

## Assessment of geological source and geochemical dispersion of heavy metals in the sediments of brine springs in the Khuzestan Province

Mohsen Rezaei<sup>1\*</sup>, Alireza Zarasvandi<sup>1</sup>, Ali Azhdari<sup>2</sup>, Seyyed Sajedin Mousavi<sup>1</sup>, Majid Heidari<sup>1</sup>, Nadia Azizi<sup>1</sup>

1- Department of Geology, Faculty of Earth Sciences, Shahid Chamran University of Ahvaz, Ahvaz, Iran

2- Geological Survey of Iran, Southwestern Centre, Ahvaz, Iran

**Keywords:** Heavy metals, Sediment, Brine spring, Gachsaran Formation, Geo-environmental parameters, Principal Components Analysis (PCA)

### 1-Introduction

Brine is defined as saline or salty water, especially a highly concentrated solution of common salt, including sodium chloride (Onwuka et al., 2019). Khuzestan Province, located in the Zagros Fold and Thrust Belt (ZFTB), is characterized by the widespread occurrence of brine springs hosted mainly in Dez2, Karoun Pain, Jarrahi, Marghab, and Souhr-e-Dashtbozorg basins (Rezaei et al., 2021). The present work deals with the concentration and dispersion of heavy metals (i.e., Pb, Cd, Zn, Ni, Co, Cr, and As) in the sediments of 13 brine springs (i.e., Pirmusa, dual springs of Gare-Bardi, triple springs of Ghale-Madreseh, Batvand, Kuhzar, Aghili, Haftanan, Ghasem-Abad, Ispareh, and Dobalutan) in the Khuzestan Province.

### 2-Geological setting

The Khuzestan Province is located in the Zagros Fold and Thrust Belt (ZFTB). Regional geological considerations revealed that Tertiary to recent sediments of ZFTB was deposited in a proforeland basin (Alavi, 2007). In the proforeland basin of ZFTB, the Gachsaran Formation dominated by evaporates, marl, shale, and gypsum, is considered the primary cap-rock lithology of oil reservoirs (e.g., Bahroudi and Koyi, 2004). Geologically, most of the studied springs have emerged in the Lower Miocene Gachsaran Formation. Field observations show that the emergence of springs follows three main geological features: i.e., exposure in the fault zone between the grey and red marls, which are associated with gypsum lenses in the upper parts of the Gachsaran Formation (e.g., Ispareh spring), emergence in the landslides of Gachsaran Formation, containing red and grey marls as well as masses of anhydrite fragments (e.g., Pirmusa, Gare-Bardi, Ghale-Madreseh, Batvand, Kuhzar, Aghili, and Dobalutan springs), and exposure in the upper contact of the Gachsaran Formation with Aghajari Formation (e.g., Ghasem-Abad and Salen springs; Rezaei et al., 2021). The maximum discharge of studied springs ranges from 2 L/Sec in Ghale-Madreseh to 75 L/Sec in Salen spring.

### 3- Material and methods

Surficial samples (20 cm > depth) were collected in the vicinity of the outlet of springs to determine sediments' heavy metal contents. Also, background composition was determined by analyzing the samples taken from the marl lithology of the Gachsaran Formation. Subsequently, the collected samples were drained at room temperature. In addition, to completely removing the moisture, samples were stored in an oven (70 °C) for over 2 hours. Finally, heavy metals (i.e., Pb, Cd, Zn, Ni, Co, Cr, and As) were determined using ICP-OES analysis in the chemical laboratory of Geological Survey and Mineral Exploration of Iran Tehran. The data were interpreted using geo-environmental parameters including contamination factor (Cf), enrichment factor (Ef), potential ecological risk (Eri), and modified ecological risk index (MRI) with statistical methods including Principal Components Analysis (PCA).

\*Corresponding author: m.rezaei@scu.ac.ir

DOI: 10.22055/AAG.2020.35770.2182

Received 2020-8-16

Accepted 2020-12-22

#### 4- Results

The analytical results show that Pb contents vary between 25-49 ppm, which belongs to Haftanan and Gare-Bardi 2 springs samples, respectively. The Cd contents of samples are analogous to each other ranging between 2-4 ppm. In the studied samples, Ni, Zn, Cr, and Co concentrations decrease on average from 49.07 ppm to 42.14 ppm, 18.07 ppm, and 14.19 ppm, respectively. The highest content of As (11 ppm) is obtained in the sample of Ghale-Madreseh 1 spring, while the lowest values (6 ppm) belong to the samples of Ispareh and Ghale-Madreseh 3 springs. Also, the average background content of Gachsaran Formation for Pb, Cd, Zn, Ni, Co, and Cr is 25.75 ppm, 2.5 ppm, 47 ppm, 62.5 ppm, 30 ppm, and 24.25 ppm, respectively.

#### 5- Discussion and conclusion

Most of the studied samples represent  $Cf < 1$  and  $1 \leq Cf < 3$ , indicating low to moderate (for Cd, Pb, and As) degrees of contamination. The majority of studied samples represent  $Ef > 1$  and  $Ef \leq 3.53$ , suggesting minimum to moderate enrichment degrees. Except for Cd contents in the Ghale-Madreseh 3 and Gare-Bardi 2 samples, the rest of the other samples exhibit low potential ecological risk levels. Also, the modified ecological risk index values for all studied springs are categorized in low-risk fields. Principal component analysis (PCA) implies that there are two components with higher eigenvalues (i.e.,  $> 1$ ), representing 70.2 % of cumulative variance. In PC1, the highest loading factor is seen in the Ni, Cd, As, Cr, and Pb variables; on the contrary, PC2 shows the highest loading factor for Co contents. Combining the geological features, it seems that As, Ni, Cr, Pb, and Cd are most probably related to the contribution of oil-field-related brines. In contrast, cobalt contents of selected samples were sourced from the Gachsaran Formation lithology.

#### References

- Alavi, M., 2007. Structures of the Zagros fold-thrust belt in Iran. *American Journal of Science* 307, 1064–1095.
- Bahroudi, A, Koyi, H.A., 2004. Tectono-sedimentary framework of the Gachsaran Formation in the Zagros foreland basin. *Marine and Petroleum Geology* 21, 1295–1310.
- Onwuka, O.S., Umar, N.D., Omonona, O.V., Idris, I.G., 2019. Heavy metals and rare earth elements distribution in the brine fields of awe, keana and giza, central benue trough, Nigeria. *Journal of African Earth Sciences* 157, 103514.
- Rezaei, M., Zarasvandi, A., Azdari, A., Heidari, M., 2021. Geology and hydrochemistry of brine springs in the Zagros Fold and Thrust Belt (ZFTB), Iran: A review on origin, economic potentials, and unrevealed environmental aspects. *Applied Geochemistry* 130, 104985.

#### HOW TO CITE THIS ARTICLE:

Rezaei, M., Zarasvandi, A., Azhdari, A., Mousavi, S.S., Heidari, M., Azizi, N., 2021. Assessment of geological source and geochemical dispersion of heavy metals in the sediments of brine springs in Khuzestan Province. *Adv. Appl. Geol.* 11(2), 349-364.

