



کاربرد توزیع فلزات سنگین و نسبت‌های ایزوتوپی Pb در تعیین منبع آلودگی خاک‌های سطحی پارک‌های مشهد

سید علی مظهري* و علیرضا مظلومی بجنستانی

گروه زمین‌شناسی، دانشگاه پیام‌نور، ایران

دریافت مقاله: ۱۳۹۶/۱۰/۱۹، پذیرش: ۱۳۹۷/۱۲/۰۷

چکیده

ترکیب خاک‌های شهری مشهد نشان می‌دهد که میزان عناصر سنگین در آنها به نسبت خاک‌های غیرآلوده دور از مناطق شهری به شدت افزایش یافته است. مقادیر عناصر Pb ، Cu ، Cd ، Sn و Zn در نمونه خاک پارک‌ها چندین برابر بیشتر از خاک‌های غیر شهری است. تجزیه و تحلیل آماری داده‌های ژئوشیمیایی نشان‌دهنده تأثیر فعالیت‌های انسان‌زاد بر روی تمرکز فلزات سنگین Pb ، Cd ، Sn و Zn است؛ در حالی که، علاوه بر فعالیت‌های انسانی، منابع طبیعی (خاک‌های مشتق شده از سنگ‌های اولترامافیک) نیز در توزیع عناصر Co و Cr نقش داشته‌اند. ترکیب و نسبت ایزوتوپ‌های Pb در خاک‌های شهری مشهد نشان‌دهنده ماهیت نسبتاً غیر رادیوژنیک این خاک‌ها با نسبت‌های پایین $^{206}Pb/^{204}Pb$ (۱۷/۲۸۴–۱۸/۰۲۴)، $^{207}Pb/^{204}Pb$ (۱۵/۵۲۵–۱۵/۴۸۲)، $^{208}Pb/^{204}Pb$ (۳۷/۹۶۴–۳۷/۴۰۵) و $^{206}Pb/^{207}Pb$ (۱/۱۱۶ و ۱/۱۶۱) است. ترکیب ایزوتوپ‌های سرب نشان می‌دهد که میانگین مشارکت منابع طبیعی و انسان‌زاد (مجموع منابع صنعتی و بنزین سرب‌دار) در پارک‌های مشهد به ترتیب ۶/۶٪ و ۹۳/۴٪ است که بیانگر آلودگی قابل ملاحظه خاک در پارک‌های این شهر است. منبع اصلی آلودگی در نمونه‌های خاک با میزان سرب نسبتاً پایین (کمتر از 90 mg kg^{-1})، فعالیت‌های صنعتی است؛ در حالی که با افزایش میزان سرب در خاک‌ها سهم بنزین سرب‌دار افزایش می‌یابد. نقشه توزیع فلزات سنگین در خاک‌های سطحی پارک‌های مشهد نیز این امر را تأیید می‌کند. در پارک‌های مناطق مرکزی مشهد که دارای تمرکز بالاتری از فلزات سنگین به خصوص سرب هستند، بنزین سرب‌دار سهم بالاتری در آلودگی خاک‌ها ایفا می‌کند. ترافیک سنگین در این محدوده به‌عنوان عامل اصلی در تجمع فلزات سنگین و آلودگی خاک‌های سطحی عمل کرده است.

واژه‌های کلیدی: خاک شهری، پارک، فلزات سنگین، نسبت‌های ایزوتوپی Pb ، مشهد

مقدمه

عمل می‌کند. امکان تجمع انواع آلاینده‌ها در خاک‌های شهری وجود دارد و به‌همین علت در سال‌های اخیر پژوهش بر روی این خاک‌ها و توزیع و منشأ آلودگی آنها افزایش یافته است (Li et

فعالیت‌های انسانی بر محیط شهرها تأثیر فراوان برجای گذاشته است و به‌عنوان یکی از منابع اصلی آلودگی در این محیط‌ها

مشهد دیده می‌شود. بر اساس گزارش سازمان هواشناسی، در این شهر در ۹۲ روز از سال ۱۳۹۵، هوای کاملاً ناسالم (شاخص $AQI < 200$) حکم‌فرما بوده است (Mazhari et al., 2018). داده‌های اخیر در دشت مشهد (شهر مشهد بخش کوچکی از ناحیه مورد بررسی را شامل می‌شود) نشان می‌دهد که غلظت Zn ، Ni و Pb در خاک نواحی شهری بسیار بالاتر از مقدار آن در زمینه خاک‌ها و رسوبات اطراف شهر است (Karimi et al., 2017). رشد روزافزون شهر و افزایش آلودگی‌های ناشی از آن، بررسی ترکیب خاک‌های شهری در مشهد را به امری لازم و ضروری تبدیل می‌کند. یکی از مباحث مهم در بررسی آلودگی خاک، شناخت منشأ و منابع دخیل در ایجاد آن (طبیعی یا انسان‌زاد) است. در این پژوهش، سعی شده است تا با بررسی زمین‌شیمی فلزات سنگین در خاک پارک‌های شهر مشهد و نیز با استفاده از نسبت‌های ایزوتوپی Pb در این خاک‌ها (که اولین پژوهش در این زمینه است)، سهم منابع گوناگون در آلودگی خاک‌های شهری تعیین شود.

زمین‌شناسی منطقه

شهر مشهد در شمال شرقی کشور و بین عرض‌های جغرافیایی 22° تا 36° و 14° تا 36° شمالی و طول‌های 41° تا 59° شرقی قرار گرفته است. این منطقه در شمال شرقی کوه‌های بینالود واقع شده و دارای توپوگرافی نسبتاً هموار با ارتفاعی بین ۹۵۰ تا ۱۱۵۰ متر از سطح دریا است. شهر مشهد از نظر زمین‌شناسی در زون بینالود (بین زون‌های ایران مرکزی و کپه‌داغ) قرار می‌گیرد (شکل ۱-۱). زون بینالود شامل بازمانده‌های پالئوتتیس متشکل از افیولیت‌های دگرشکل شده از نظر ساختاری و سنگ‌های دگرگونی در جه پایین تا متوسط می‌شود. این مجموعه از فرانش پوسه اقیانوسی پالئوتتیس بر روی حاشیه خردقاره ایران مرکزی حاصل شده است (Alavi, 1991). مجموعه افیولیتی با سنگ‌های دگرگونی شامل اسلیت، شیست، مرمر و کنگلومرای دگرگونی کربناته به سن پرمین احاطه شده‌اند (Razavi et al., 2008; Karimpour et al., 2014). جایگاه عمیق اقیانوسی همچون نهشته‌های توریدایتی شکل یافته در یک حوضه ژرف

انسان‌زاد عناصر سمی در محیط‌های شهری شامل فعالیت‌های صنعتی (مثل نیروگاه‌ها، سوختن سوخت‌های فسیلی، صنایع فلزی، صنایع شیمیایی و ...)، ترافیک، ضایعات حاصل از مصارف خانگی، ساخت‌وساز و رسوب اتمسفری است (Sharma et al., 2009; Chrastny et al., 2012). در میان عناصر سمی موجود در خاک، فلزات سنگین از اهمیت زیادی برخوردار هستند. فلزات سنگین از سه مسیر یعنی از طریق دهانی، جذب توسط پوست و یا تنفس ذرات خاک می‌توانند وارد بدن انسان شوند (Hooda, 2010). این عناصر پس از ورود به بدن موجب برهم خوردن نظم سیستم بدن و ایجاد بیماری‌های مختلف مثل امراض عصبی، قلبی یا مشکلات سیستم گوارشی و تنفسی خواهند شد (Hooda, 2010). مدت زمان باقی ماندن فلزات سمی در خاک‌ها طولانی است و باعث افزایش روزافزون خطرات زیست محیطی و سلامت انسانی می‌شوند (Sun et al., 2016; Hormozi Nejad et al., 2010). پژوهش بر روی خاک‌های شهری در مناطق مختلف دنیا از جمله هند (Sharma et al., 2009)؛ چین (Sun et al., 2010; Yang et al., 2011) و لهستان (Chrastny et al., 2012) آلودگی قابل توجه این خاک‌ها از نظر بسیاری از عناصر سمی به ویژه فلزات سنگین را به اثبات رسانده است. تشخیص منشأ آلودگی خاک‌های شهری برای بررسی‌های زیست محیطی و کنترل یا جلوگیری از رشد روزافزون آن ضروری است. پژوهش‌های تعیین منشأ در بسیاری از کشورهای همچون آلمان (Hansmann and Köppel, 2000)، چک (Galušková et al., 2014) و چین (Li et al., 2011) بر نقش فعالیت‌های انسانی در آلودگی خاک‌های شهری تأکید دارند.

شهر مشهد به‌عنوان دومین کلان‌شهر ایران بیش از ۳ میلیون جمعیت ساکن را در خود جای داده است و بیش از ۲۰ میلیون مسافر (اغلب توریست‌های مذهبی) در طول سال از این شهر بازدید می‌کنند. در اطراف این شهر صنایع و کارخانه‌های متعددی وجود دارد و ترافیک سنگین در اغلب روزهای سال در

میزان فلزات سنگین Zn، Cd، Co، Cr، Cu، Ni، Pb، Sn در نمونه‌های خاکی به روش ICP-MS و در آزمایشگاه Actlabs کانادا تعیین شد. در این روش فرایند هضم چند اسید مورد استفاده قرار گرفت. ابتدا ۰/۲۵ گرم از نمونه خاک در مخلوطی از HF-HNO₃-HClO₄ حرارت داده شد تا بخار شده و کاملاً خشک شود. سپس باقی‌مانده در HCl حل شد. دقت نتایج حاصل از این روش ۵٪± است.

