نهایت غلظت سرب در نمونه‌های خاک مورد مطالعه از  $12 \text{ mg/kg}$  (در نمونه شماره ۴) تا  $0/5$  (در نمونه شماره ۲) تغییر می‌کند (شکل ۳-و). همان‌طور که مشاهده شد (جدول ۲) ضریب تغییرات فلز سرب نیز همچون فلز روی در خاک‌های منطقه مورد مطالعه پائین است که نشان‌دهنده عدم تأثیر عوامل انسان‌زاد بر تغییرات غلظت این فلز در خاک‌های منطقه است. تقریباً در همه نقاط نمونه‌برداری نیز غلظت این فلز در حد غلظت نمونه شاهد و حتی کمتر از میانگین خاک‌های جهانی و پوسته زمین است (شکل ۴-و) که نشان‌دهنده عدم آلودگی خاک‌های این منطقه نسبت به این فلز است. با مقایسه الگوی توزیع فلزات مختلف مشاهده می‌شود که الگوی پراکندگی آرسنیک، کروم و نیکل تا حد

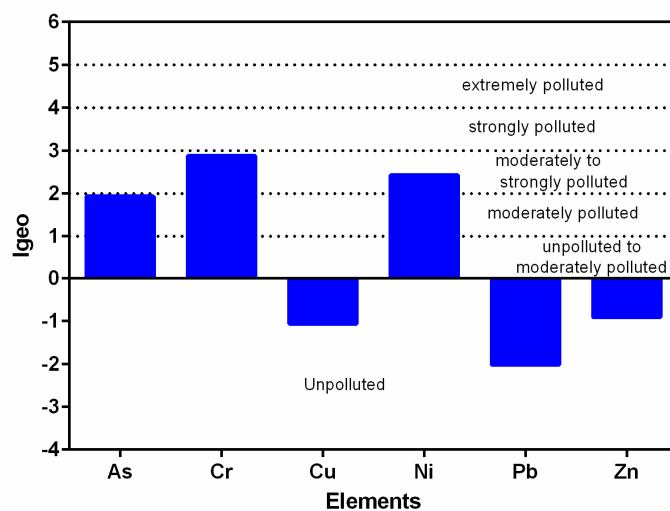
(شکل ۷). این نقاط در نزدیکی دامپ‌های باطله و یا سینه کارهای فعال معدنی قرار داشته و بدین علت شدت آلودگی بیشتری نسبت به سایر نقاط نشان می‌دهند.

تامپلسون و همکاران (۱۹۸۰)، بیشتر نقاط نمونه‌برداری دارای درجه آلودگی متوسط و ایستگاه‌های شماره ۶، ۱۰، ۱۲، ۱۳ و ۱۵ دارای درجه آلودگی شدید (بالا) هستند



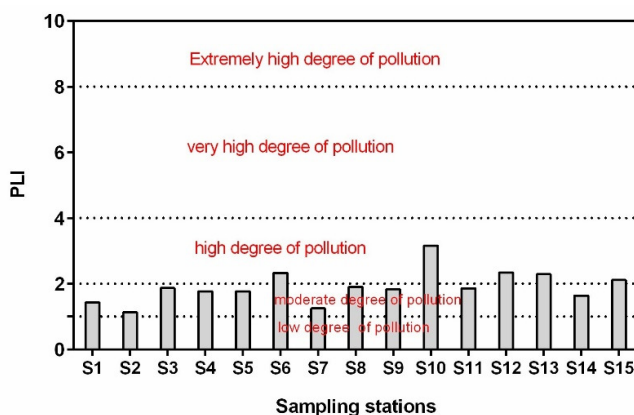
شکل ۵. میانگین ضرایب غنی‌شدگی برای فلزات مورد مطالعه (الف) و در ایستگاه‌های مختلف (ب)

Fig. 5. Enrichment factor mean values for the metals studied and sampling stations



شکل ۶. طبقه‌بندی فلزات مورد مطالعه بر اساس ضرایب زمین‌انباشت محاسبه‌شده

Fig. 6. Classification of the metals based on the calculated I<sub>geo</sub> values



شکل ۷. مقادیر شاخص بار آلودگی برای نمونه‌های خاک مورد مطالعه  
 Fig. 7. Pollution load index values for each sampling station

منشأ یکسان و عمدتاً طبیعی (زمین‌زاد) هستند. در مؤلفه دوم (PC2) آرسنیک، کروم و نیکل بالاترین بارگذاری را نشان داده که بیانگر منشأ عمدتاً انسان‌زاد (ناشی از فعالیت‌های معدنکاری) این فلزات در خاک‌های منطقه مورد مطالعه است. در مؤلفه سوم (PC3) نیز تنها فلز آهن و درصد رس خاک بارگذاری بالایی نشان می‌دهند که نشانه حضور آهن در ساختار کانی‌های رسی خاک است.

#### ۳-۴- تعیین سهم منابع زمین‌زاد و انسان‌زاد در ورود فلزات به خاک

با استفاده از معادله پیشنهادی توسط هراندز و همکاران (۲۰۰۳) می‌توان به صورت تقریبی سهم هر یک از منابع درونی (زمین‌زاد یا لیتوژنیک) را از منابع بیرونی (انسان‌زاد) در ورود فلزات به محیط خاک تشخیص داد. شکل (۹) سهم متفاوت هر فلز از هر دو منبع زمین‌زاد و انسان‌زاد را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود برای فلزات کروم و نیکل سهم منابع انسان‌زاد بیش از ۷۰ درصد، برای آرسنیک ۶۷ درصد، برای فلز مس ۵۳ درصد و برای هر دو فلز سرب و روی کمتر از ۱۰ درصد است. این یافته‌ها به شکل جالب توجهی با نتایج حاصل ارزیابی آلودگی خاک و تعیین منشأ فلزات (با استفاده از روش همبستگی و تحلیل مؤلفه اصلی) همخوانی دارد. بر این اساس می‌توان استنباط نمود که دست کم برای چهار فلز مورد مطالعه یعنی کروم، نیکل و آرسنیک و تا حدی مس سهم منابع انسان‌زاد (فعالیت‌های معدنکاری) در خاک‌های منطقه بر سهم ورود آن‌ها از منابع زمین‌زاد (هوازدهی سنگ مادر) چیرگی