DOI: 10.22055/AAG.2020.35770.2182

url: [https://aag.scu.ac.ir/article\\_16299.html?lang=en](https://aag.scu.ac.ir/article_16299.html?lang=en)

## ارزیابی منشا زمین شناسی و پراکنش ژئوشیمیایی فلزات سنگین در رسوبات چشمه‌های شورابه‌ای استان

## خوزستان

## محسن رضایی\*

گروه زمین شناسی، دانشکده علوم زمین، دانشگاه شهید چمران اهواز، اهواز، ایران

## علیرضا زراسوندی

گروه زمین شناسی، دانشکده علوم زمین، دانشگاه شهید چمران اهواز، اهواز، ایران

## علی اژدری

سازمان زمین شناسی و اکتشافات معدنی کشور، مدیریت مرکز جنوب باختری، اهواز

## سید ساجدین موسوی

گروه زمین شناسی، دانشکده علوم زمین، دانشگاه شهید چمران اهواز، اهواز، ایران

## مجید حیدری

گروه زمین شناسی، دانشکده علوم زمین، دانشگاه شهید چمران اهواز، اهواز، ایران

## نادیا عزیزی

گروه زمین شناسی، دانشکده علوم زمین، دانشگاه شهید چمران اهواز، اهواز، ایران

تاریخ دریافت: ۱۳۹۸/۰۹/۰۶ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۹/۰۳/۲۹

\*m.rezaei@scu.ac.ir

## چکیده

در این مطالعه پراکنش فلزات سنگین (Pb, Cd, Zn, Ni, Co, Cr, As) در رسوبات ۱۳ چشمه شورابه‌ای در استان خوزستان شامل چشمه پیرموسی، چشمه‌های دوگانه گره‌بردی، چشمه‌های سه‌گانه قلعه‌مدرسه، بتوند، کوه‌زر، عقیلی، کوه‌سالن (هفت‌تنان)، قاسم‌آباد، ایسیره و دبلوطان مورد بررسی قرار گرفته است. از لحاظ موقعیت زمین‌شناسی این چشمه‌ها عمدتاً در کمربند زاگرس چین‌خورده - رانده (زیر پهنه فروبار دزفول) و در سازند گچساران واقع شده‌اند. در این مطالعه خصوصیات زمین‌شناسی، فراوانی و پراکنش فلزات سنگین در نمونه‌های رسوب این چشمه‌ها با بکارگیری شاخص‌های زمین‌زیست‌محیطی نظیر فاکتور آلودگی (Cf)، فاکتور غنی‌شدگی (Ef)، شاخص خطر بالقوه اکولوژیکی (Er<sup>n</sup>)، شاخص خطر اکولوژیکی اصلاح شده (MRI) مورد بررسی قرار گرفت. همچنین، روش آماری تجزیه تحلیل مولفه‌های اصلی (PCA) جهت بررسی و شناخت منشا فلزات سنگین در رسوبات این شورابه‌ها مورد استفاده قرار گرفت. عمده نمونه‌های مورد مطالعه  $Cf < 1$  و  $Cf < 3$  را نشان می‌دهند که معرف تغییر میزان آلودگی از کم تا متوسط (برای کادمیوم، سرب و آرسنیک) است. همچنین مقادیر Ef در اکثر نمونه‌ها از  $Ef > 1$  تا  $Ef > 3.53$  متغیر است که مبین درجات غنی‌شدگی کم تا متوسط برای فلزات سنگین می‌باشد. نمونه‌های آنالیز شده قلعه‌مدرسه ۳ و گره‌بردی ۲ مویده آن است که به استثناء عنصر کادمیوم، سایر فلزات سنگین موجود سطوح پایین Er<sup>n</sup> دارند. از سوی دیگر، مقادیر مربوط به شاخص خطر اکولوژیکی اصلاح شده نشان می‌دهد که نمونه‌های مورد مطالعه عمدتاً در محدوده خطر پایین قرار دارند. تحلیل مولفه‌های اصلی (PCA) حاکی از منشأگیری احتمالی عنصر کبالت از لایه‌های سنگی سازند گچساران است، در حالیکه بنظر می‌رسد عناصر آرسنیک، کروم، کادمیوم، نیکل و سرب حاصل تأثیر شورابه‌های نفتی بر روی چشمه‌های مورد مطالعه باشند.

کلمات کلیدی: فلزات سنگین، رسوب، چشمه شورابه‌ای، سازند گچساران، شاخص‌های زمین‌زیست‌محیطی، تحلیل مولفه اصلی (PCA)