برای تعیین میزان دسترسی زیستی عناصر Co، Cr و Ni از روش DTPA استفاده شد (Lindsay and Norvell, 1978). در این روش، ۱۰ گرم نمونه خاک در یک محلول بافر شامل ۲۰ mL ۰/۱ M و 0.01 M CaCl₂، 0.005-M DTPA به مدت دو ساعت قرار گرفت. ماده حاصل برای تعیین فلزات سنگین ذکر شده با روش FAAS مورد آنالیز قرار گرفت. از استاندارد BCR-100 برای تعیین دقت و درستی آنالیزها استفاده شد. دقت داده‌های حاصل ۵٪± و درستی آنها ۷٪± بود.

ایزوتوپ‌های Pb در نمونه‌های خاک با دستگاه Thermo-Finnigan Neptune و به روش طیف‌سنج جرمی پلاسمای زوج القایی چند کالکتوری با وضوح بالا (MC-ICP-MS) در آزمایشگاه Actlabs کانادا تعیین شده‌اند. برای تعیین نسبت‌های ایزوتوپی از دستورالعمل آلوارز-ایگلسیاس و همکاران (Álvarez-Iglesias et al., 2012) پیروی شد. دقت حاصل از این روش برای نسبت‌های ایزوتوپی Pb به شکل زیر است:

۰/۰۶ درصد برای ²⁰⁶Pb/²⁰⁴Pb، ۰/۰۵ درصد برای ²⁰⁷Pb/²⁰⁴Pb و ۰/۰۲ درصد برای ²⁰⁸Pb/²⁰⁶Pb.

ضرایب همبستگی پیرسون و تجزیه مؤلفه اصلی^۱ برای تعیین همبستگی عناصر و استخراج عامل‌های مؤثر و بررسی روابط متغیرهای مختلف مورد استفاده قرار می‌گیرد (Yang et al., 2014; Argyraki and Kelepertzis, 2011). بدین منظور، تجزیه آماری خاک پارک‌های مشهد با استفاده از نرم‌افزار SPSS 16.0 انجام شد. تجزیه PCA از طریق Varimax با نرمالیزاسیون Kaiser انجام شد. در این روش تنها عوامل با

پیش‌گمانی بر روی یک زون فرورانش با شیب فرورانش رو به شمال به‌عنوان محیط رسوبی اصلی و جایگاه نهشته‌شدن این سنگ‌های رسوبی در نظر گرفته شده است (Alavi, 1991). علاوه بر این واحدهای سنگی، گرانیتوئیدها نیز در منطقه مشهد به فراوانی مشاهده می‌شوند. این سنگ‌ها به شکل یک باتولیت بزرگ در جنوب و یک استوک کوچک‌تر در شمال شهر رخنمون یافته‌اند (شکل ۱-B). این باتولیت و استوک شامل مجموعه‌ای از سنگ‌های درونی می‌شوند که در طی فعالیت مرتبط با کمان در تریاس پسین تشکیل شده‌اند (Mirnejad et al., 2013). سنگ‌های گرانیتی، اولترامافیک و دگرگونی واحدهای اصلی ظاهر شده در غرب-جنوب شهر مشهد هستند. بخش‌های شمالی و شرقی مشهد پوشیده از نهشته‌های آبرفتی است (شکل ۱-B).

روش مطالعه

هدف اصلی این پژوهش بر مناطق شهری متمرکز بود تا زمین‌شیمی خاک‌های پارک‌های مشهد مورد بررسی قرار گیرد. بدین منظور ۲۳ پارک در سطح شهر انتخاب شد. در هر پارک، به‌طور میانگین ۳ کیلوگرم از خاک‌های سطحی (عمق ۵ cm-۲۰) که مخلوطی از بخش‌های مختلف پارک بود، برداشت شد. علاوه بر این، ۴ نمونه از خاک‌های دور از مناطق شهری (به‌عنوان نمونه‌های غیرآلوده) جمع‌آوری شد. نمونه HM30 از خاک‌های آبرفتی شمال‌شرق مشهد و نمونه‌های HM31-33 به ترتیب از خاک‌های مشتق‌شده از سنگ‌های اولترامافیک، دگرگونی و گرانیتوئیدهای مشهد جمع‌آوری شد. موقعیت این نمونه‌ها در شکل ۱-B نشان داده شده است. این نمونه‌ها برای مقایسه خاک‌های شهری و غیر شهری برداشت شد تا بتوان منشأ تشکیل خاک پارک‌ها و منبع احتمالی آلودگی آنها را مورد بررسی قرارداد. در نهایت ۲۷ نمونه به‌دست آمده برای حمل و آنالیزهای بعدی در کیسه‌های پلی‌اتیلن ذخیره شد. همه نمونه‌ها در معرض هوا خشک شد و از الک ۲mm عبور داده شد تا برای آنالیزهای شیمیایی مورد استفاده قرار گیرد.

سرپانتینیت‌ها)، نقش احتمالی منابع طبیعی در تمرکز عناصر Co، Cr و Ni را نمی‌توان پنهان کرد. این موضوع در ادامه نیز مورد بحث قرار خواهد گرفت.

تجزیه مؤلفه اصلی، به‌عنوان کاربردی‌ترین روش آماری چند متغیره در بررسی‌های زیست‌محیطی، روشی مؤثر برای تعیین منبع عناصر کمیاب در خاک‌ها محسوب می‌شود (Loska and Wiechuya, 2003; Reid and Spencer, 2009; Gu et al., 2016). در این پژوهش، تجزیه PCA بر روی ترکیب فلزات سنگین ۲۳ نمونه خاک‌های سطحی پارک‌های شهر مشهد انجام شد. نتایج حاصل در جدول ۲ آمده است. دو مؤلفه اصلی در این تجزیه ۹۶/۷ درصد کل واریانس داده‌ها را تشکیل می‌دهند. در این میان مؤلفه اول^۱، مؤلفه اصلی است که ۷۷/۷ درصد کل واریانس را در برمی‌گیرد. عناصر Zn و Sn، Pb، Cd و Cr در این مؤلفه بارهای عامل^۳ مثبت و قوی (>۰/۹) نشان می‌دهند. در سوی دیگر، عناصر Co، Cr و Ni در مؤلفه دوم که ۱۹ درصد کل واریانس را شکل می‌دهد، با بارهای عامل مثبت و قوی دیده می‌شوند. بار عامل عنصر مس در هر دو مؤلفه به صورت تقریباً مشابه (در حدود ۰/۷) ظاهر می‌شود (جدول ۲). نمایش فلزات سنگین بر روی مؤلفه‌های اصلی تجزیه PCA نیز بیانگر همبستگی عناصر Zn و Sn، Pb، Cd در یک گروه و همبستگی عناصر Co، Cr و Ni در گروه دیگر است (شکل ۳). ضرایب پیوستگی پیرسون (جدول ۳) نیز نتایج مشابه با داده‌های PCA ارائه می‌دهد. همبستگی شدید و معناداری بین عناصر گروه اول و نیز در بین فلزات گروه دوم دیده می‌شود. عنصر مس نیز با هر دو گروه همبستگی یکسانی نشان می‌دهد. این نتایج بیانگر آن است که منابع و فرایندهای متفاوتی می‌توانند در توزیع دو گروه فلزات سنگین در خاک‌های سطحی پارک‌های مشهد نقش داشته است. همبستگی گروه اول (Zn و Sn، Pb، Cd) را به‌راحتی می‌توان به منشأ انسان‌زاد نسبت داد؛ زیرا تفاوت بارزی در ترکیب این عناصر بین خاک‌های شهری و غیرشهری

eigenvalues > 1 مورد استفاده قرار می‌گیرد و تعداد متغیرها برای تفسیر بهتر نتایج خروجی کاهش می‌یابد (Bourliva et al., 2017). نقشه توزیع ژئوشیمیایی فلزات سنگین با استفاده از سیستم اطلاعات جغرافیایی^۱ و با نرم‌افزار ArcMap v.10.0 (ArcGIS) انجام شد.