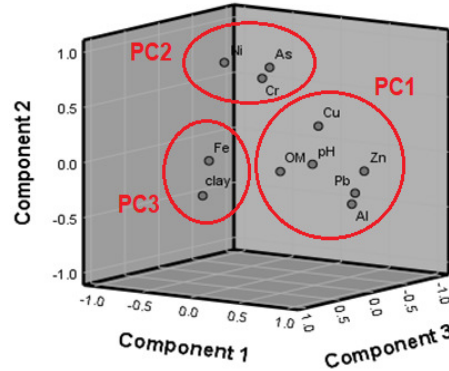
#### ۳-۳- تحلیل‌های آماری

برای تعیین رابطه غلظت فلزات با یکدیگر و همچنین پارامترهای فیزیکوشیمیایی خاک از روش تحلیل همبستگی اسپیرمن استفاده شد که نتایج آن در جدول (۳) نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود آرسنیک دارای همبستگی مثبت با نیکل و کروم در سطح اطمینان ۰/۰۵ است که نشان‌دهنده هم منشأ بودن این سه فلز در خاک‌های مورد مطالعه است. آلومینیوم نیز با سرب و روی در سطح اطمینان ۰/۰۱ دارای همبستگی مثبت و معنادار است که بیانگر منشأ عمدتاً طبیعی دو فلز سرب و روی است چراکه آلومینیوم محصول اصلی هوازدهی طبیعی سنگ‌ها بوده و عامل مهمی در جذب فلزات در خاک به حساب می‌آید (آلووی، ۲۰۱۳؛ منگ و همکاران، ۲۰۲۰). سایر فلزات با یکدیگر و پارامترهای خاک رابطه معناداری نشان نمی‌دهند. در این پژوهش از روش تحلیل مؤلفه اصلی نیز برای کاهش ابعاد داده‌ها و تأیید بیشتر نتایج حاصل از روش همبستگی استفاده گردید. در این روش پس از چرخش داده به روش واریماکس، سه مؤلفه اصلی با ارزش عددی بالاتر از ۱ از بدنه اصلی داده‌ها استخراج گردید (شکل ۸). معمولاً متغیرهایی که در یک مؤلفه قرار می‌گیرند دارای منشأ یکسان بوده یا یک عامل بر تغییرپذیری آماری آن‌ها اثر گذاشته است (وانگ و همکاران، ۲۰۲۲). همان‌طور که مشاهده می‌شود در مؤلفه اول (PC1) آلومینیوم، مس، سرب و روی به همراه pH و ماده آلی خاک بیشترین بارگذاری را داشته که نشانگر آن است که این فلزات دارای

<sup>1</sup> Exogenic

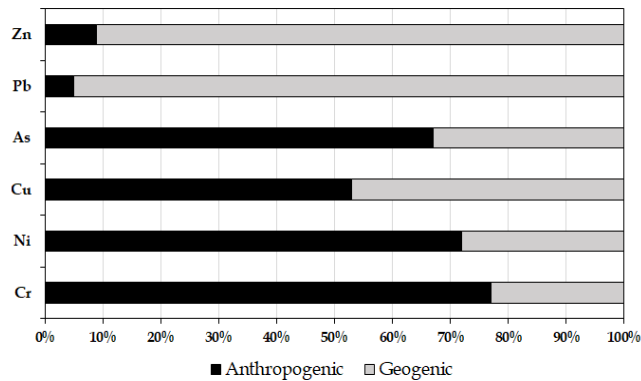
اطلاعات دقیق‌تر و تکمیلی‌تر از جمله مطالعات ایزوتوپی و یا استفاده از روش‌های آماری چندمتغیره با تعداد نمونه بیشتر است.

دارند، به عبارت بهتر این فلزات عمدتاً توسط منابع انسان‌زاد وارد خاک‌های منطقه شده‌اند. لازم به ذکر است درصدهای تخمین زده شده در این مطالعه تقریبی بوده و تعیین سهم دقیق هر یک از منابع در آلودگی خاک نیازمند



شکل ۸. نمودار سه‌بعدی مؤلفه‌های استخراج شده

Fig. 8. 3D loading factors plot of the extracted principal components



شکل ۹. سهم تقریبی منابع انسان‌زاد و زمین‌زاد برای هر فلز مورد مطالعه (بر حسب درصد)

Fig. 9. A rough estimated source contribution for each metal

جدول ۳. ماتریس همبستگی اسپیرمن بین فلزات و پارامترهای فیزیکی و شیمیایی خاک

Table 3. Spearman correlation matrix among metals and soil physicochemical properties