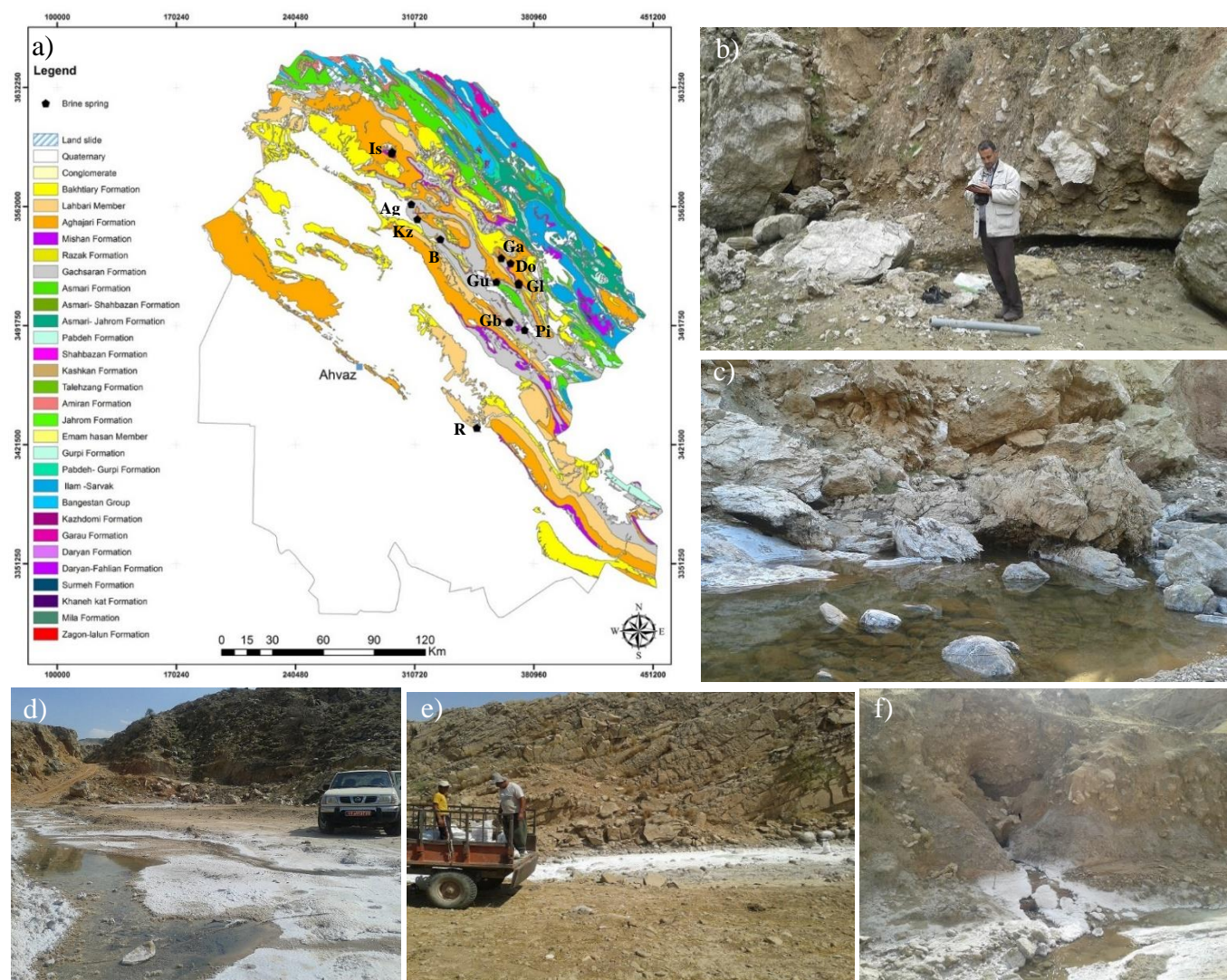
## مقدمه

عناصر قادرند از طرق مختلف به بدن جانداران به‌ویژه انسان راه یافته و سامانه‌های زیستی را تحت تأثیر قرار دهند. در این میان برخی از فلزات سنگین به خصوص Ni, Cr, Cd, As دارای خطر تجمع‌پذیری و سرطان‌زایی (Carcinogenic risk) هستند، به نحوی که توسط انجمن بین‌المللی تحقیقات سرطان (IARC) در گروه عناصر داری ریسک سرطان‌زایی قرار گرفته‌اند (Jiries, 2003; Song et

al., 2018; Yavar Ashayeri et al., 2019). به‌طور کلی تحرک و پویایی اندک این فلزات در آب، خاک و حتی بدن جانداران می‌تواند باعث ایجاد خطرات عمده در محیط‌زیست و سلامت انسان شود (Rastmanesh et al., 2019). از اساسی‌ترین معضلات این فلزات سنگین در بدن موجود زنده، متابولیسم نشدن آنها در بدن است (Al-Khashman, 2007). در واقع فلزات سنگین پس از ورود به

استان خوزستان در محدوده کمربند زاگرس چین خورده - رانده واقع شده است. بررسی‌ها نشان داده رسوبات ترشیری تا عهد حاضر حوضه رسوبی زاگرس در محیطی پیش بوم (Foreland) نهشته شده‌اند (Alavi, 2004). سازند گچساران به سن میوسن پایینی (Alavi, 2004)، یکی از مهمترین سازندهای نهشته شده در حوضه پیش بوم زاگرس است، زیرا رسوبات تبخیری- مارنی- شیلی این سازند مهم‌ترین پوش‌سنگ (Cap-rock) ذخایر نفتی زاگرس می- باشد (Habibi and Ruban, 2017). در خصوص شرایط نهشته- شدن سازند گچساران نظریات متعددی وجود دارد. به عنوان مثال طبق نظر Motiei (۱۹۹۳) این سازند در محیط کم‌عمق سبخایی- لاگونی و در شرایط آب و هوایی خشک نهشته شده است. علاوه بر این، Hessami و همکاران (۲۰۰۱) رسوبات این سازند را همزمان با تکتونیک (Syn-tectonic) معرفی می‌کند که در فرورفتگی‌های ناودیزی شکل، با روند شمال غرب نهشته شده‌اند. با توجه به ناهمگونی جبهه دگرشکی، رسوبات پیش بوم زاگرس به زیر بخش‌های مختلفی تقسیم شده است که در آنها سازند گچساران با بخش نمکی (Gachsaran salt) و یا معادل‌های غیرنمکی آن نهشته شده است (Bahroudi and Koyi, 2004). از این منظر تمامی چشمه‌های شورابه‌ای مورد مطالعه در زیر پهنه فروافتادگی دزفول کمربند زاگرس واقع شده‌اند، جایی که در آن سازند گچساران دارای بخش‌های نمکی است (Bahroudi and Koyi, 2004). برخی ویژگی‌های چشمه- های شورابه‌ای مورد مطالعه در شکل ۱ نمایش داده شده است. همانطور که در شکل ۱a مشخص است، کلیه چشمه‌های مورد مطالعه در این پژوهش شامل چشمه پیرموسی، چشمه‌های دوگانه گره‌بردی، چشمه‌های سه‌گانه قلعه مدرسه، چشمه‌های بتوند، کوه‌زر، عقیلی، کوه‌سالن (هفت تنان)، قاسم‌آباد، ایسپره و دوبلوطان در سازند گچساران رخنمون دارند (شکل ۱). این چشمه‌ها در حوضه‌های آبریز رودخانه شور دشت بزرگ، دز ۲، مرغاب و کارون پایین واقع شده‌اند. لازم به ذکر است که عمده این چشمه‌ها در نهایت وارد رودخانه کارون می‌شوند (Rezaei et al., 2019). بررسی‌های صحرایی نشان می- دهد که مظهر چشمه‌های پیرموسی، گره‌بردی، قلعه مدرسه، بتوند، کوه‌زر، عقیلی و دوبلوطان عمدتاً در محل سطوح زمین‌لغزشی موجود در سازند گچساران است که شامل رسوبات ضخیم تا توده‌ای گچ همراه با مارن‌های خاکستری مایل به سبز و قرمز می‌باشد (شکل ۱b، c و f). مظهر چشمه ایسپره در مرز گسله بین مارن‌های خاکستری تا سبز و لایه‌های بالایی سازند گچساران شامل مارن قرمز با عدسی‌های ژپسی دیده می‌شود. همچنین چشمه‌های قاسم‌آباد و کوه‌سالن در مرز بخش‌های بالایی سازند گچساران (شامل تناوب گچ و مارن خاکستری مایل به سبز) و سازند آجاجاری رخنمون دارند. در برخی از چشمه‌های مورد مطالعه نظیر چشمه‌های منطقه قلعه مدرسه، دوبلوطان و ایسپره به طور مشخص حضور مواد سیاه رنگ هیدروکربنی و بوی شدید گوگرد در خروجی این چشمه‌ها مشهود است (شکل ۱d).