نتایج و بحث

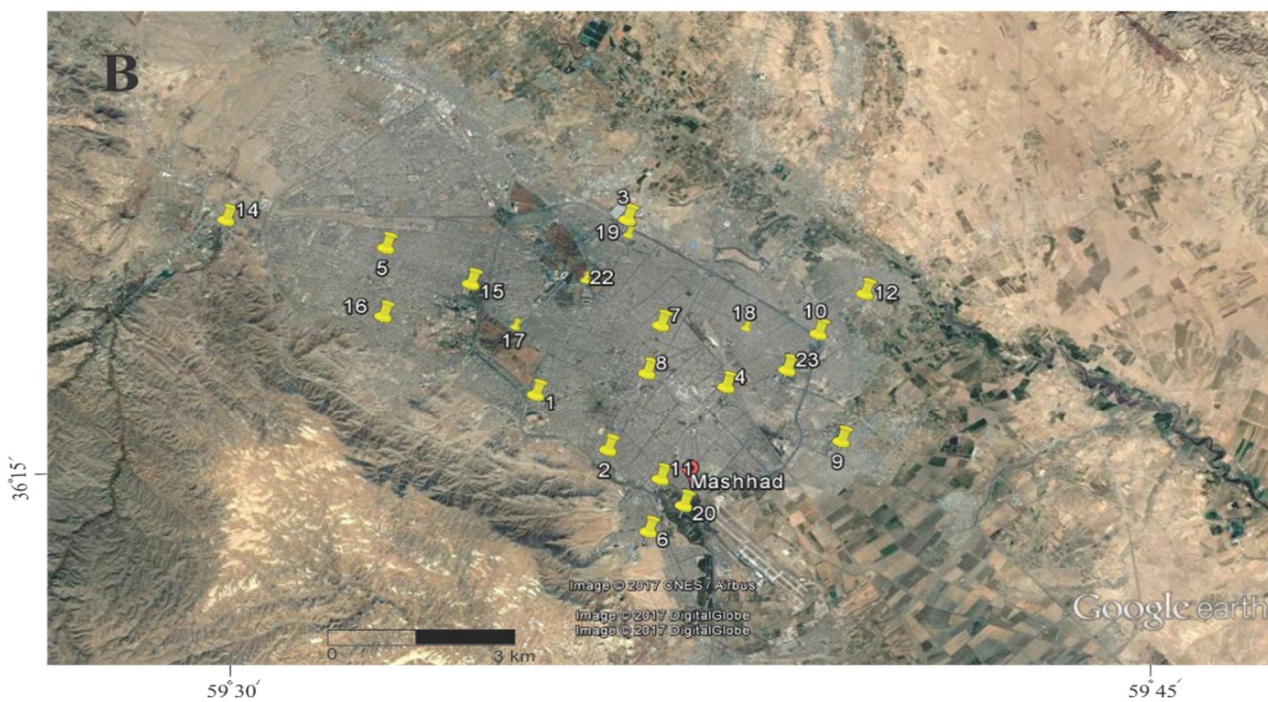
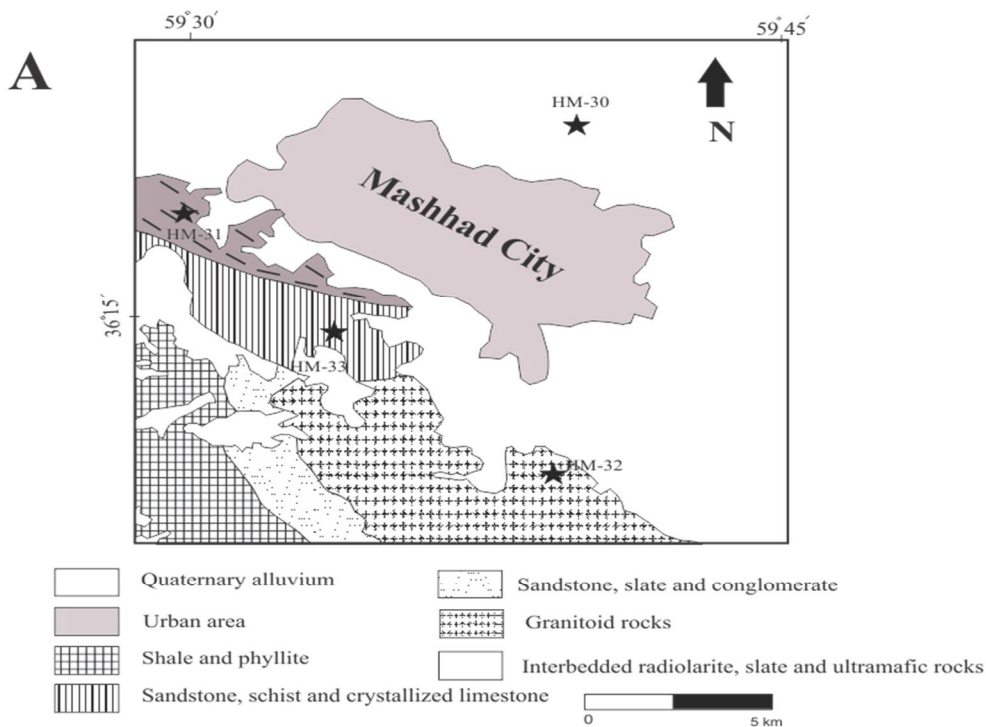
نتایج آنالیز فلزات سنگین نمونه خاک‌های مورد بررسی در جدول ۱ گزارش شده است. در مقایسه با استانداردهای ملی در نظر گرفته شده برای خاک پارک‌ها و مناطق تفریحی (Mazhari et al., 2017)، غلظت فلزات سنگین در محدوده مجاز و پایین‌تر از منطقه خطر قرار می‌گیرند. البته، چنان‌که در شکل ۲ مشاهده می‌شود، غلظت همه فلزات سنگین در خاک پارک‌ها به‌طور میانگین بسیار بالاتر از خاک‌های غیرشهری است. میزان فلزات سنگین Zn، Sn، Pb، Cu، Cd و Cr در خاک پارک‌ها به مراتب بیشتر از خاک‌های غیرشهری است. در مورد عناصر Co، Cr و Ni یک استثنا در نمونه خاک مشتق شده از سنگ‌های اولترامافیک (HM31) دیده می‌شود (جدول ۱). این نمونه برخلاف سایر خاک‌های غیرشهری، تمرکز بالایی از این سه عنصر نشان می‌دهد. خاک‌های مشتق شده از سنگ‌های اولترامافیک به‌طور طبیعی تمرکز بالایی از عناصر نیکل، کروم و کبالت را نشان می‌دهند (Alexander, 2004). این غلظت‌های بالا در سایر خاک‌های مشتق شده از سرپانتینیت‌ها و اولترامافیک‌های خراسان نیز دیده شده است (Mazhari et al., 2017; Mazhari et al., 2013). با توجه به داده‌های جدول ۱، اگر خاک‌های شهری را به‌عنوان منابع طبیعی خاک‌های منطقه مشهد در نظر بگیریم، می‌توان دریافت که فعالیت‌های انسان‌زاد عامل اصلی تمرکز بالای Zn، Sn، Pb، Cu، Cd و Cr در خاک پارک‌های مشهد بوده است؛ اما از سوی دیگر و با وجود توانایی طبیعی در منطقه (خاک‌های مشتق شده از اولترامافیک‌ها و

1. GIS

2. PC1

3. Factor loadings

وجود دارد. اما همان‌گونه که در بخش‌های پیش اشاره شد، (Ni و Cr، Co) بیشتر است. احتمال نقش منابع طبیعی در توزیع فلزات سنگین گروه دوم



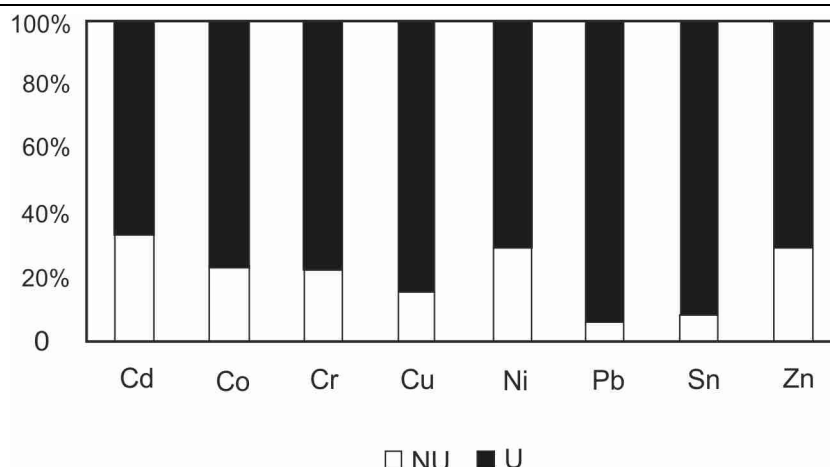
شکل ۱. A. نقشه ساده زمین‌شناسی نشان‌دهنده واحدهای سنگ‌شناسی منطقه مشهد، تصحیح‌شده از طاهری و قاسمی (Taheri and Ghaemi, 1994). موقعیت نمونه خاک‌های غیرشهری با ستاره مشخص شده است و B. موقعیت نمونه‌های برداشت‌شده از خاک پارک‌های مشهد

Fig. 1. A: a simple map, which illustrates lithological units of Mashhad area (modified from Taheri and Ghaemi, 1994). The location of non-urban soil samples are shown by star, and B: The location of park soils samples of Mashhad

جدول ۱. مقادیر اندازه‌گیری شده فلزات سنگین برای نمونه خاک‌های مشهد. غلظت‌ها برحسب mg kg^{-1} است. NU: نمونه‌های غیر شهری، U: نمونه‌های خاک پارک‌ها. دو ردیف آخر به ترتیب استانداردهای محیط‌زیستی کانادا (Sharma et al., 2009) و سازمان محیط زیست ایران (Mazhari et al., 2017) برای خاک پارک‌ها در مناطق شهری هستند.

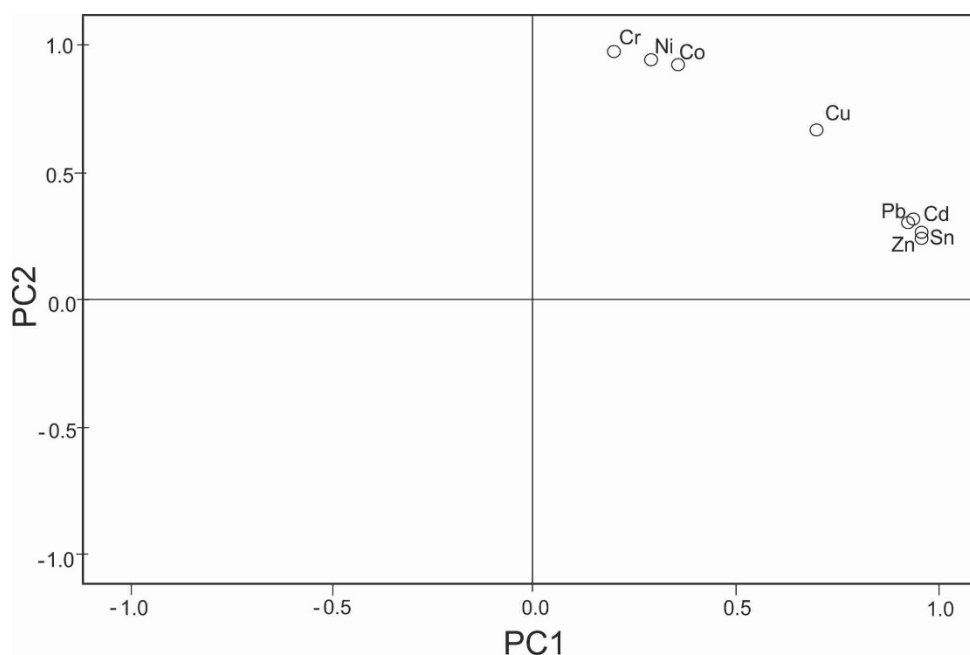
Table 1. The measured values (mg kg^{-1}) of heavy metals for Mashhad soil samples. NU: non-urban soils; U: park soils. Two last rows are environmental standards for urban park soils of Canada (CCME) (Sharma et al., 2009) and Iran (Mazhari et al., 2017).