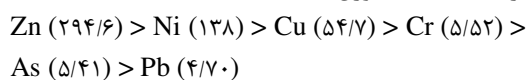
	As	Al	Cr	Cu	Fe	Ni	Pb	Zn	Clay	pH	OM
As	۱										
Al	۰.۳۶/-	۱									
Cr	*۰.۵۴۸/۰	۰.۱۱/-	۱								
Cu	۰.۳۱۹/۰	۰.۱۵۱/۰	۰.۰۶۵/-	۱							
Fe	۰.۰۶۶/۰	۰.۰۵/۰	۰.۱۴۳/۰	۰.۱۴۹/-	۱						
Ni	*۰.۶۱۳/۰	۰.۳۸۲/-	۰.۲۹۳/۰	۰.۰۵۹/۰	۰.۲۵۷/۰	۱					
Pb	۰.۱۶۳/-	**۰.۰۷۰/۰	۰.۱۹۹/-	۰.۲۵۷/۰	۰.۰۳۴/-	۰.۴۷۶/-	۱				
Zn	۰.۱۹۷/-	**۰.۰۷۵۴/۰	۰.۰۷۹/-	۰.۴۷۸/۰	۰.۲۵۵/-	۰.۳۶۶/-	**۰.۶۸۱/۰	۱			
Clay	۰.۱۳۶/-	۰.۰۴۶/۰	۰.۰۱۷/-	۰.۲۴۶/-	۰.۳۹۸/۰	۰.۱۳۳/۰	۰.۰۹/-	۰.۲۴۹/-	۱		
pH	۰.۲۸۶/-	۰.۰۲۱/-	۰.۰۳۴/-	۰.۰۱۲/۰	۰.۳۰۱/-	۰.۴۶۳/-	۰.۰۰۳/-	۰.۰۰۹/-	۰.۱۸۲/-	۱	
OM	۰.۳۳۱/۰	۰.۳۱۸/۰	۰.۱۸۷/۰	۰.۳۱۱/۰	۰.۰۱۵/-	۰.۱۲۱/-	۰.۱۶۸/۰	۰.۰۹۳/۰	۰.۰۷۱/۰	۰.۲۸۸/-	۱

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

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

### ۳-۵- غلظت فلزات در گیاهان بومی منطقه

با توجه به اهمیت گیاهان در چرخه بیوژئوشیمیایی فلزات، و از آنجایی که غلظت فلزات سنگین در خاک منطقه معدنی فرومد بالا است، ۵ گونه گیاه غالب از نقاط مختلف معدنی برداشت گردید و جهت ارزیابی غلظت فلزات سنگین با استفاده از شاخص‌های ژئوشیمیایی مورد مطالعه قرار گرفتند. در شکل (۱۰) غلظت فلزات سنگین در گونه‌های گیاهی برداشت شده از منطقه مورد مطالعه نشان داده شده است. به طور کلی میانگین غلظت فلزات در نمونه‌های گیاهی مورد مطالعه به ترتیب زیر کاهش می‌یابد (غلظت‌ها برحسب mg/kg وزن خشک):



در ادامه غلظت فلزات در نمونه‌های مورد مطالعه با مقادیر نرمال و سمی آن‌ها در گیاهان مورد مقایسه و بحث می‌گیرد. کروم از جمله عناصری است که به راحتی در دسترس گیاهان قرار نمی‌گیرد از این رو عمدتاً در ریشه تجمع پیدا می‌کند. شکل دسترس پذیر آن برای گیاه کروم VI هست، که در شرایط طبیعی خاک بسیار ناپایدار است. مقدار نرمال کروم mg/kg ۵/۰-۰/۱ و محدود سمی آن mg/kg ۵/۵۲-۵/۵۲ در نمونه‌های گیاه مورد مطالعه است که در نزدیکی حد پایینی محدود سمی قرار می‌گیرد. نیکل در مقادیر پایین، فلزی ضروری برای گیاهان محسوب می‌شود و نقش مهمی در متابولیسم گیاهان ایفا می‌کند. با وجود این، افزایش میزان آن در محیط رشد سبب آسیب به گیاه می‌شود. غلظت نرمال نیکل mg/kg ۵-۰/۱ و محدود سمی آن mg/kg ۱۰-۱۰۰ است (رز، ۱۹۸۴). در نمونه‌های مورد مطالعه، غلظت میانگین آن mg/kg ۱۳۸ است که فراتر از محدود سمی نیکل در گیاهان است. آرسنیک یک عنصر سمی برای گیاهان به حساب می‌آید. با توجه به محدود سمی آرسنیک (mg/kg ۳۰-۳۰۰) و میانگین غلظت آن در نمونه‌های گیاه مورد مطالعه (mg/kg ۵/۴۱)، این شبه‌فلز در محدود نرمال در گیاهان منطقه وجود دارد.

سرب در غلظت‌های کم مانع از رشد ریشه و بخش‌های هوایی گیاه می‌شود. غلظت نرمال سرب (mg/kg ۵-۱۰) و غلظت اضافی آن (mg/kg ۳۰-۳۰۰) است. میانگین غلظت سرب در نمونه‌های مورد مطالعه mg/kg ۴/۷۰ است و از این

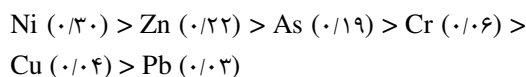
نظر این فلز در گونه‌های گیاهی مورد مطالعه در محدوده نرمال قرار می‌گیرد. مس عنصری ضروری برای گیاهان محسوب می‌شود (کاپاتا پندیاس، ۲۰۱۰). محدوده غلظت نرمال و اضافی مس در گیاهان به ترتیب (mg/kg ۵-۳۰) و (mg/kg ۳۰-۱۰۰) است. میانگین غلظت مس در نمونه‌های مورد مطالعه mg/kg ۵۴/۷ است، بنابراین این عنصر در گیاهان مورد مطالعه در محدوده سمی قرار می‌گیرد. روی نیز یکی دیگر از عناصر ضروری برای گیاهان است. با این حال غلظت بالای آن از این فلز سنگین در خاک، می‌تواند برای گیاه سمی باشد. غلظت نرمال این عنصر بین mg/kg ۲۵ تا ۱۵۰ و محدود سمی آن بین mg/kg ۱۵۰ تا ۴۰۰ است (رز، ۱۹۸۴). میانگین غلظت روی در نمونه‌های مورد مطالعه mg/kg ۲۴۹/۶ است بنابراین غلظت این فلز در گیاهان منطقه به طور کلی در محدوده سمی قرار می‌گیرد.