بدن، دفع نمی‌شوند و در بافت‌هایی نظیر چربی، عضلات، استخوان‌ها و مفاصل رسوب نموده و انباشته می‌گردند. همین امر می‌تواند موجب بروز بیماری‌ها و عوارض متعددی نظیر اختلالات عصبی، انواع سرطان، سقط جنین، اختلالات تنفسی، آسیب به کبد، کلیه و مغز، التهاب مفاصل، ریزش مو و پوکی استخوان در بدن انسان شود (Absalon and Slesak, 2010; Adibi et al., 2014; Rastmanesh et al., 2019). این عناصر عمدتاً از راه‌های مختلف نظیر آب، هوا و یا مواد غذایی آلوده به این فلزات می‌توانند وارد بدن شوند. یکی از منابع آلوده کننده آب، حضور و تخلیه چشمه‌های شورابه‌ای به منابع آب سطحی و زیرزمینی است. استان خوزستان به دلیل گستردگی سازند گچساران در آن و نیز برخورداری از میادین نفتی بزرگ و متعدد دارای چشمه‌های شورابه‌ای فراوانی است که در بیشتر موارد به رودخانه‌ها یا آبخوان‌های استان تخلیه می‌شوند. در مجموع تعداد ۱۶ چشمه شورابه‌ای شامل؛ چشمه پیرموسی، چشمه‌های دوگانه گره- بردی، چشمه‌های سه‌گانه قلعه مدرسه، بتوند، کوه‌زر، عقیلی، کوه‌سالن (هفت تنان)، قاسم‌آباد، ایسپره، گرو، دوبلوطان و چشمه‌های منطقه رامشیر در استان خوزستان شناسایی شده است (Rezaei, 2016). بررسی‌های انجام شده نشان می‌دهد که منشا احتمالی شوری آب این چشمه‌ها (Cl<sup>-</sup> ≥ 20000 mg/L; Rezaei et al., 2021)، مربوط به تاثیر شورابه‌های نفتی و نیز تماس آبخوان تغذیه کننده این چشمه‌ها با توالی‌های تبخیری سازند گچساران می‌باشد (Mirzaei et al., 2016; Rezaei, 2016; Rezaei et al., 2019). از سوی دیگر ثابت شده است که اگر چشمه‌های شورابه‌ای متأثر از شورابه‌های نفتی باشند، می‌توانند مقادیر قابل توجهی فلزات سنگین نظیر کروم، آرسنیک، سرب، مس، کادمیوم و روی در خود داشته باشند (Lyons et al., 1992; Hardi et al., 2019). همچنین مطالعات پیشین بر روی پراکنش فلزات سنگین در آب خروجی چشمه‌های شورابه‌ای استان خوزستان نشان داد که، غنی‌شدگی عناصری نظیر جیوه، آرسنیک و سرب در آب خروجی برخی از این چشمه‌ها چندین برابر استانداردهای سازمان بهداشت جهانی (WHO) است (Rezaei et al., 2019). این موضوع بسیار حائز اهمیت است، زیرا فلزات سنگین پس از ورود به محیط آبی می‌توانند از طریق فرآیندهای فیزیکی، شیمیایی و یا بیولوژیکی در رسوبات نهشته شوند (Rastmanesh et al., 2015). از طرف دیگر، عدم نهشت این فلزات در رسوبات و ورود آنها به منابع آب می‌تواند کاهش کیفیت منابع آب موجود و در دسترس را به همراه داشته باشد. به همین دلیل در این پژوهش، با توجه به حضور گسترده چشمه‌های شورابه‌ای در استان خوزستان و نیز استحصال محلی نمک از رسوبات این چشمه‌ها، تلاش شده است تا فراوانی و پراکنش فلزات سنگین در رسوبات اطراف چشمه‌های شورابه‌ای استان خوزستان مورد ارزیابی قرار گیرد.



شکل ۱- (a) نقشه‌ی زمین‌شناسی استان خوزستان که پراکندگی چشمه‌های شورابه‌ای را در ارتباط با سازند گچساران نشان می‌دهد، (b) مظهر چشمه پیرموسی در سطح زمین‌لغزش موجود در سازند گچساران (دید به سمت غرب)، (c) مظهر چشمه عقیلی در سطح زمین‌لغزش موجود در سازند گچساران (دید به سمت شمال شرق)، (d) رسوب نمک به همراه آثار هیدروکربنی سیاه‌رنگ در اطراف چشمه قلعه مدرسه ۱، (e) برداشت نمک از چشمه قاسم آباد، و (f) رسوب شدید نمک در مظهر چشمه بتوند در سازند گچساران. علائم اختصاری: Is؛ ایسپره، Ag؛ عقیلی، Kz؛ کوه‌زر، B؛ بتوند، Gu؛ گرو، Gb؛ گره بردی، Pi؛ پیرموسی، Gl؛ قلعه مدرسه، Do؛ دبولطان، Ga؛ قاسم آباد و R؛ رامشیر.

Fig. 1. (a) Geological map of Khuzestan Province showing the association of brine springs with Ghachsaran Formation, (b) Exposure of Pirmusa spring in the landslide surface of the Gachsaran Formation (view to west), (c) Aghili spring emerged in the landslide surface of the Gachsaran Formation, (d) Salt deposition with hydrocarbon materials in the outlet of Ghale-Madreseh1 spring, (e) Tradition salt collecting for food consumption in the Ghasem-Abad spring, (f) Heavy salt deposition in the exposure of Batvand spring in the Gachsaran Formation. Abbreviations: Is; Ispareh, Ag; Aghili, Kz; Kuhzar, B; Batvand, Gu; Garu, Gb; Gare-Bardi, Pi; Pirmusa, Gl; Ghale-Madreseh, Do; Dobilutan, Ga; Ghasem-Abad, and R; Ramshir.

جدول ۱ این نمونه‌ها به صورت زمینه (Background) مشخص شده‌اند. در ادامه کلیه نمونه‌ها در محیط آزمایشگاه و در دمای اتاق خشک شدند. به‌منظور حذف کامل رطوبت از رسوبات، کلیه نمونه‌ها به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۷۰ درجه سانتی‌گراد در کوره آزمایشگاه شیمی سازمان زمین‌شناسی و اکتشافات معدنی کشور، مدیریت زمین-شناسی جنوب‌باختری (مرکز اهواز) قرار داده شدند. در نهایت با استفاده از هاون چینی، کلیه نمونه‌ها پودر و از الک ۲۰۰ مش عبور

### روش مطالعه

به‌منظور سنجش فلزات سنگین در رسوب چشمه‌های مورد مطالعه، نمونه‌برداری از رسوب سطحی (کمتر از ۲۰ سانتی‌متر) در مجاورت خروجی این چشمه‌ها صورت پذیرفت. علاوه بر این، به‌منظور تعیین مقدار زمینه فلزات سنگین، نمونه‌برداری از مارن‌های سازند گچساران در فاصله ۱۵ متری از مظهر چشمه‌های مورد مطالعه نیز انجام شد. در

مطالعه در جدول ۱ نمایش داده شده است. همچنین، به منظور بررسی پارامترهای آماری نظیر نرمال بودن داده‌ها و نیز تجزیه تحلیل مولفه‌های اصلی از نرم افزارهای IBM SPSS و Minitab 16.2 و Statistics 25 استفاده گردید.

داده شدند. به منظور تعیین غلظت فلزات سنگین (Pb, Cd, Zn, Ni, Co, Cr, As) نمونه‌های رسوب آماده شده به آزمایشگاه ICP-OES سازمان زمین‌شناسی و اکتشافات معدنی کشور ارسال گردید. نتایج مربوط به غلظت فلزات سنگین در رسوب چشمه‌های مورد

جدول ۱- غلظت فلزات سنگین (ppm) در زمینه (سازند گچساران) و رسوب چشمه‌های شورابه‌ای مورد مطالعه.

Table 1. Concentration of heavy metals (ppm) in the background (Gachsaran Formation) and sediments of studied springs.

Spring	Field No.	Sample-type	Pb	Cd	Zn	Ni	Co	Cr	As
Dobalutan	Db-s1	Sediment	32	3	32	44	14	14	10
Ghale-Madreseh 2	Gll2-s1	Sediment	27	2	36	53	13	16	9
Ghale-Madreseh 2	Glm2s21	Background	23	2	65	69	73	24	6
Ghale-Madreseh 1	Glm1s1	Sediment	38	2	48	51	15	18	11
Ghare-Bardi 1	Gr1-b	Background	39	3	35	54	16	18	6
Pirmusa	Pr-s	Sediment	28	2	54	67	15	22	10
Batvand	Bat-s	Sediment	36	3	35	56	16	19	7
Ghasem-Abad	G-s	Sediment	36	3	49	53	16	17	10
Batvand	Bat-b	Background	26	3	36	62	16	25	9
Ghale-Madreseh3	Glm3-s1	Sediment	40	4	40	41	16	17	6
Gare-Bardi2	Gr2-s	Sediment	49	4	35	38	15	14	7
Gare-Bardi 1	Gr1-s	Sediment	36	3	54	50	14	17	8
Pirmusa	Pr-b	Background	23	2	52	65	16	41	6
Haftanan	H-s	Sediment	25	3	43	41	15	20	10
Aghili	Ag-s	Sediment	26	3	46	58	15	23	9
Kuhzar	Kzr-s	Sediment	28	3	37	50	14	20	8
Ghale-Madreseh 1-2*	Glm1-s2	Sediment	29	2	48	49	16	20	10
Ispareh	Is-s	Sediment	36	3	33	36	15	16	6

\* نمونه از عمق ۴۰ سانتی‌متری برداشت شده است.