Sample No	ID	Cd	Co	Cr	Cu	Ni	Pb	Sn	Zn
HM-30	NU	0.28	7.4	40.4	13.8	52.7	7.5	1.4	58.2
HM-31	NU	0.26	93	1277	24.3	1039	4.6	0.7	36.3
HM-32	NU	0.28	6.4	28.7	11.6	34.3	9.4	2.9	57.4
HM-33	NU	0.29	8.5	66.2	13.9	74.1	6.8	1.6	46
HM-1	U	0.42	8.8	69.8	46.9	86.6	44.9	8.6	85.2
HM-10	U	0.56	29	184.1	68.9	165	70	11.5	124.9
HM-11	U	0.41	15.1	94.6	49.2	92.3	45.8	7.1	86.4
HM-12	U	0.4	18.4	115.8	40.9	99.9	37.1	3.8	92.3
HM-13	U	0.51	33.5	238.2	75.1	183.6	75.6	10.7	110.4
HM-14	U	0.38	20.8	142.3	44.3	102.1	22.2	3.2	87.5
HM-15	U	0.76	38.1	275.8	111.8	192.9	105.8	20.8	165
HM-16	U	0.44	19.4	111.2	56.4	106.6	53.2	11.1	98.9
HM-17	U	0.77	33.6	202.2	93.5	167.3	112.3	23.5	164.6
HM-18	U	0.85	22.8	129.5	78.7	122.3	126	25.9	190.7
HM-19	U	0.46	22.2	139.7	61.6	116.8	101.2	16.4	103.1
HM-2	U	0.45	17.9	101.3	52.6	100.5	82.1	13.2	101.2
HM-20	U	0.41	9.2	77.5	33.3	79.2	38.7	6	83.6
HM-21	U	1.27	27.4	180.6	99	158.4	231.4	47.4	239.4
HM-22	U	0.79	26.7	184.3	87.8	157.6	147.7	24.6	175.3
HM-23	U	0.94	24.4	172.4	66.4	144.7	142.5	25.1	203
HM-3	U	0.47	28.1	195	70.7	176.1	96.4	12.9	105.8
HM-4	U	1.62	33	190.7	102	165.2	209.1	45.5	305.1
HM-5	U	0.57	36.9	278.5	80.5	220.1	93.8	15.2	138.1
HM-6	U	0.41	25.2	167.1	51.2	129.5	43.3	5.5	96.8
HM-7	U	1.23	31.2	175	98.5	142.3	173.8	42.1	235.2
HM-8	U	1.38	39.2	245.1	112.7	211.4	195.6	51.6	289.5
HM-9	U	0.43	19.1	117.9	45.6	104.9	38.4	5.8	95.7
CCME		10	50	64	63	45	140	50	200
IDE		8	50	550	500	530	290	50	500



شکل ۲. نمودارهای میله‌ای نشان‌دهنده تفاوت غلظت فلزات سنگین در میانگین خاک‌های غیرشهری (NU) و خاک پارک‌های مشهد (U)

Fig. 2. Bar diagrams indicative of different concentration of heavy metals between non-urban (NU) and park soils (U) of Mashhad



شکل ۳. موقعیت متغیرهای بررسی شده در نمودار مؤلفه‌های اصلی آزمون PCA. مؤلفه‌های اصلی PC1 و PC2 در محورها همبستگی گروه‌های مختلف فلزات سنگین را نشان می‌دهد.

Fig. 3. The location of the studied variations in the primary components of PCA test. The primary components of PC1 and PC2 in the axes show the coordination of different heavy metals groups.

این نقشه‌ها نیز با داده‌های آماری همخوانی دارد؛ به طوری که نقشه‌های توزیع Pb، Cd و Zn با یکدیگر مشابه هستند؛

نقشه توزیع فلزات سنگین در خاک‌های سطحی پارک‌های مشهد در شکل ۴ ارائه شده است. الگوی کلی توزیع عناصر در

درحالی‌که الگوی توزیع عناصر Co و Ni کم‌ویش به‌هم شباهت دارند. نکته قابل‌توجه در این نقشه‌ها، تجمع فلزات سنگین در پارک‌های مناطق مرکزی شهر مشهد است که در ادامه نیز به بررسی مجدد این امر پرداخته خواهد شد.

جدول ۲. تجزیه مؤلفه اصلی داده‌های فلزات سنگین برای نمونه‌های خاک پارک‌های مشهد

Table 2. Principle component analysis (PCA) of heavy metals data for park soils of Mashhad city

	Rotated component matrix ^a	
	PC1	PC2
Cd	0.956	0.245
Co	0.355	0.919
Cr	0.195	0.974
Cu	0.698	0.668
Ni	0.29	0.94
Pb	0.928	0.301
Sn	0.957	0.262
Zn	0.936	0.311
% variance explained	77.734	18.99
Cumulative % variance	77.734	96.724

^aRotation method: Varimax with Kaiser Normalization

جدول ۳. ماتریکس ضرایب انطباق پیرسون برای فلزات سنگین خاک‌های پارک‌های مشهد

Table 3. Pearson correlation coefficient matrix for heavy metals in the park soil samples of Mashhad city

	Cd	Co	Cr	Cu	Ni	Pb	Sn	Zn
Cd	1							
Co	.572**	1						
Cr	.431*	.958**	1					
Cu	.812**	.858**	.774**	1				
Ni	.504*	.945**	.968**	.809**	1			
Pb	.937**	.590**	.476*	.844**	.566**	1		
Sn	.967**	.579**	.439*	.846**	.527**	.971**	1	
Zn	.991**	.625**	.490*	.840**	.562**	.938**	.965**	1

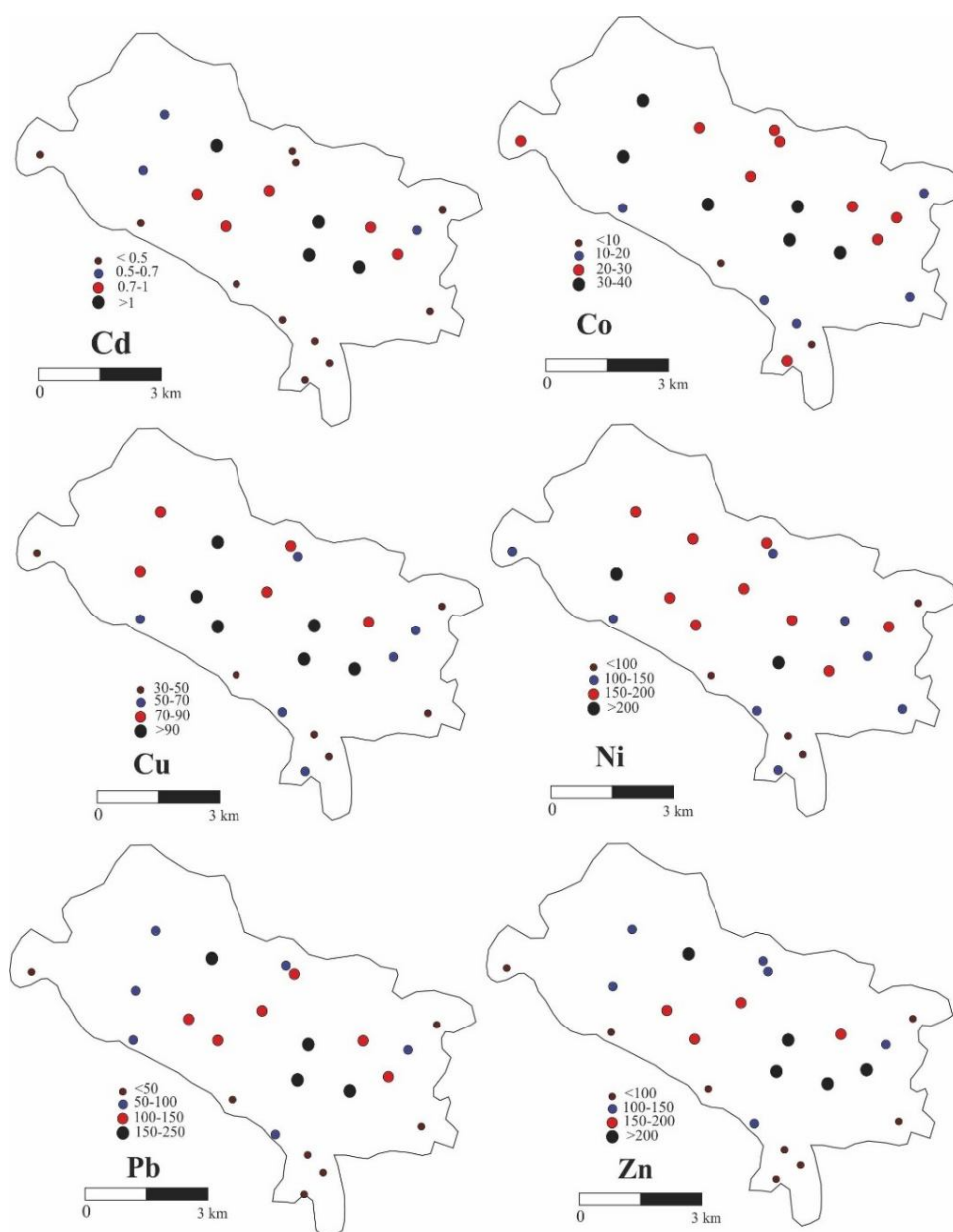
** Correlation is significant at the 0.01 level (2-tailed).