### ۳-۵-۱- ضریب انتقال فلزات

در این پژوهش، برای ارزیابی دسترس پذیری و درجه انتقال فلزات از خاک به گیاه از ضریب انتقال استفاده شد. مقادیر محاسبه شده TF در جدول (۴) نشانگر بالا بودن میانگین ضریب انتقال روی، مس و نیکل است ( $TF > 1$ ). این عناصر با ضریب انتقال بالاتر احتمالاً دارای تحرک و دسترس پذیری بیشتری در خاک هستند. همچنین عنصر کروم با میانگین (۰/۰۰۴) کمترین ضریب انتقال را بین فلزات مورد مطالعه داراست. شرایط قلیایی نمونه‌های خاک به ویژه باعث شده است که ضریب انتقال فلزات از خاک به گیاه به طور کلی برای فلزات مورد مطالعه بالا به دست نیاید.

### ۳-۵-۲- ضریب تمرکز زیستی

ضریب تمرکز زیستی نسبت غلظت فلز در اندام روزمینی یا زیرزمینی به غلظت همان فلز در خاک است. این ضریب برای گونه درمنه که غالب‌ترین گونه گیاهی در منطقه است محاسبه گردید که نتایج آن در شکل (۱۱) آورده شده است. ضریب BCF اندام‌های روزمینی گیاه درمنه برای فلزات مورد مطالعه به صورت زیر کاهش می‌یابد:

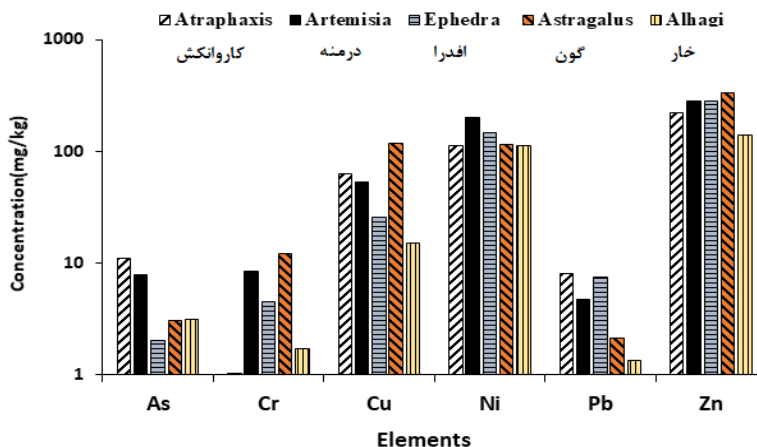


برای اندام زیرزمینی ترتیب ضریب BCF فلزات به صورت زیر است:

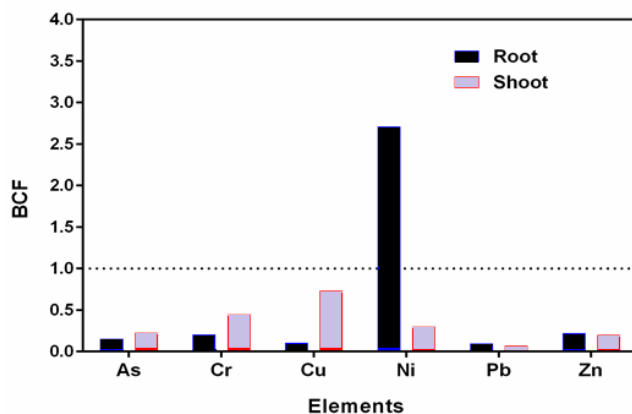
ضریب BCF برای فلز نیکل بیشتر از ۱ به دست آمد که نشان می‌دهد این گیاه می‌تواند این فلز را به طور نسبی در ریشه‌های خود انباشته سازد. بنابراین بر طبق نتایج به دست آمده در این پژوهش می‌توان گونه درمنه را به عنوان گونه مناسب برای گیاه‌پالایی نیکل در خاک‌های منطقه معرفی نمود.

$Ni (2/7) > As (0/22) > Cu (0/20) > Zn (0/15) > Pb (0/10) > Cr (0/09)$

همان‌طور که مشاهده می‌شود ضریب BCF برای همه فلزات در اندام‌های روزمینی کمتر از یک است و این نشان می‌دهد گیاه درمنه قادر به انباشت فلزات در ساقه‌ها یا برگ‌های خود نمی‌باشد. اما در اندام‌های زیرزمینی (ریشه)



شکل ۱۰. غلظت فلزات سنگین در ۵ گونه گیاهی بومی منطقه مورد مطالعه  
Fig. 10. Metal contents in five native plant species in the study area



شکل ۱۱. غلظت فلزات در اندام روزمینی (Shoot) و زیرزمینی (Root) گیاه درمنه  
Fig. 11. Metal contents in shoots and roots of Artemisia species

جدول ۴. میانگین ضرایب انتقال فلزات از خاک به گیاه در نمونه‌های مورد مطالعه

Table 4. Mean values calculated for TF

As	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn	نمونه‌ها
۱۰۲/۱	۰۰۸۶۳/۰	۶۲۰/۱	۱۶۱/۰	۳۱۲/۱	۶۷۳/۳	Atraphaxis
۷۹۸/۰	۰۷۱۵/۰	۳۹۲/۱	۲۸۸/۰	۷۱۴/۰	۵۹۶/۴	Artemisia
۲۰۵/۰	۰۳۷۶/۰	۶۶۶/۰	۲۱۰/۱	۱۲۵/۰	۵۷۹/۴	Ephedra
۳۰۵/۰	۰۱۰۱/۰	۰۸۰/۳	۱۶۶/۰	۳۲۵/۰	۴۳۶/۵	Astragalus
۳۱۶/۰	۰۱۴۴/۰	۳۹۲/۰	۱۶۱/۰	۲۰۲/۰	۲۷۳/۲	Alhagi
۵۴۵/۰	۰۴۶۷/۰	۴۳۰/۱	۱۹۷/۱	۷۱۶/۰	۱۱۲/۴	میانگین