\*Sample is taken from 40cm depth.

مطالعه میانگین فلزات سنگین روی، نیکل، کبالت و کروم به ترتیب برابر ppm ۴۲/۱۴، ۴۹/۰۷، ۱۴/۱۹ و ۱۸/۰۷ می‌باشند. همچنین، میانگین مقدار زمینه‌ای این عناصر در سازند گچساران به ترتیب برابر ppm ۴۷، ۶۲/۵، ۳۰ و ۲۴/۲۵ می‌باشند. بیشترین میزان آرسنیک اندازه‌گیری شده به میزان ppm ۱۱ مربوط به رسوب چشمه قلعه-مدرسه ۱ است، در حالیکه کمترین میزان این عنصر ppm ۶ در چشمه ایسپره اندازه‌گیری شده است. میانگین غلظت این عنصر در زمینه سازند گچساران برابر ppm ۶/۷۵ می‌باشد. به طور کلی، در مطالعات زمین‌شناسی زیست‌محیطی به منظور بررسی روند غنی‌شدگی و یا تهی‌شدگی فلزات سنگین در رسوبات از فاکتورها، ضرایب و شاخص‌های آلودگی استفاده می‌شود. به همین دلیل در این تحقیق،

## نتایج و بحث

### پراکنش فلزات سنگین در رسوبات و زمینه چشمه‌های

#### مورد مطالعه

بر اساس تجزیه شیمیایی نمونه‌های مورد مطالعه، میزان سرب از ۲۵ تا ppm ۴۹ متغیر می‌باشد که کمترین و بیشترین این مقدار به ترتیب مربوط به نمونه‌های رسوب چشمه‌های هفت‌تان و گره‌بردی ۲ است (جدول ۱). همچنین، میانگین زمینه‌ای این عنصر در سازند گچساران برابر ppm ۲۷/۷ است. عمده رسوب چشمه‌های مورد مطالعه نشان دهنده مقادیر نزدیک به هم کادمیوم (۲-۴ ppm) با مقدار میانگین ppm ۲/۸ می‌باشند. در رسوب چشمه‌های مورد

های مورد مطالعه نشان دهنده سطوح متوسط آلودگی برای آرسنیک ( $1 \leq Cf < 3$ ) می‌باشند (جدول ۲). میانگین  $Cf$  برای عناصر کادمیوم و سرب در چشمه‌های مورد مطالعه به ترتیب برابر ۱/۱۴ و ۱/۱۹ می‌باشد که نشانگر سطح آلودگی متوسط است. همچنین، در همه چشمه‌ها میانگین این فاکتور برای عناصر روی و نیکل برابر با ۰/۸۹ و ۰/۷۸ می‌باشد که مبین آلودگی کم برای این فلزات است (جدول ۲ و شکل ۲).

### فاکتور غنی‌شدگی ( $Ef$ ) (Enrichment factor; $Ef$ )

فاکتور غنی‌شدگی معمولاً جهت ارزیابی میزان غنی‌شدگی فلزات سنگین در قیاس با پراکنش طبیعی آنها بکار گرفته می‌شود. به بیان ساده‌تر، فاکتور غنی‌شدگی بیانگر شدت تاثیر عوامل خارجی بر ژئوشیمی رسوبات می‌باشد (Zhang, 2009; Duodu et al., 2016). در محاسبه فاکتور غنی‌شدگی از نرمال‌سازی غلظت فلزات با عنصری که دارای کمترین میزان تغییر در منطقه مورد مطالعه است (فلز مینا) و نیز مقایسه این نسبت با مقدار زمینه و یا در صورت عدم وجود مقدار زمینه از شیل میانگین استفاده می‌گردد (Samanta et al., 2017; Yavar Ashayeri et al., 2019). فاکتور غنی‌شدگی طبق رابطه ۲ محاسبه می‌گردد (Sinex and Wright, 1988).

$$Ef = \frac{(C_i/C_{ref})_{sample}}{(C_i/C_{ref})_{(Background)}} \quad (\text{رابطه ۲})$$

در این رابطه  $Ef$  فاکتور غنی‌شدگی است، همچنین  $C_i$  و  $C_{ref}$  به ترتیب برابر غلظت فلز مورد نظر و غلظت فلز مورد استفاده برای نرمال‌سازی (فلز مینا) می‌باشند. در این رابطه فلز مینا معمولاً فلزی است که توزیع آن در منطقه مورد مطالعه وابسته به منابع آلوده کننده نیست، فعالیت‌های انسانی و یا منبع آلوده کننده ثانویه بر مقدار آن تاثیر کمی داشته است و در نتیجه پراکنش آن به‌طور عمده ناشی از منابع طبیعی می‌باشد. محققین مختلف برای محیط‌های مختلف، عناصر متفاوتی را به عنوان فلز مینا در نظر گرفته‌اند (Gonzalez et al., 2000; Hernandez et al., 2003; Samanta et al., 2017). با توجه به جدول ۲ و شکل ۲ به‌نظر می‌رسد غلظت کبالت در نمونه‌های رسوب چشمه‌های مورد مطالعه دارای کمترین میزان تغییرات است. علاوه بر این، غلظت این فلز پایین‌ترین مقادیر فاکتور آلودگی را نیز نمایش می‌دهد که می‌تواند نشان دهنده عدم تاثیر چشمه‌های مورد مطالعه بر غلظت این عنصر باشد (شکل ۲).

تحلیل‌های مربوط به فاکتور آلودگی، فاکتور غنی‌شدگی، شاخص خطر بالقوه اکولوژیکی و شاخص خطر اکولوژیکی اصلاح شده به‌همراه محاسبات آماری در خصوص پراکنش فلزات سنگین در رسوب چشمه‌های مورد مطالعه نیز مورد توجه قرار گرفته شده است.

### فاکتور آلودگی ( $Cf$ ) (Contamination factor; $Cf$ )

فاکتور آلودگی توسط Hakanson (۱۹۸۰) به منظور ارزیابی آلودگی فلزات سنگین در رسوبات متعلق به اکوسیستم آبی به کار گرفته شد. در این شاخص، آلودگی مربوط به هر فلز به صورت مجزا مورد ارزیابی قرار می‌گیرد (Yavar Ashayeri et al., 2019). همانطور که در رابطه ۱ مشخص است مقدار فاکتور آلودگی ( $Cf$ ) از تقسیم مقدار غلظت فلز در نمونه رسوب بر مقدار زمینه محاسبه می‌گردد (Abraham and Parker, 2008).