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

در شهر مشهد و همچنین بالاتر بودن میزان این عناصر در خاک‌های شهری نسبت به بیشتر خاک‌های غیر شهری (به جز نمونه‌های مشتق‌شده از سنگ‌های اولترامافیک)، امکان دخالت منابع انسان‌زاد در ترکیب فلزات سنگین Cr، Co، Ni و در خاک‌های سطحی پارک‌ها را رد نمی‌کند.

میزان زیست‌دسترس پذیری عناصر Ni و Cr، Co

همان‌گونه که در بالا بیان شد، به علت وجود سنگ‌های اولترامافیکی و سرپانتینی و امکان حضور این خاک‌ها در پارک‌های شهر مشهد، منبع عناصر نیکل، کروم و کبالت در این خاک‌ها می‌تواند طبیعی و حاصل تجزیه و دگرسانی سنگ‌های اولترامافیک باشد. البته از سوی دیگر، وجود منابع متعدد آلاینده

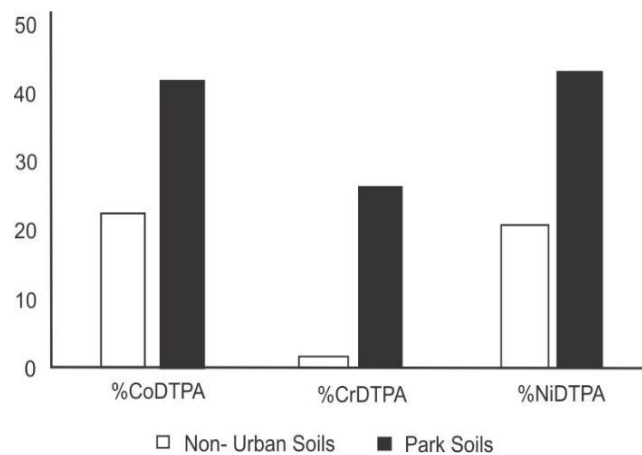


شکل ۴. نقشه توزیع فلزات سنگین در خاک‌های سطحی پارک‌های مشهد

Fig. 4. The spatial distribution of heavy metal concentrations in the soil samples of Mashhad parks

پایین است و تنها کمتر از ۲ درصد کل کروم در این خاک‌ها به روش DTPA قابل استخراج است؛ در حالی که ۱۷ تا ۳۷ درصد از کل کروم در خاک پارک‌ها بدین روش استخراج شد. بخش قابل استخراج Co و Ni نیز رفتار مشابهی نشان می‌دهد. در صد قابل استخراج Co (۲۰ تا ۲۸ درصد) و Ni (۲۰ تا ۲۲ درصد) در خاک‌های غیرشهری به نسبت پایین‌تر از خاک‌های سطحی پارک‌های مشهد (به ترتیب ۳۱ تا ۶۰ درصد و ۲۷ تا ۶۱ درصد برای Co و Ni) است. این نتایج نشان می‌دهد که آلودگی شهری بر روی غلظت Co، Cr و Ni در خاک‌های شهری مشهد نیز اثر گذاشته است.

برای تعیین نقش عوامل انسان‌زاد در تمرکز عناصر یادشده در خاک‌های شهری، روش استخراج DTPA بر روی نمونه‌های مورد بررسی انجام شد. این روش بخش ناپایدار و دسترس پذیر از نظر زیستی را در خاک استخراج می‌کند. خاک‌هایی که میزان آلاینده‌گی بالاتری داشته باشند، درصد قابل استخراج بالاتری در روش DTPA خواهند داشت (Lindsay and Norvell, 1978). نتایج آنالیز DTPA نشان می‌دهد که اختلاف قابل ملاحظه‌ای بین استخراج Co، Cr و Ni در خاک‌های غیرشهری و نمونه پارک‌ها وجود دارد (جدول ۴ و شکل ۵). بخش ناپایدار و دسترس پذیر Cr در خاک‌های غیرشهری بسیار



شکل ۵. مقایسه بخش دسترس پذیر عناصر کبالت (%CoDTPA)، کروم (%CrDTPA) و نیکل (%NiDTPA) بین خاک‌های غیرشهری و خاک‌های پارک‌های مشهد. مقادیر مورد استفاده میانگین هر گروه هستند.

Fig. 5. The comparison of labile fraction of Co, Cr and Ni between non-urban and park soils of Mashhad city (the mean values are used).

نسبت‌های ایزوتوپی سرب در طی فرایندهای صنعتی یا زیست‌محیطی تغییر نمی‌کند و نسبت‌های مشخص اولیه از کانه‌های سرب اولیه باقی می‌ماند (Ault et al., 1970). بنابراین از نسبت‌های ایزوتوپی سرب برای تعیین منابع و مسیر انتقال سرب در بررسی‌های آلودگی استفاده می‌شود (Liu et al., 2015; Han et al., 2015). 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

نسبت‌های ایزوتوپی خاک‌های مورد بررسی
در طبیعت چهار ایزوتوپ پایدار سرب (^{204}Pb ، ^{206}Pb ، ^{207}Pb و ^{208}Pb) وجود دارد. از این میان سه ایزوتوپ از واپاشی عناصر رادیواکتیو (به ترتیب ^{238}U ، ^{235}U ، ^{232}Th) برای ^{206}Pb ، ^{207}Pb و ^{208}Pb حاصل می‌شوند. به علت مسیر و منشأ متفاوت تشکیل ایزوتوپ‌های سرب، فراوانی آنها بسیار متغیر است (Faure, 1986). منابع مختلف انسان‌زاد و انواع کانسارها نسبت‌ها و ویژگی‌های ایزوتوپی مشخص دارند (Cheng and Hu, 2010).

را می‌توان به عنوان خاک‌های غیرآلوده در نظر گرفت که از منابع طبیعی منشأ گرفته‌اند. تغییرات و سیع در نسبت‌های ایزوتوپی Pb خاک‌های سطحی در پارک‌های مشهد نشان می‌دهد که تلفیقی از منابع مختلف انسان‌زاد و طبیعی در تشکیل محتوی ایزوتوپی آنها نقش داشته که در طول زمان و بر اثر استفاده بیش از حد از سرب در سوخت‌ها و فعالیت‌های صنعتی مختلف ایجاد شده است (Galušková et al., 2014). علاوه بر این، مقادیر پایین $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ در خاک پارک‌ها احتمال منشأ انسان‌زاد به علت استفاده از سوخت‌های فسیلی را شدت می‌بخشد (Komárek et al., 2008) (شکل ۶-۱).

برای تعیین سهم منابع مختلف سرب (طبیعی یا انسان‌زاد) توسط نسبت‌های ایزوتوپی Pb، روش‌های مختلفی پیشنهاد شده است (Li et al., 2011). برای این امر، معادلات و فرمول‌های متعددی ارائه شده است که راهبرد غالب در اغلب پژوهش‌های انجام شده، مدل‌های دوتایی ساده است که سهم دو عضو نهایی (به‌عنوان مثال Pb طبیعی در برابر Pb بنزین سرب دار) را محاسبه می‌کند (Monna et al., 1999). 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 است (Li et al., 2011). در این روش درصد مشارکت هر منبع در ترکیب خاک با استفاده از روابط زیر محاسبه می‌شود (Rodríguez-Seijo et al., 2015):

$$F1 + F2 + F3 = 1$$

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

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

در این معادلات، F1، F2 و F3 به ترتیب سهم منابع طبیعی، صنعتی و بنزین سرب‌دار در خاک است. R1 نسبت $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ منبع طبیعی (۱/۲۲۵۲) است و R2، R3 و R_{soil} به ترتیب مقادیر $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ منابع صنعتی (۱/۱۴۲۷-۱/۱۵۶۷)، بنزین سرب‌دار (۱/۰۹۷) و نمونه‌های خاک هستند (Rodríguez-Seijo et al., 2015).

منشأ صنعتی (سربی که از کانسنگ Pb تولید شده است) دارای نسبت‌های ایزوتوپی متمایز هستند. کانسنگ‌های Pb (اغلب گالن) نسبت به سنگ‌های عادی به‌طور غیرمعمولی دارای نسبت‌های بالای Pb/Th و Pb/U هستند و نسبت‌های ایزوتوپی آنها از زمان تشکیل ثابت باقی می‌ماند (Hansmann and Köppel, 2000). بنابراین کانسنگ‌های Pb دارای ترکیب ایزوتوپی خاص و مستقل از سن هستند و معمولاً به نسبت غیررادیوژنیک ($^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ پایین) هستند (Doe and Delevaux, 1972). در مقابل، سرب در خاک‌های غیرآلوده از هوازدگی سنگ‌بسترهایی حاصل شده که ترکیب ایزوتوپی Pb در طی زمان تحول یافته است و منعکس‌کننده نسبت‌های U/Pb و Th/Pb در مواد مادر است. ویژگی‌های ایزوتوپی این خاک‌ها معمولاً رادیوژن تر ($^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ بالا) از سرب صنعتی است (Hansmann and Köppel, 2000).