## References

- Alam, M., Hussain, Z., Khan, A., Khan, M. A., Rab, A., Asif, M (2020) The effects of organic amendments on heavy metals bioavailability in mine impacted soil and associated human health risk. *Scientia Horticulturae*, 262: 109067.
- Alloway, B. J (2013) *Heavy metals in soils*, Springer Verlag, Dordrecht, 613p.
- Bahroodi, A (2001) Report of Geological map of Foromad (1:100000 scale). Geological survey of Iran (in Persian).
- Baniadam, F., and Fotovadi, V (2003) A report on economic geology and remote sensing in 1:100000 Foromad map. Potential mining report of Semnan Province (in Persian).
- Baltas, H., Sirin, M., Gokbayrak, E., Ozelik, A. E (2020) A case study on pollution and a human health risk assessment of heavy metals in agricultural soils around Sinop province, Turkey. *Chemosphere*, 241: 125015.
- Castro, P. É., Vieira Veloso, G., de Arruda, L., Silva, D., Inácio Fernandes-Filho, E., Paulo Ferreira Fontes, M., Mercês Barros Soares, E (2023) Use of modeling to map potentially toxic elements and assess the risk to human health in soils affected by mining activity. *CATENA*. doi.org/10.1016/j.catena.2022.106662.
- Chapman, H., and Pratt, R (1978) *Methods Analysis for Soil, Plant and Water*, University of California's Division of Agriculture and Natural Resources, Los Angeles, 490p.
- Chen, R., Han, L., Liu, Z., Zhao, Y.; Li, R., Xia, L., Fan, Y (2022) Assessment of Soil-Heavy Metal Pollution and the Health Risks in a Mining Area from Southern Shaanxi Province, China. *Toxics*, 10: 385-395.
- Eby, N. G (2016) *Principles of Environmental Geochemistry*, Waveland Press, California, 514p.
- Han, F. X. X., Banin, A., Su, Y., Monts, D. L., Plodinec, M. J., Kingery, W. L., Triplett, G (2012) Industrial age anthropogenic inputs of heavy metals into the pedosphere. *Naturwissenschaften*, 89: 497-504.
- Hernandez, L., Probst, A., Probst, M. J., Ulrich, E (2003) Heavy metal distribution in some French forest soils: evidence for atmospheric contamination. *Science of the Total Environment*, 312: 195-219.
- Jia, X. L., Fu, T. T., Hu, B. F., Shi, Z., Zhou, L. Q., Zhu, Y. W (2020) Identification of the potential risk areas for soil heavy metal pollution based on the source-sink theory. *Journal of Hazardous Materials*, 393: 122424.
- Jiang, F., Ren, B., Hursthouse, A., Deng, R., Wang, Z (2019) Distribution, source identification, and ecological-health risks of potentially toxic

## ۴- نتیجه‌گیری

منطقه فرومد، از جمله مناطق معدنی کرومیت‌دار در کشور است که در آن معدنکاری در مقیاس وسیعی و به صورت روباز صورت می‌گیرد. نتایج این پژوهش نشان داد که در منطقه مورد مطالعه کروم، نیکل، و آرسنیک و تا حدی مس تحت تأثیر فعالیت‌های معدنکاری غلظت بالایی نشان می‌دهند و در حقیقت خاک‌های منطقه نسبت به این فلزات آلوده هستند. محاسبه شاخص‌های ژئوشیمیایی ( $I_{geo}$ , EF, PLI) نیز مؤید آلودگی خاک‌های منطقه نسبت به این فلزات در خاک‌های منطقه است. بر اساس تحلیل‌های آماری چندمتغیره این فلزات عمدتاً منشأ انسان‌زاد داشته و ناشی از فعالیت معدنکاری هستند چراکه نمونه‌های نزدیک به دامپ‌های باطله بیشترین غلظت این فلزات را نشان داده و در همین نقاط غلظت آن‌ها از میانگین پوسته‌ای، خاک‌های جهانی و خاک شاهد محلی فراتر رفته است. با این حال به دلیل قرارگیری خاک‌ها بر روی مجموعه اوفیولیتی بخشی از غلظت این فلزات منشأ زمین‌زاد نیز دارد. محاسبه سهم منابع انسان‌زاد و زمین‌زاد در آلودگی خاک نیز نشان داد که کروم، نیکل، آرسنیک و تا حدی مس عمدتاً از منابع انسان‌زاد منشأ گرفته و دو فلز دیگر (سرب و روی) منشأ غالباً زمین‌زاد در خاک‌های منطقه دارند. مقایسه میانگین غلظت فلزات سنگین در نمونه‌های گیاه با محدوده سمی آن‌ها نشان داد که کروم در نزدیک حد پائینی محدوده سمی، فلزات آرسنیک و سرب در محدوده نرمال، مس و روی در محدوده سمی و در نهایت فلز نیکل فراتر از محدوده سمی خود قرار می‌گیرند. در نهایت بر اساس ضرایب بیوژئوشیمیایی (ضریب انتقال و تمرکز زیستی)، گیاه درمنه دشتی به عنوان یک گونه مناسب برای پاک‌سازی خاک‌های آلوده به نیکل معرفی گردید. در نهایت با توجه به آلودگی خاک‌های منطقه به‌ویژه در نزدیکی محل دامپ‌های باطله توصیه می‌شود اقداماتی در جهت مدیریت دورریزی باطله‌ها در منطقه مورد مطالعه صورت پذیرد.

## ۵- تشکر و قدردانی

بدین‌وسیله از معاونت پژوهشی و فناوری دانشگاه صنعتی شاهرود به خاطر تأمین مالی این پروژه قدردانی می‌گردد. از پرسنل و مدیریت مجتمع معدن کرومیت فرومد نیز به دلیل موافقت با نمونه‌برداری از سایت معدنی صمیمانه تشکر می‌شود.