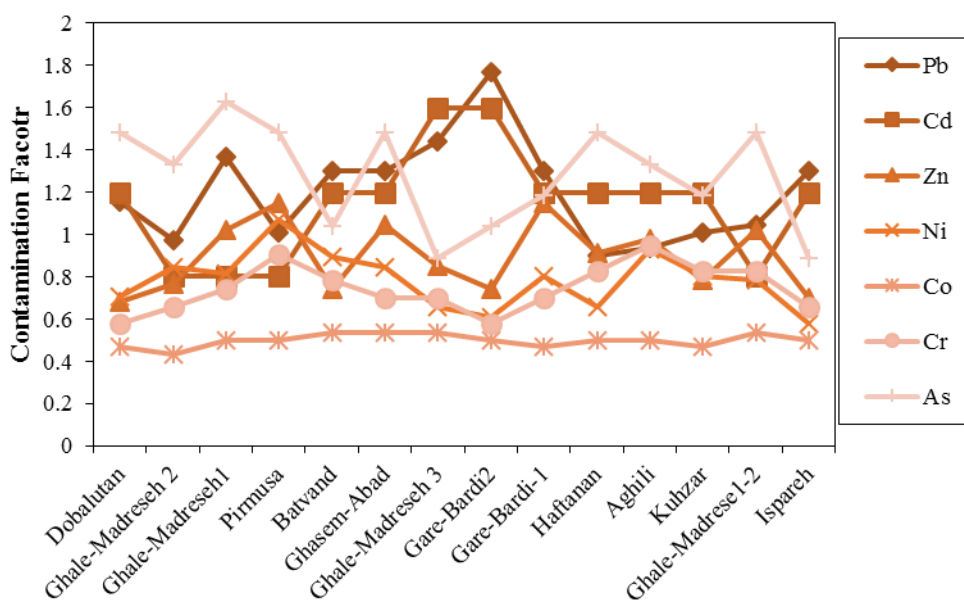
$$Cf = C_s/C_b \quad (\text{رابطه ۱})$$

در این رابطه  $C_s$  غلظت فلز سنگین مورد نظر در نمونه رسوب و  $C_b$  بیانگر غلظت فلز مورد نظر در زمینه می‌باشد. چنانچه مقادیر  $Cf < 1$  باشد نشان دهنده آلودگی کم، مقادیر  $1 \leq Cf < 3$  نشان دهنده آلودگی متوسط، مقادیر  $3 \leq Cf < 6$  مبین آلودگی قابل توجه و مقادیر  $Cf \geq 6$  بیانگر آلودگی بسیار زیاد می‌باشد (Abraham and Parker, 2008; Hakanson, 1980). از آنجاییکه مظهر اکثر چشمه‌های مورد مطالعه در سازند گچساران قرار دارد، به‌منظور تعیین مقدار زمینه، میانگین غلظت فلزات سنگین در مارن‌های سازند گچساران در فاصله ۱۵ متری مظهر چشمه‌های قلعه مدرسه ۲، گره بردی ۱، بتوند و پیرموسی (جدول ۱) به عنوان مقدار زمینه در نظر گرفته شد. مقادیر محاسبه شده فاکتور آلودگی برای رسوب چشمه‌های مورد مطالعه در جدول ۲ نمایش داده شده است. علاوه بر این، به منظور مقایسه و نیز نمایش تغییرات فاکتور آلودگی، مقادیر این شاخص در شکل ۲ نیز آورده شده است. همان‌طور که در جدول ۲ و نیز شکل ۲ نمایش داده شده است، چشمه‌های مورد مطالعه از لحاظ تمرکز عناصر کبالت و کروم نشان دهنده سطح آلودگی کم ( $Cf < 1$ ) می‌باشند. برای عنصر روی نیز میزان آلودگی از کم (دوبلوطن، قلعه مدرسه ۲، بتوند، قلعه مدرسه ۳، گره بردی ۲، ایسپره، کوه‌زر، عقیلی و هفت‌تان) تا متوسط (قلعه مدرسه ۱، پیرموسی، قاسم‌آباد و گره‌بردی ۱) متغیر است (جدول ۲). به‌استثنا نمونه‌های ایسپره و قلعه مدرسه ۳ که دارای سطح آلودگی کم آرسنیک هستند، سایر نمونه-

جدول ۲- مقادیر فاکتور آلودگی ( $Cf$ ) فلزات سنگین در رسوب چشمه‌های شورابه‌ای مورد مطالعه.

Table 2. Contamination factor ( $Cf$ ) values in the sediments of studied springs.

Spring	Pb	Cd	Zn	Ni	Co	Cr	As
Dobalutan	1.15	1.2	0.68	0.89	0.48	0.51	1.48
Ghale-Madreseh 2	0.97	0.8	0.76	1.07	0.45	0.59	1.33
Ghale-Madreseh 1	1.36	0.8	1.02	1.03	0.52	0.66	1.62
Pirmusa	1.00	0.8	1.14	1.36	0.52	0.81	1.48
Batvand	1.29	1.2	0.74	1.14	0.55	0.70	1.03
Ghasem-Abad	1.29	1.2	1.04	1.07	0.55	0.62	1.48
Ghale-Madreseh3	1.44	1.6	0.85	0.83	0.55	0.62	0.88
Gare-Bardi 2	1.76	1.6	0.74	0.77	0.52	0.51	1.03
Gare-Bardi1	1.29	1.2	1.14	1.01	0.48	0.62	1.18
Haftanan	0.90	1.2	0.91	0.83	0.52	0.74	1.48
Aghili	0.93	1.2	0.97	1.18	0.52	0.85	1.33
Kuhzar	1.00	1.2	0.78	1.01	0.48	0.74	1.18
Ghale-Madreseh1-2	1.04	0.8	1.02	0.99	0.55	0.74	1.48
Ispareh	1.29	1.2	0.70	0.73	0.52	0.59	0.88



شکل ۲- مقایسه میزان فاکتور آلودگی ( $Cf$ ) در رسوب چشمه‌های شورابه‌ای مورد مطالعه.

Fig. 2. Comparison of contamination factor ( $Cf$ ) in the sediments of studied springs.

از 2019. در این پژوهش با توجه به دسترسی به مقدار زمینه، از میانگین مقدار زمینه بدست آمده از سازند گچساران در رابطه ۲ استفاده گردید. با توجه به مقادیر  $Ef$  پنج رده غنی‌شدگی وجود دارد که شامل  $Ef < 2$  نشان دهنده غنی‌شدگی کم،  $2 \leq Ef < 5$  مبین درجات غنی‌شدگی متوسط، مقادیر  $5 \leq Ef < 20$  نشان‌دهنده غنی-

با این تفاسیر به نظر می‌رسد بتوان غلظت کبالت را به عنوان فلز مبنا ( $C_{ref}$ ) برای نرمال‌سازی در فرمول فاکتور غنی‌شدگی مورد استفاده قرار داد. شایان‌ذکر است که در صورت عدم دسترسی به مقدار زمینه، از مقادیر فلزات موجود در شیل میانگین در فرمول  $Ef$  استفاده می‌گردد (Moyers et al., 1977; Yavar Ashayeri et al.,