نسبت‌های ایزوتوپی خاک‌های مورد بررسی در جدول ۵ فهرست شده‌اند. این نسبت‌ها در خاک‌های غیرشهری بین ۱/۲۰۶ و ۱/۲۳۷ ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$)، ۲-۲/۰۶۴ ($^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$)، ۳۸/۸۳۹-۳۸/۶۸۱ ($^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$)، ۱۵/۵۴۱-۱۵/۵۶۲ ($^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$) و ۱۸/۷۳۷-۱۹/۴۲۰ ($^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$) تغییر می‌کند. از سوی دیگر، برای خاک پارک‌های مشهد این نسبت‌ها در محدوده ۱/۱۱۶ و ۱/۱۶۱ ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$)، ۲/۱۰۷-۲/۱۶۲ ($^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$)، ۳۷/۴۰۵-۳۷/۹۶۴ ($^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$)، ۱۵/۴۸۲-۱۵/۵۲۵ ($^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$) و ۱۷/۲۸۴-۱۸/۰۲۴ ($^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$) قرار می‌گیرند. این داده‌ها به‌وضوح مشخص می‌کند که نمونه‌های خاک در پارک‌های مشهد ترکیب ایزوتوپی کاملاً متمایز از خاک‌های غیرشهری دارند. این نمونه‌ها به نسبت کمتر رادیوژنیک هستند و در مقایسه با خاک‌های غیرآلوده، 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 ۵). نسبت‌های ایزوتوپ Pb در خاک‌های غیرشهری بسیار رادیوژن است و مقادیر شبیه به متوسط پوسته قاره‌ای زمین ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 1/20$)؛ (Frostick et al., 2008) را نشان می‌دهد. بنابراین، این نمونه‌ها

جدول ۴. نتايج آناليز DTPA براي عناصر Co, Cr و Ni به همراه غلظت كل اين عناصر و DTPA% (درصد غلظت كل / غلظت DTPA) در نمونه خاكهاي مشهده. تمام مقادير بر حسب mg kg^{-1} است.

Table 4. The results of DTPA analyses of Co, Cr and Ni along with the total concentration and DTPA% (the percentage of DTPA concentration/ total concentration) for Mashhad soil samples. All values are in mg kg^{-1} .

Sample	Co _{total}	Co _{DTPA}	Co _{DTPA} %	Cr _{total}	Cr _{DTPA}	Cr _{DTPA} %	Ni _{total}	Ni _{DTPA}	Ni _{DTPA} %
HM-30	7.54	2.07	27.97	40.27	0.56	1.39	52.83	11.45	21.73
HM-31	95.18	18.56	19.96	1319	15.35	1.2	1057	216.2	20.81
HM-32	6.52	1.4	21.88	25.12	0.49	1.71	33.92	6.81	19.85
HM-33	8.64	1.78	20.94	66.35	0.68	1.03	74.65	14.75	19.91
HM-23	24.32	10.84	44.43	172.98	42.11	24.43	144.51	71.22	49.22
HM-18	22.77	9.52	41.75	129.69	44.32	34.22	122.5	65.53	53.58
HM-9	19.2	6.67	34.92	118.23	26.55	22.52	104.73	40.91	39
HM-20	9.28	3.18	34.57	78.05	26.26	33.88	79.24	39.03	49.28
HM-12	18.5	5.84	31.74	116.17	21.74	18.77	100.19	33.99	34.02
HM-21	27.42	15.11	55.15	180.86	67.96	37.63	158.57	96.52	60.93
HM-19	22.18	8.56	38.56	140.13	35.38	25.33	116.85	50.21	42.99
HM-16	19.33	7.24	37.32	111.65	35.15	31.61	106.59	47.93	44.96
HM-2	17.96	6.82	38.1	102.07	35.05	34.6	100.42	48	47.76
HM-11	15.14	5.66	37.48	94.98	34.31	36.27	92.28	48.61	52.67
HM-1	8.73	3.28	37.27	70.09	34.4	49.28	86.7	46.88	54.13
HM-15	38.21	17.97	47.17	276.05	48.09	17.44	192.79	79.86	41.4
HM-17	33.53	15.45	45.98	202.77	47.12	23.3	167.45	74.55	44.56
HM-22	26.8	12.17	45.58	184.81	45.42	24.64	157.72	73.56	46.68
HM-6	25.32	8.88	35.24	167.82	29.16	17.45	129.76	43.85	33.86
HM-14	20.91	6.73	32.36	142.91	24.42	17.16	102.21	34.29	33.58
HM-8	39.21	21.89	55.84	245.23	63.55	25.93	211.34	91.69	43.37
HM-4	33.05	19.87	60.21	190.92	59.64	31.27	165.28	82.95	50.21
HM-7	31.26	17.78	56.99	175.24	64.53	36.87	142.26	77.23	54.27
HM-5	36.79	14.61	39.59	279.1	37.16	13.34	220.16	61.36	27.88
HM-13	33.64	12.7	37.91	238.72	36.54	15.34	183.84	55.37	30.16
HM-3	28.02	10.93	38.9	195.44	37.41	19.18	175.97	54.73	31.08
HM-10	29.15	11.29	38.93	184.56	36.6	19.88	165.13	52.94	32.08

جدول ۵. ترکیب ایزوتوپی Pb در خاک‌های سطحی مشهد

Table 5. The Pb isotopic composition of Mashhad surface soils

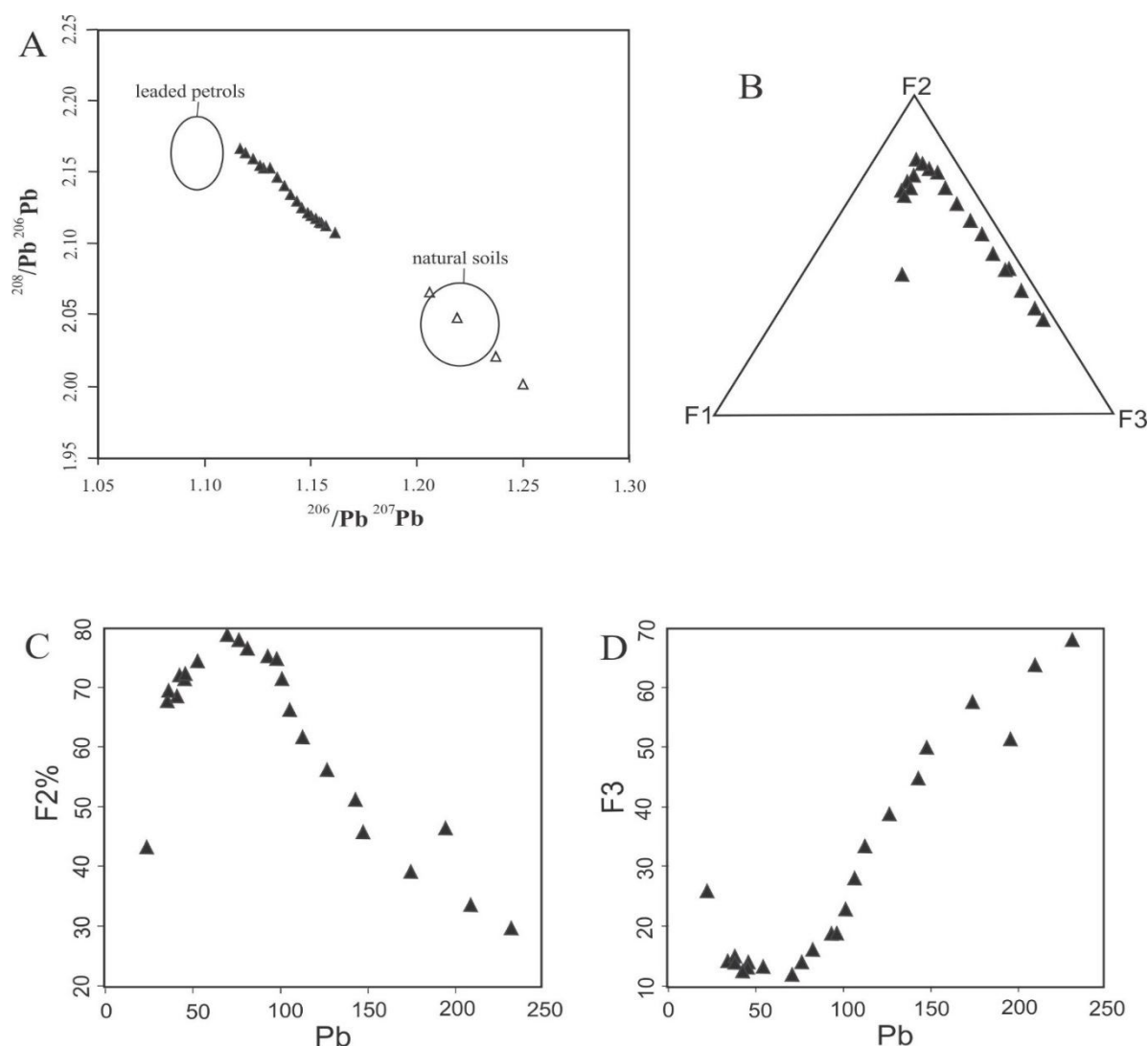
Sample	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$	$^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$	$^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$
HM-30	19.2243	15.5440	38.8235	1.2368	2.4977	2.0195
HM-31	18.7369	15.5411	38.6805	1.2056	2.4889	2.0644
HM-32	19.4204	15.5435	38.8390	1.2494	2.4987	1.9999
HM-33	18.9637	15.5618	38.8046	1.2186	2.4936	2.0463
HM-14	18.0240	15.5248	37.9694	1.1610	2.4457	2.1066
HM-1	17.9022	15.5032	37.8209	1.1547	2.4396	2.1126
HM-10	17.8432	15.4957	37.7614	1.1515	2.4369	2.1163
HM-11	17.9085	15.5069	37.8224	1.1549	2.4391	2.1120
HM-12	17.9624	15.5217	37.9200	1.1572	2.4430	2.1111
HM-13	17.8120	15.4916	37.7349	1.1498	2.4358	2.1185
HM-15	17.6560	15.4856	37.6711	1.1402	2.4327	2.1336
HM-16	17.8716	15.4981	37.7850	1.1531	2.4380	2.1142
HM-17	17.6081	15.4854	37.6685	1.1371	2.4325	2.1393
HM-18	17.5514	15.4832	37.6521	1.1336	2.4318	2.1452
HM-19	17.7023	15.4857	37.6733	1.1431	2.4328	2.1282
HM-2	17.7831	15.4910	37.7058	1.1480	2.4340	2.1203
HM-20	17.9578	15.5213	37.9064	1.1570	2.4422	2.1109
HM-21	17.2840	15.4828	37.4053	1.1163	2.4159	2.1642
HM-22	17.4520	15.4836	37.5511	1.1271	2.4252	2.1517
HM-23	17.4953	15.4827	37.6491	1.1300	2.4317	2.1520
HM-3	17.7417	15.4866	37.6780	1.1456	2.4329	2.1237
HM-4	17.3208	15.4823	37.4424	1.1187	2.4184	2.1617
HM-5	17.7489	15.4883	37.6825	1.1460	2.4330	2.1231
HM-6	17.9340	15.5171	37.8736	1.1558	2.4408	2.1118
HM-7	17.3795	15.4826	37.4836	1.1225	2.4210	2.1568
HM-8	17.4289	15.4825	37.5165	1.1257	2.4232	2.1525
HM-9	17.9530	15.5206	37.9043	1.1567	2.4422	2.1113