- copper mine area, Médéa, Algeria. *Environmental Monitoring and Assessment*, 195: doi.org/10.1007/s10661-022-10862-7.
- Stefanowicz, A. M., Kapusta, P., Zubek, S., Stanek, M., Woch, M. W (2020) Soil organic matter prevails over heavy metal pollution and vegetation as a factor shaping soil microbial communities at historical Zn-Pb mining sites. *Chemosphere*, 240: 124922.
- Suárez, J. P., Herrera, P., Kalinhoff, C (2023) Generalist arbuscular mycorrhizal fungi dominated heavy metal polluted soils at two artisanal and small – scale gold mining sites in southeastern Ecuador. *BMC Microbiology*, 23: 42-57.
- Sutherland, R. A., Tack, F. M. G., Tolosa, C. A., Verloo, M (2000) Operationally defined metal fractions in road deposited sediment, Honolulu, Hawaii, 29 (5): 1431-1439. American Society of Agronomy, Crop Science Society of America, and Soil Science Society of America.
- Tomilson, D. C., Wilson, J. G., Harris, C. R., Jeffrey, D. W (1980) Problems in assessment of heavy metals in the estuaries and the formation of pollution index. *Helgoland Marine Research*, 33: 566-575.
- Urik, M., Farkas, B., Migliereni, M. B., Bujdus, M., Mitroova, Z., Kim. H., Matus, P (2021) Mobilisation of hazardous elements from arsenic-rich mine drainage ochres by three *Aspergillus* species. *Journal of Hazardous Materials*, 5: 124-137.
- Vega, A. S., Arce, G., Rivera, J. I., Acevedo, S. E., Reyes-Paecke, S., Bonilla, C. A., Pastén, P (2022) A Comparative Study of Soil Metal Concentrations in Chilean Urban Parks Using Four Pollution Indexes. *Applied Geochemistry*, 141: 105230.
- Van der Perk, M (2013) *Soil and Water Contamination*, Taylor & Francis, London, 428p.
- Walkley, A. J., Black, I. A (1934) Estimation of soil organic carbon by the chromic acid titration method. *Soil Science*, 37: 29-38.
- Wang, Z., Bai, L., Zhang, Y., Zhao, K., Wu, J., Fu, W (2022) Spatial Variation, Sources Identification and Risk Assessment of Soil Heavy Metals in a Typical *Torreya grandis* cv. *Merrillii* Plantation Region of Southeastern China. *Science of the Total Environment*, 849: 157832.
- Wang, F., Wang, F., Yang, H., Yu, J., Ni, R (2023) Ecological risk assessment based on soil adsorption capacity for heavy metals in Taihu basin, China. *Environmental Pollution*, 316: 120608.
- Waris, M., Baig, J. A., Talpur, F. N., Kazi, T. G., Afridi, H. I., Shakeel, S (2023) Estimation of elements (PTEs) in soil of thallium mine area (southwestern Guizhou, China). *Environmental Science and Pollution Research*, 26: 16556–16567.
- Kabata-Pendais, A., and Mukherjee, A (2007) *Trace elements from soil to human*, Springer Verlag, Heidelberg, 576p.
- Kabata-Pendias, A, and Pendias, H (2001) *Trace Elements in Soils and Plants*, CRC Press, Washington, 450p.
- Kabata-Pendias, A (2010) *Trace Elements in Soils and Plants*, CRC Press, Boca Raton, 550p.
- Lago-Vila, M., Arenas Lago, D., Vega, F. A., Andrade, M (2014) Phytoavailable content of metals in soils from copper mine tailings (Touro mine, Galicia, Spain). *Journal of Geochemical Exploration*, 147: 159–166.
- Li, Z., Ma, Z., van der Kuijp, T. J., Yuan, Z., Huang, L (2014) A review of soil heavy metal pollution from mines in China: pollution and health risk assessment. *Science of the Total Environment*, 468: 843–853.
- Liu, Y., Chen, Z., Xiao, T (2022) Enrichment and environmental availability of cadmium in agricultural soils developed on Cd-rich black shale in southwestern China. *Environmental Science and Pollution Research*, 29: 36243–36254.
- Loska, K., Chebual, J., Pleczar, J., Wiechla, D., Kwapulinski, J (1995) Use of environment and contamination factors together with geoaccumulation indexes to elevate the content of Cd, Cu and Ni in the Rybink water reservoir in Poland. *Water, Air and Soil Pollution*, 93: 347-365.
- Lottermoser, B. G (2010) *Mine water*. In *Mine Wastes*. Springer Verlag, Heidelberg. 404p.
- Meng, Y., Cave, M., Zhang, C (2020) Identifying geogenic and anthropogenic controls on different spatial distribution patterns of aluminum, calcium and lead in urban topsoil of Greater London Authority area. *Chemosphere*, 238: 124541.
- Muller, G (1989) Index of geoaccumulation in sediments of the Rhine River. *Geology Journal*, 2: 108–118.
- Osman, K. T (2013) *Soil Degradation, Conservation and Remediation*; Springer: New York, 248p.
- Özen, Y (2022) Spatial distribution of heavy metals and sources of soil contamination in southern Konya (Turkey): Insights from geochemistry, Pb and Sr–Nd isotope systematics. *Environmental Earth Sciences*, 81: 285-295.
- Radi, N., Hirche, A., Boutaleb, A (2023) Assessment of soil contamination by heavy metals and arsenic in Tamesguida abandoned



phytoextraction potential of selected halophytes for accumulation of heavy metals from wetland saline soil. *Rendiconti Lincei. Scienze fisiche e naturali*, 34: 553–562.

Wu, Y., Li, X., Yu, L., Wang, T., Wang, J., Liu, T (2022) Review of Soil Heavy Metal Pollution in China: Spatial Distribution, Primary Sources, and Remediation Alternatives. *Resources, Conservation & Recycling*, 181: 106261.