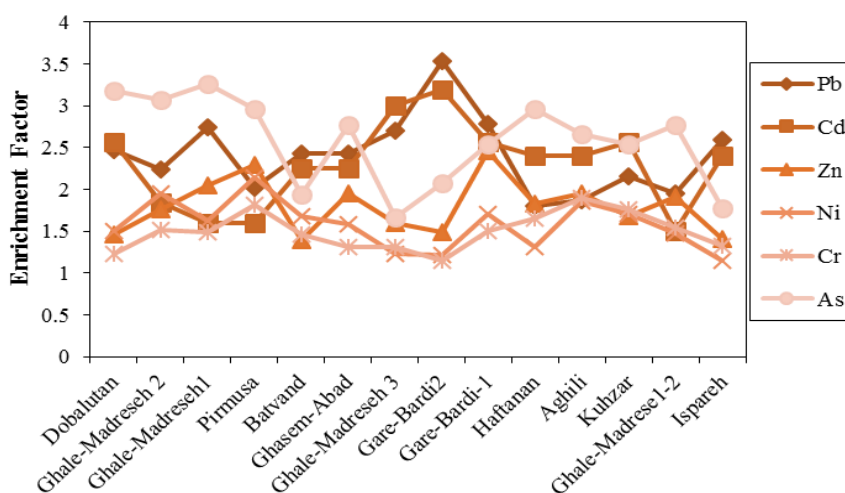
چشمه گره بردی ۲ ( $Ef=3/53$ ) مشاهده شده است. بیشترین میزان غنی‌شدگی برای عنصر کادمیوم در نمونه گره بردی ۲ ( $Ef=3/2$ ) و قلعه مدرسه ۳ ( $Ef=3$ ) دیده شده است (جدول ۳). همچنین، بیشترین میزان فاکتور غنی‌شدگی آرسنیک به چشمه قلعه مدرسه ۱ ( $Ef=3/25$ ) تعلق دارد. شایان ذکر است که میانگین غنی‌شدگی نیکل، کروم و روی به ترتیب برابر  $1/58$ ،  $1/49$  و  $1/80$  می‌باشد که نشان‌دهنده غنی‌شدگی کم است.

شدگی قابل توجه،  $20 \leq Ef < 40$  بازگو کننده درجات غنی‌شدگی بسیار بالا و در نهایت مقادیر  $Ef > 40$  که نشان‌دهنده غنی‌شدگی غیرمعمول بسیار بالا می‌باشند (Yongming et al., 2006). مقادیر مربوط به فاکتور غنی‌شدگی چشمه‌های شورابه‌ای مورد مطالعه در جدول ۳ و نیز شکل ۳ نمایش داده شده‌اند. به طور کلی، مقادیر  $Ef$  در اکثر نمونه‌های مورد بررسی از  $Ef > 1$  تا  $Ef < 3.53$  متغیر است که معرف درجات غنی‌شدگی کم تا متوسط است (جدول ۳). در این میان بیشترین میزان فاکتور غنی‌شدگی سرب در نمونه رسوب

جدول ۳- مقادیر محاسبه‌شده فاکتور غنی‌شدگی ( $Ef$ ) مربوط به رسوب چشمه‌های مورد مطالعه.

Table 3. Enrichment factor ( $Ef$ ) values in the sediments of studied springs.

Spring	Pb	Cd	Zn	Ni	Cr	As
Dobalutan	2.47	2.57	1.45	1.50	1.23	3.17
Ghale-Madreseh2	2.24	1.84	1.76	1.95	1.52	3.07
Ghale-Madreseh1	2.73	1.60	2.04	1.63	1.48	3.25
Pirmusa	2.01	1.60	2.29	2.14	1.81	2.96
Batvand	2.43	2.25	1.39	1.68	1.46	1.94
Ghasem-Abad	2.43	2.25	1.95	1.59	1.31	2.77
Ghale-Madreseh3	2.70	3.00	1.59	1.23	1.31	1.66
Gare-Bardi 2	3.53	3.20	1.48	1.21	1.15	2.07
Gare-Bardi 1	2.77	2.57	2.46	1.71	1.50	2.53
Haftanan	1.80	2.40	1.82	1.31	1.64	2.96
Aghili	1.87	2.40	1.95	1.85	1.89	2.66
Kuhzar	2.16	2.57	1.68	1.71	1.76	2.53
Ghale-Madreseh1-2	1.95	1.50	1.91	1.47	1.54	2.77
Ispareh	2.59	2.40	1.40	1.15	1.31	1.77



شکل ۳- مقایسه مقادیر فاکتور غنی‌شدگی ( $Ef$ ) در رسوبات چشمه‌های شورابه‌ای مورد مطالعه.

Fig. 3. Comparison of enrichment factor ( $Ef$ ) in the sediments of studied springs.

Yavar Ashayeri et al., 2019). مقادیر مربوط به شاخص خطر بالقوه اکولوژیکی ( $Er^i$ ) برای رسوب چشمه‌های مورد مطالعه در شکل ۴ و نیز جدول ۴ نمایش داده شده است. همانطور که در شکل ۴ مشاهده می‌شود، بیشترین میزان این شاخص به ترتیب برای عناصر کادمیوم (میانگین: ۶۸/۹)، آرسنیک (میانگین: ۲۵/۸) و سرب (میانگین: ۱۲/۰۵) می‌باشد. مابقی عناصر نشان‌دهنده سطوح پایین  $Er^i$  می‌باشند (جدول ۴). لازم به ذکر است که، بیشترین میزان شاخص خطر بالقوه اکولوژیکی مربوط عنصر کادمیوم می‌باشد که در چشمه‌های گره‌بردی ۲ ( $Er^i=96$ ) و قلعه‌مدرسه ۳ ( $Er^i=90$ ) دیده شده است (جدول ۴). همچنین، بیشترین میزان این فاکتور برای عنصر آرسنیک در رسوب قلعه‌مدرسه ۱ ( $Er^i=32/5$ ) اندازه‌گیری شد (جدول ۴). رسوب چشمه گره‌بردی ۲ نشان‌دهنده بیشترین میزان شاخص خطر بالقوه اکولوژیکی برای سرب است ( $Er^i = 17/6$ ). عمده نمونه‌های مورد مطالعه نشان‌دهنده  $Er^i$  کمتر از ۴۰ می‌باشند که در رده خطر بالقوه اکولوژیکی پایین قرار می‌گیرند. تنها در رسوب چشمه‌های قلعه‌مدرسه ۳ و گره‌بردی ۲ مقادیر کادمیوم نشان‌دهنده خطر بالقوه اکولوژیکی قابل توجه می‌باشند. مابقی رسوبات آنالیزشده از لحاظ غلظت کادمیوم در رده خطر اکولوژیکی متوسط قرار می‌گیرند (جدول ۴). علاوه بر این، مقادیر مربوط به شاخص خطر اکولوژیکی اصلاح شده ( $MRI$ ) در شکل ۵ نشان داده شده است. این شکل نشان می‌دهد که تمام نمونه‌های مورد مطالعه در محدوده خطر پایین قرار دارند. تنها در نمونه‌های گره‌بردی ۲ مقادیر  $MRI$  در آستانه خطر متوسط قرار دارد (شکل ۵).

### بررسی‌های آماری

به‌طور کلی یکی از پیش فرض‌های اصلی در مباحث آمار کلاسیک، فرض پراکندگی نرمال داده‌هاست. در این مطالعه به منظور بررسی نرمال بودن پراکندگی داده‌ها از آزمون Anderson-Darling استفاده شد. این آزمون نشان داد که به استثنا عناصر نیکل، کبالت و کادمیوم، سایر فلزات سنگین مورد مطالعه از پراکنش نرمال برخوردار هستند. بدین ترتیب برای نرمال‌سازی مقادیر نیکل، کبالت و کادمیوم از رابطه Ln استفاده شد (Li et al., 2013). در جدول ۵ ماتریس همبستگی پیرسون برای فلزات سنگین مورد مطالعه نمایش داده شده است. همانطور که در این جدول مشخص است، بین مقادیر کادمیوم و آرسنیک ( $P<0.05$ ;  $r=-0.67$ ) و نیز کروم و سرب ( $P<0.05$ ;  $r=-0.64$ ) همبستگی معنی‌دار منفی وجود دارد. علاوه بر این، بین مقادیر نیکل و کروم ( $P<0.05$ ;  $r=0.64$ ) همبستگی معنی‌دار مثبت وجود دارد. همبستگی بالا بین فلزات می‌تواند نشان‌دهنده سطح آلودگی و منبع آلودگی مشابه، وابستگی متقابل و یا رفتار یکسان در طول حمل آنها باشد (Jain et al., 2005; Sun et al., 2010; Rastmanesh et al., 2015).