منابع طبیعی و انسان‌زاد (مجموع منابع صنعتی و بنزین سرب‌دار) در پارک‌های مشهد به ترتیب ۶/۶ و ۹۳/۴ درصد برآورد شده است که بیانگر آلاینده قابل ملاحظه خاک در پارک‌های این

از مدل سه تایی برای تعیین منابع احتمالی خاک‌های سطحی پارک‌های مشهد استفاده شد. نتایج محاسبات (مقادیر F1، F2 و F3) در شکل B-۶ نمایش داده شده است. میانگین مشارکت

همبستگی بین میزان سرب و منبع صنعتی (F2) (شکل ۶-۳) منفی است؛ در حالی که بین منبع بنزین سرب‌دار (F3) و میزان سرب انطباق مثبت دیده می‌شود (شکل ۶-۴).

شهر است. با دقت در مقادیر F1 و F2 می‌توان دریافت که توزیع سهم منابع انسان‌زاد صنعتی و ترافیک شهری (بنزین سرب‌دار) در خاک پارک‌های مشهد ساده و یکنواخت نیست.



شکل ۶. A: ترسیم نسبت‌های ایزوتوپی Pb برای خاک‌های مشهد. محدوده بنزین سرب‌دار از سیویتیلو و همکاران (Civittillo et al., 2016) و خاک‌های طبیعی از رودریگوئز-سیجو و همکاران (Rodríguez-Seijo et al., 2015) اقتباس شده است. علائم شبیه به شکل ۲ هستند. B: محاسبه سهم منابع طبیعی (F1)، صنعتی (F2) و بنزین سرب‌دار (F3) در خاک‌های سطحی پارک‌های مشهد. C: رابطه میزان سرب با سهم فعالیت‌های صنعتی در خاک‌های پارک‌های مشهد و D: ارتباط بین میزان سرب و سهم محاسبه‌شده بنزین سرب‌دار در نمونه‌های خاک پارک‌های مشهد

Fig. 6. A: The plot of Pb isotopic ratios for Mashhad soils. The fields of leaded petrol and natural rocks are from Civittillo et al. (2016) and Rodríguez-Seijo et al. (2015), respectively. Symbols are similar to Fig. 2, B: The calculated contribution of natural (F1), industrial (F2) and leaded petrol (F3) sources in the park soils of Mashhad, C: The relation between Pb content and industrial contribution of Mashhad park soils, and D: The association of Pb values and calculated contribution of leaded petrol in the soil samples of Mashhad parks

خاک‌های شهری مشهود بوده است؛ در حالی که منابع طبیعی و انسان‌زاد با هم در توزیع عناصر Cr، Co، Ni مؤثر بوده‌اند. خاک‌های سطحی پارک‌ها در شهر مشهد از نظر ترکیب ایزوتوپ‌های Pb، ترکیب غیر رادیوژنیک با نسبت‌های پایین $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ و $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ، $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ، $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ هستند. تجزیه و تحلیل نسبت‌های ایزوتوپی نشان می‌دهد که این خاک‌ها به‌شدت تحت تأثیر فعالیت‌های انسان‌زاد (ضایعات صنعتی و ترافیک) هستند. در خاک‌هایی که میزان سرب کمتر از 90 mg kg^{-1} است، فعالیت‌های صنعتی عامل اصلی توزیع نسبت‌های ایزوتوپی Pb در خاک‌هاست. از سوی دیگر، با افزایش میزان Pb در خاک‌های سطحی پارک‌ها در مناطق مرکزی شهر، نقش ترافیک و بنزین سرب‌دار در ترکیب ایزوتوپی Pb خاک‌ها پررنگ می‌شود.

قدردانی

بخشی از هزینه‌های این پژوهش از طریق پژوهانه مصوب دانشگاه پیام‌نور تأمین شده است. در اینجا از کمک معاونت پژوهشی دانشگاه صمیمانه قدردانی می‌شود.

بررسی دقیق ایزوتوپ‌های Pb و میزان سرب در خاک پارک‌ها نشان می‌دهد که در نمونه‌های خاک با میزان سرب نسبتاً پایین (کمتر از 90 mg kg^{-1})، منبع اصلی فعالیت‌های صنعتی است؛ در حالی که با افزایش میزان سرب در خاک‌ها سهم بنزین سرب‌دار افزایش می‌یابد (شکل ۶-C و D). این موضوع با نقشه توزیع فلزات سنگین در خاک‌های سطحی پارک‌های مشهد (شکل ۴) انطباق دارد. در پارک‌های مرکزی مشهد که دارای تمرکز بالاتری از فلزات سنگین بالانحص سرب هستند، بنزین سرب‌دار سهم بالاتری در آلودگی خاک‌ها ایفا می‌کند. ترافیک سنگین در این محدوده را می‌توان به‌عنوان عامل اصلی در تجمع فلزات سنگین و آلودگی خاک‌های سطحی در نظر گرفت.

نتیجه‌گیری

نتایج حاصل از تجزیه خاک‌های سطحی شهر مشهد نشان می‌دهد که میزان فلزات سنگین در خاک‌های شهری نسبت به نمونه‌های غیرآلوده به‌شدت افزایش یافته است. نقشه توزیع، افزایش شدید غلظت نسبت به نمونه‌های غیرآلوده، تجزیه مؤلفه اصلی و ضرایب همبستگی نشان‌دهنده آن است که فعالیت‌های انسان‌زاد عامل اصلی آلودگی عناصر Sn، Pb، Cd و Zn در

References

- Alavi, M., 1991. Sedimentary and structural characteristics of the Paleo-Tethys remnants in northeastern Iran. Geological Society of America Bulletin, 1038(1): 983–992.
- Alexander, E.B., 2004, Serpentine soil redness, differences among peridotite and serpentinite materials, Klamath Mountains, California. International Geology Review, 46(8): 754–764.
- Álvarez-Iglesias, P., Rubio, B. and 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.
- Argyaki, A. and Kelepertzis, E., 2014. Urban soil geochemistry in Athens, Greece: The importance of local geology in controlling the distribution of potentially harmful trace elements. Science of the Total Environment 482–483(2): 366–377.
- Ault, W.U., Senechal, R.G. and Erlebach, W.E., 1970. Isotopic composition as a natural tracer of lead in the environment. Environmental Science and Technology, 4(3): 305–313.
- Bourliva, A., Papadopoulou, L., Aidona, E. and