Yadav, I. C., Devi, N. L., Singh, V. K., Li, J., Zhang, G (2019) Spatial distribution, source analysis, and health risk assessment of heavy metals contamination in house dust and surface soil from four major cities of Nepal. *Chemosphere*, 218: 1100–1113.

Zhang, W., Cai, Y., Tu, C., Ma, L. Q (2002) Arsenic speciation and distribution in an arsenic hyperaccumulating plant. *Science of the Total Environment*, 300: 167177.

## An assessment on metal pollution in soils and native plants in Foromad mining area (East Meyamey, Semnan province)

F. Shahverdi<sup>1</sup> and A. Qishlaqi<sup>2\*</sup>

1- (Graduated), in environmental Geology, Earth Sciences Faculty, Shahrood University of Technology, Shahrood, Iran

2- Assist. Prof., Dept., of Geology, Earth Sciences Faculty, Shahrood University of Technology, Shahrood, Iran

\* qishlaqi@shahroodut.ac.ir

Received: 2023.7.12 Accepted: 2023.10.23

### Abstract

The present study was initiated to assess the concentration and contamination level of arsenic, chromium, nickel, copper, zinc and lead in the soils and native plant species around the Foromad mining area (Eastern Meyamay, Semnan province). 15 surface soil samples and 5 dominant plant species were randomly collected from study area and their total concentration of metals along with the physicochemical parameters of the soil samples were measured using standard methods. The mean concentrations of arsenic, chromium, nickel, copper, zinc and lead in the soils are found as 9.90, 1182.5, 697.75, 32.10, 60.73 and 6.51 mg/kg, respectively. The maximum concentration of chromium, nickel and arsenic was measured in the mining area where the extracted mine wastes are piled. Based on the calculated geochemical indices (enrichment factor, geoaccumulation factor and pollution load index), the soils of Foromad mining area are heavily contaminated in terms of chromium and nickel. The results of multivariate statistical methods (correlation analysis and principal component analysis) indicated that chromium, nickel, arsenic and copper were derived mainly from anthropogenic sources. The calculation of source proportion of metals in the soils also confirmed that more than 70% of nickel and chromium, 67% of arsenic and 53% of the copper contents are roughly contributed from the anthropogenic sources. Comparing the average concentration of heavy metals in plant samples with their corresponding toxic ranges in plants also showed that chromium, arsenic and lead are within the safe and the normal range, respectively, while copper and zinc are within the toxic range and nickel metal is far beyond its toxic range. Based on the calculated biogeochemical indices (BCF and TF), *Artemisia* species among others can be considered as a potential candidate to remediate the nickel-contaminated soils.

**Keywords:** Soil, Heavy metals, Native plant, Foromad mining area, Pollution indices

### Introduction

Soil is defined as a natural and complex system composed of minerals, water, and air resulting from the interaction of the hydrosphere, atmosphere, lithosphere, and biosphere at the Earth's surface. From an environmental perspective, soil can act as the first source or sink for chemical pollutants. Among the major soil pollutants are potentially toxic metals (PTMs). These pollutants are of particular ecological and human health concern because of their ubiquitous, toxicity and bioavailability. The sources of metal pollution in soil are widespread. In addition to natural pollution caused by rock weathering, human activities such as urban and industrial sources, mining activities, and agricultural-related activities may input metals into the soil environment. Mining activities (extraction, smelting, and ore

dressing) are regarded as one of the main sources of metallic pollutants in the soil media. During mining operations, a large amount of waste rocks is usually generated which can enter toxic metals and metalloids (e.g. chromium, nickel, copper, lead, arsenic, and zinc) into the soil through weathering or erosion processes of the waste rocks in mining areas. High concentrations of metals may also exist in the natural background, which can be a potential source of PTMs in the soil environment. Therefore, determining the contribution of geogenic (natural) versus anthropogenic sources in mining areas is crucial from an environmental management view point. Moreover, plants, especially native species, are able to uptake the metals through their roots or shoots, acting as a promising indicator for assessing metal pollution in areas

characterized by high pollution levels (such as mining areas). Thus, measuring the concentration and assessing metal pollution in soils and native plants in mining areas and discriminating the contribution of anthropogenic from geogenic origins in such areas is of great environmental and ecological significance.

### Materials and Methods

The Foromad region, with geographical coordinates of 56°30' E longitude and 36°30' N latitude, is located 110 kilometers east of Miami (Semnan province). The climate of the area is generally warm and dry, with low annual precipitation (150-200 mm per year). Geologically, the region is suited within the North Sabzevar ophiolite belt. The north and east of the region almost entirely belong to the North Sabzevar Ophiolite belt, in which majority of the chromite mines are also occurred. Based on the geological map, the North Sabzevar ophiolites lithologically consist of dunite, gabbro, and harzburgite units of Late Cretaceous to Paleocene age.

15 soil samples were randomly collected from the mining area. A control soil sample was also collected from outside the mining area. Native plant species, including *Atraphaxis*, *Artemisia*, *Ephedra* and *Astragalus* species were sampled. The soil samples were first passed through 2 mm and 63-micron sieves, respectively, and then sent to the Zarazma Research Laboratory for heavy metal concentration analysis using ICP/MS. The physicochemical parameters of the soils (pH, organic matter content and texture) were also measured in the Water and Environmental Laboratory of Shahrood University of Technology. For plant samples, after separating leaves and stems from roots, they were ashed in a furnace at 600°C for 4.5 hours and then digested in a mixture of 3HCl + 1HNO<sub>3</sub> acid for total elemental analysis. To appraise the degree of soil contamination and soil-plant relation, several geo-biogeochemical (including I<sub>geo</sub>, EF, PLI, TF and BCF) were used in this study.