- Giouri, K., 2017. Magnetic signature, geochemistry, and oral bioaccessibility of "technogenic" metals in contaminated industrial soils from Sindos Industrial Area, Northern Greece. *Environmental Science and Pollution Research*, 24(8): 17041–17055.
- Chabukdhara, M. and Nema, A.K., 2013. Heavy metals assessment in urban soil around industrial clusters in Ghaziabad, India: Probabilistic health risk approach. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 87 (1): 57–64.
- Cheng, H. and Hu, Y., 2010. Lead (Pb) isotopic fingerprinting and its applications in lead pollution studies in China: a review. *Environmental Pollution*, 158(10): 1134–1146.
- Chrastny, V., Vaněk, A., Teper, L., Cabala, J., Proch'azka, J. and Pechar, L., 2012. Geochemical position of Pb, Zn and Cd in soils near the Olkusz mine/smelter, South Poland: effects of land use, type of contamination and distance from pollution source. *Environmental Monitoring and Assessment*, 184(12): 2517–2536.
- Civitillo, D., Ayuso, R.A., Lima, A., Albanese, S., Esposito, R., Cannatelli, C. and De Vivo, B., 2016. Potentially harmful elements and lead isotopes distribution in a heavily anthropized suburban area: the Casoria case study (Italy). *Environmental Earth Sciences*, 75(1): 1325–1342.
- Doe, B.R. and 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.
- Galušková, I., Mihaljevič, M., Borůvka, L., Drábek, O., Frühauf, M. and 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.
- Gu, Y.G., Gao, Y.P. and Lin, Q., 2016. Contamination, bioaccessibility and human health risk of heavy metals in exposed-lawn soils from 28 urban parks in southern China's largest city, Guangzhou. *Applied Geochemistry*, 67(1): 52–58.
- Han, L., Gao, B., Wei, X., Gao, L., Xu, D. and Sun, K., 2015. The characteristic of Pb isotopic compositions in different chemical fractions in sediments from Three Gorges Reservoir. *China Environmental Pollution*, 206(5): 627–635.
- Hansmann, W. and Köppel, V., 2000. Lead-isotopes as tracers of pollutants in soils. *Chemical Geology*, 171(1): 123–144.
- Hooda, P.S., 2010. *Trace elements in soils*. Wiley, New York, 616 pp.
- Hormozi Nejad, F., Rastmanesh, F. and Zarasvandi, A.R., 2016. Contamination assessment of heavy metals in the soils around Khouzestan Steel Company (KSC) (Ni, Mn, Pb, Fe, Zn, Cr). *Journal of Economic Geology*, 8(2): 415–429. (in Persian with English abstract)
- Karimi, A., Haghnia, G.H., Safari, T. and Hadadian, H., 2017. Lithogenic and anthropogenic pollution assessment of Ni, Zn and Pb in surface soils of Mashhad plain, northeastern Iran. *Catena*, 157(1):151–162.
- Karimpour, M.H., Malekzadeh Shafaroudi, A. and Saadat, S., 2014. Mineralogy, geochemistry, genesis, and industrial application of silica in Arefi area, south of Mashhad. *Journal of Economic Geology*, 6(2): 259–276. (in Persian with English abstract)
- Komárek, M., Ettler, V., Chrastny, V. and Mihaljevic, M., 2008. Lead isotopes in environmental sciences: a review. *Environmental International*, 34(6): 562–577.
- Li, X., Lee, S.I., Wong, S.C., Shi, W. and Thornton, I., 2004. The study of metal contamination in urban soils of Hong Kong using a GIS-based approach. *Environmental Pollution*, 129(1): 113–124.
- Li, H., Yu, S., Li, G., Deng, H. and Luo, X., 2011. Contamination and source differentiation of Pb in park soils along an urban–rural gradient in Shanghai. *Environmental Pollution*, 159(4): 3536–3544.
- Lindsay, W.L. and 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.
- Liu, Z., Pan, S., Sun, Z., Ma, F., Chen, L., Wang, Y. and Wang, S., 2015. Heavy metal spatial variability and historical changes in the Yangtze River estuary and North Jiangsu tidal flat. *Marine Pollution Bulletin*, 98(1): 115–129.
- Loska, K. and Wiechuya, D., 2003. Application of principle component analysis for the estimation of source of heavy metal contamination in

- surface sediments from the Rybnik Reservoir. *Chemosphere*, 51(4): 723–733.
- Mazhari, S.A., Mazloumi Bajestani, A.R. and Sharifiyan Attar, R., 2013. Geochemical investigation of Davarzan surface soils, west of Sabzevar, NE Iran. *Iranian Journal of Earth Sciences*, 5(1): 43–53.
- Mazhari, S.A., Sharifiyan Attar, R. and Haghghi, F., 2017. Heavy metals concentration and availability of different soils in Sabzevar area, NE of Iran. *Journal of African Earth Sciences*, 134(1): 106–112.
- Mazhari, S.A., Mazloumi Bajestani, A.R., Hatefi, F., Aliabadi, K. and Haghghi, F., 2018. Soil geochemistry as a tool for the origin investigation and environmental evaluation of urban parks in Mashhad city, NE of Iran. *Environmental Earth Sciences*, 77(13): 1–17.
- Mirnejad, H., Lalonde, A.E., Obeid, M. and Hassanzadeh, J., 2013. Geochemistry and petrogenesis of Mashhad granitoids: An insight into the geodynamic history of the Paleo-Tethys in northeast of Iran. *Lithos*, 170–171(1): 105–116.
- Monna, F., Aiuppa, A., Varrica, D. and 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.
- Razavi, M.H., Masoudi, F. and Alaminia, Z., 2008. Garnet–biotite chemistry for thermometry of staurolite schist from south of Mashhad, NE Iran. *Journal of Sciences, Islamic Republic of Iran*, 19(2): 237–245.
- Reid, M.K. and Spencer, K.L. 2009. Use of principal components analysis (PCA) on estuarine sediment datasets: the effect of data pre-treatment. *Environmental Pollution*, 157(8–9): 2275–2281.
- Rodríguez-Seijo, A., Arenas-Lago, D., Andrade, M.L. and 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.
- Sharma, R.K., Agrawal, M. and Marshall, F.M., 2009. Heavy metals in vegetables collected from production and market sites of a tropical urban area of India. *Food and Chemical Toxicology*, 47(4): 583–591.
- Sun, Y., Zhou, Q., Xie, X. and Liu, R., 2010. Spatial, sources and risk assessment of heavy metal contamination of urban soils in typical regions of Shenyang, China. *Journal of Hazardous Materials*, 174(3): 455–462.
- Taheri, J. and Ghaemi, F., 1994. Geological map of Mashhad, scale 1:100000. Geological survey of Iran.
- Yang, Z., Lu, W., Long, Y., Bao, X. and Yang, Q., 2011. Assessment of heavy metals contamination in urban topsoil from Changchun City, China. *Journal of Geochemical Exploration*, 108(1): 27–38.



The Application of Heavy Metal Distribution and Pb Isotopic Ratios to Determine the Pollution Source of Surface Soils in Mashhad Parks

Seyed Ali Mazhari* and Alireza Mazloumi Bajestani

Department of Geology, Payame Noor University, Iran

Submitted: Jan. 09, 2018

Accepted: Feb. 26, 2019

Keywords: *Urban soil, park, heavy metals, Pb isotopic ratios, Mashhad*

Introduction

Anthropogenic activities have a high impact on urban areas and lead to severe pollution in large cities. Urban soils are huge 'basins' for accumulation of various pollutants. Thus, they also serve as informative media. Therefore, the study of urban soils has developed in recent years. Mashhad is the second metropolitan city in Iran which has more than 3 million residences and over 20 million annual pilgrimage tourists. This city is surrounded by numerous factories and the high growth of urbanization has led to accelerated air pollution. In this research study, new analytical data for heavy metals (Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Sn and Zn) in soil of parks in Mashhad are presented and they are compared with unpolluted non-urban soils. Then, the origin of soil pollution in park soils is discussed by statistical methods and Pb isotope values.

Materials and methods

The main aim of this work is to focus on the urban areas of Mashhad and study park soil geochemistry. Twenty three parks were selected for this purpose. At each selected park, top soils (5-20 cm) were collected. In addition to park samples, 4 soil samples were collected from areas which were far from the urban areas and they were considered to be unpolluted.

The concentration of heavy metals was defined by ICP-MS at the accredited Activation Laboratories (Actlabs.), Canada. To determine available and bioavailable fractions of Co, Cr and Ni, soil samples were analyzed by the DTPA method

(Lindsay and Norvell, 1978). Pearson correlation coefficients and PCA are used to investigate elemental associations and extract latent factors for analyzing relationships among the observed variables. In this regard, these statistical analyses of park soils data were done with the SPSS 16.0 software package for Windows. The geochemical maps were plotted by a geographical information system (GIS) using ArcMap v.10.0 (ArcGIS) to show the overall spatial distribution patterns of total and available heavy metal concentrations. The Pb isotopes were measured in all samples by a ThermoFinnigan Neptune MC-ICP-MS instrument. Isotopic measurements were performed by the procedure proposed by Álvarez-Iglesias et al.'s (2012).

Results and discussion

Park soil samples have a higher concentration of heavy metals than non-urban soils. PCA analysis and Pearson correlation coefficient indicate that anthropogenic sources are the main factors controlling the Cd, Pb, Sn and Zn concentrations (PC1 component) in park soils. In other words, both anthropogenic and natural sources are responsible for Cr, Co and Ni (PC2 component) distribution in these soils. The spatial variation of heavy metals in the soil of parks in Mashhad confirm the statistical results and PC1 and PC2 heavy metals show different spatial variations. Furthermore, there is clear correlation between metals distributions, so that central parks generally have a higher content of all heavy metals which could be related to the heavy traffic

*Corresponding author Email: ali54894@yahoo.com

and many traffic jams and air pollution in these areas.

The lead isotopic ratios of the sample studied show that park soils show a distinct composition from non-urban soils. These samples are less radiogenic than non-urban soils with 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. The wide range of isotope ratios in park soils indicate that the Pb content in these soils is produced by the combination of different sources including natural and anthropogenic origins and that it has also been accumulating over time because of the enormous use of Pb in fuel, industrial activities, etc. (Galušková et al., 2014). The low $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ values in park soils confirm a possible anthropogenic origin from the use of fossil fuels. The three-end-member model was used to determine possible Pb sources in the soil of parks in Mashhad. The average contribution was 6.6% and 93.4% for natural and anthropogenic (industrial and leaded petrol) sources, respectively. The detailed investigation of Pb isotope and Pb content of soil of parks suggests that industrial source is the main origin of samples with relatively low Pb content ($<90 \text{ mg kg}^{-1}$). The contribution of leaded petrol increases in the samples with high Pb. These soils were sampled from the central parks of Mashhad which have high traffic intensity.

Conclusion

The concentrations of potentially toxic elements in the soil of parks in the city of Mashhad are highly enriched relative to non-urban soils. The Pb isotope composition of non-urban soils indicate that they have a natural source while park soil samples have originated from anthropogenic sources. The soils which are sampled from the central parks of Mashhad have shown the highest heavy metal pollution due to high traffic congestion in these areas.

References

- Álvarez-Iglesias, P., Rubio, B. and 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.
- Galušková, I., Mihaljevič, M., Borůvka, L., Drábek, O., Frühauf, M. and 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.
- Lindsay, W.L. and 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.