### Results and Discussion

The pH of the soil samples varies from 7.6 to 8.2 falling within the alkaline to highly alkaline range. The alkaline nature of soils favors the accumulation of heavy metals in the soil. The amount of organic matter in the studied soil samples ranges from 0.4 to 1.3% by weight

(with an average of 0.68%). Therefore, the amount of organic matter in the studied soils is relatively low, which can be attributed to the semi-arid climate, mountainous terrain, and sparsely vegetation covers of the region. Clay content in the studied soils ranges from 5.4 to 11.4% (average 8.6%), silt from 6.6 to 22.6% (average 13%), and sand from 68 to 88% (average 78.9%). According to the USDA soil classification, the soil samples are classified as sandy loam and loamy sand in terms of texture. The average concentration of heavy metals in the studied soils decreases in the following order (in mg/kg): Cr (1182.50) > Ni (697.75) > Zn (60.73) > Cu (32.10) > As (9.90) > Pb (6.51). Cr, Ni and Cu have coefficients of variation greater than 1 which may indicate their predominantly unnatural origin in the soils of the studied area. The highest concentration of Cr, Ni, Cu and As was observed in sampling stations collected near the waste rocks dumps exceeding the average crustal and global soil concentrations. This indicates the impact of mining activities on increase of metal concentrations in the study area soils. Nevertheless, the concentration of Pb and Zn in all the sampling stations are relatively lower than the average global soils and the Earth's upper crust, indicating the low or no soil contamination in terms of these metals in the study area.

The average enrichment factors calculated for the studied metals decrease in the order of Cr > Ni > As > Cu > Zn > Pb. According to the Sutherland's classification, zinc, lead, and copper fall within the category of no enrichment to minor enrichment, while arsenic, chromium, and nickel showed significant enrichment. It can be concluded that arsenic, chromium, and nickel, and to some extent copper, have a predominantly anthropogenic origin. The calculated I<sub>geo</sub> index for Cu, Pb, and Zn is less than zero, indicating that the soil in the study area is not contaminated by these metals. The I<sub>geo</sub> value for As indicates moderate contamination, while it shows moderate to severe contamination in terms of Cr and Ni, reflecting the impact of mining activities on their concentrations in the soils. Based on the calculated PLI, it was revealed that most of sampling stations have a moderate degree of contamination, while stations no 6, 10, 12, 13, and 15 are characterized by high (severe) degree of contamination.

The concentration of heavy metals in the native plant species in the study area generally decreases in the following order (in mg/kg dry weight): Zn (294.6) > Ni (138) > Cu (54.7) > Cr (52.5) > As (41.5) > Pb (4.70). Chromium is one of the elements that is not easily available to plants and therefore mainly accumulates in the roots. The normal amount of chromium is 0.1-0.5 mg/kg and its toxic range is 5-30 mg/kg. The average concentration of chromium in the studied plant samples is 52.5 mg/kg, which is close to the lower limit of the toxic range. Nickel is considered an essential metal in low levels and plays an important role in plant metabolism. The normal concentration of this element is 0.1-5 mg/kg and its toxic range is 10-100 mg/kg. In the studied samples, its average concentration is 138 mg/kg, which exceeds the its toxic range in plants. Arsenic is well-known as a toxic element even in low concentrations. Considering the toxic range of arsenic (30-300 mg/kg) and its mean concentration in the plant samples (41.5 mg/kg), this metalloid falls within its normal range. The normal and excessive concentrations of copper in plants are (5-30 mg/kg) and (30-100 mg/kg), respectively. The average concentration of this element in the studied samples is 54.7 mg/kg, which falls within the toxic range. Zinc, another micronutrient element, shows average concentration of 249.6 mg/kg, falling within the toxic range for plants.

In order to evaluate the bioavailability and degree of metal transfer from soil to plant, the transfer coefficient was calculated. The results indicate a high average transfer coefficient for zinc, copper, and nickel ( $TF > 1$ ). These elements with higher transfer coefficients are likely to have higher mobility and bioavailability in the soil. Chromium, with an average of (0.004), has the lowest transfer coefficient among the studied metals. The alkaline nature of the soil samples has seemingly resulted in low transfer coefficients from soil to plant. The Biological Concentration Factor (BCF), defined as the

ratio of the concentration of a metal in shoots to roots, calculated for the *Artemisia* decreases as follows: Cu (0.044) > Pb (0.033) > Ni (0.30) > Zn (0.22) > As (0.19) > Cr (0.06). As it can be seen, the BCF for all the elements is less than one, indicating that *Artemisia* is not capable of accumulating metals in its stems or leaves. However, in roots the BCF of nickel is greater than one, suggesting that this native species can relatively accumulate Ni in its roots. Therefore, based on the results obtained in this study, the *Artemisia* species can be considered as a potential species for phytoremediation of nickel in soils.

### Conclusion

The present study aimed to appraise the concentration of metals in the soils and plants of Foromad mining area and to evaluate the possible impacts of mining activities on the soil. The results of this study showed that chromium, nickel, and arsenic, and to some extent copper, exhibit high concentrations indicating that the soils in the study area are contaminated by these metals definitely resulted from the mining activities. The calculation of geochemical indices ( $I_{geo}$ , EF, PLI) also justify the contamination of metals in the soil of the study area. Multivariate statistical analyses indicated the metals predominantly derived from anthropogenic sources (mining activities). From the calculation of the proportion of anthropogenic and geogenic sources it was revealed that chromium, nickel, arsenic, and to some extent copper, predominantly originated from anthropogenic sources, while lead and zinc are most likely inherited from geogenic origin sources. Comparing the average concentration of heavy metals in plant samples with their toxic ranges, showed that chromium, arsenic and lead fall within the normal range whereas copper and zinc fall within the toxic range and nickel exceeds its toxic range. Based on this study, it is recommended that measures are taken to act so as to manage and control of waste disposal in the study area.