به‌منظور بررسی تغییرات عمقی و نیز بررسی جذب سطحی فلزات سنگین توسط رسوبات، در یکی از چشمه‌های مورد مطالعه (چشمه قلعه مدرسه ۱؛ جدول ۱)، همزمان با نمونه‌برداری سطحی، نمونه‌برداری عمقی نیز از عمق ۴۰ سانتی‌متری رسوب این چشمه انجام شد (نمونه قلعه مدرسه ۱-۲؛ جدول ۱). همانطور که در جدول ۳ نشان داده شده است، به طور کلی، تفاوت میزان غنی‌شدگی فلزات سنگین رسوب سطحی و عمقی ناچیز است.

### شاخص خطر اکولوژیکی اصلاح شده (Modified ecological risk index; MRI)

شاخص خطر بالقوه اکولوژیکی (Potential ecological risk index; RI) توسط Hakanson (۱۹۸۰) پیشنهاد شد. این شاخص به طور گسترده به‌منظور ارزیابی خطر اکولوژیکی و رفتار زیست‌محیطی آلودگی فلزات سنگین در رسوبات مورد استفاده قرار گرفته است (Zhang et al., 2017). در محاسبه RI از فاکتور آلودگی استفاده می‌شود، در نتیجه این شاخص نمی‌تواند به خوبی تاثیر عوامل لیتوتونیک و یا رسوبی را در ورود فلزات سنگین به رسوب مشخص نماید (Yavar Ashayeri et al., 2018). به همین دلیل، پس از آن شاخص خطر اکولوژیکی اصلاح شده توسط Brady و همکاران (۲۰۱۵) پیشنهاد گردید. این شاخص به منظور بررسی مقدار آلودگی فلزات سنگین در یک نقطه خاص کاربرد دارد (Brady et al., 2015; Zhang et al., 2017). این شاخص توسط معادله نشان داده شده در رابطه ۳ محاسبه می‌گردد.

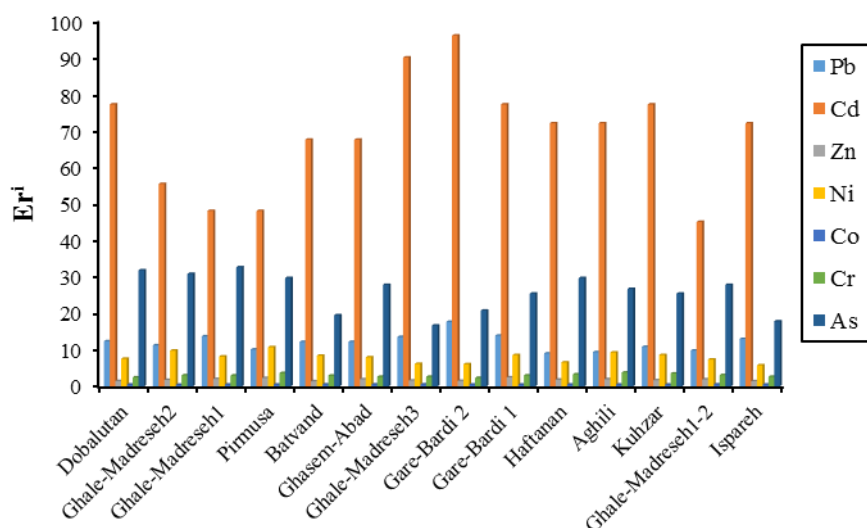
$$MRI = \sum_{i=1}^n Er^i = \sum_{i=1}^n Tr^i \times Ef^i \quad (\text{رابطه ۳})$$

در اینجا  $Er^i$  شاخص خطر بالقوه اکولوژیکی یک فلز خاص ( $i$ ) و  $Ef^i$  معادل فاکتور غنی‌شدگی آن فلز ( $i$ ) است. همچنین  $Tr^i$  ضریب پاسخ (Response coefficients) برای سمیت یک فلز خاص و حساسیت اکولوژیکی به آلودگی فلزات سنگین می‌باشد (Gao et al., 2013). بر حسب میزان سمیت فلزات سنگین میزان ضریب پاسخ متغیر است که این میزان از ۳۰ برای کادمیوم تا ۱۰ برای آرسنیک، ۲ برای کروم، ۵ برای مس، نیکل و سرب و نیز ۱ برای روی متغیر است (Yavar Ashayeri et al., 2019). بر حسب مقادیر  $Er^i$  پنج رده برای شاخص خطر بالقوه اکولوژیکی ارائه شده که عبارتست از (۱) رده خطر بالقوه اکولوژیکی پایین با  $Er^i < 40$ ، (۲) خطر اکولوژیکی متوسط  $40 \leq Er^i < 80$ ، (۳) خطر اکولوژیکی قابل توجه  $80 \leq Er^i < 160$ ، (۴) خطر اکولوژیکی بالا  $160 \leq Er^i < 320$  و (۵) خطر اکولوژیکی بسیار بالا  $Er^i \geq 320$  (Hakanson 1980). همچنین، رده‌های شاخص خطر اکولوژیکی اصلاح شده ( $MRI$ ) عبارتست از (۱) پایین  $MRI < 150$ ، (۲) متوسط  $150 \leq MRI < 300$ ، (۳) قابل توجه  $300 \leq MRI < 600$  و (۴) بسیار بالا  $MRI \geq 600$  (Zhang et al., 2017).

جدول ۴- مقادیر شاخص خطر بالقوه اکولوژیکی ( $Er^i$ ) در رسوب چشمه‌های مورد مطالعه.

Table 4. Values of potential ecological risk factor ( $Er^i$ ) in the sediments of studied springs.

Spring	Pb	Cd	Zn	Ni	Cr	As
Dobalutan	12.35	77.14	1.45	7.54	2.47	31.74
Ghale-Madreseh2	11.22	55.38	1.76	9.78	3.04	30.76
Ghale-Madreseh1	13.69	48.00	2.04	8.16	2.96	32.59
Pirmusa	10.09	48.00	2.29	10.72	3.62	29.62
Batvand	12.16	67.50	1.39	8.40	2.93	19.44
Ghasem-Abad	12.16	67.50	1.95	7.95	2.62	27.77
Ghale-Madreseh3	13.51	90.00	1.59	6.15	2.62	16.66
Gare-Bardi 2	17.65	96.00	1.48	6.08	2.30	20.74
Gare-Bardi 1	13.89	77.14	2.46	8.57	3.00	25.39
Haftanan	9.00	72.00	1.82	6.56	3.29	29.62
Aghili	9.36	72.00	1.95	9.28	3.79	26.66
Kuhzar	10.81	77.14	1.68	8.57	3.53	25.39
Ghale-Madreseh1-2	9.79	45.00	1.91	7.35	3.09	27.77
Ispareh	12.97	72.00	1.40	5.76	2.63	17.77

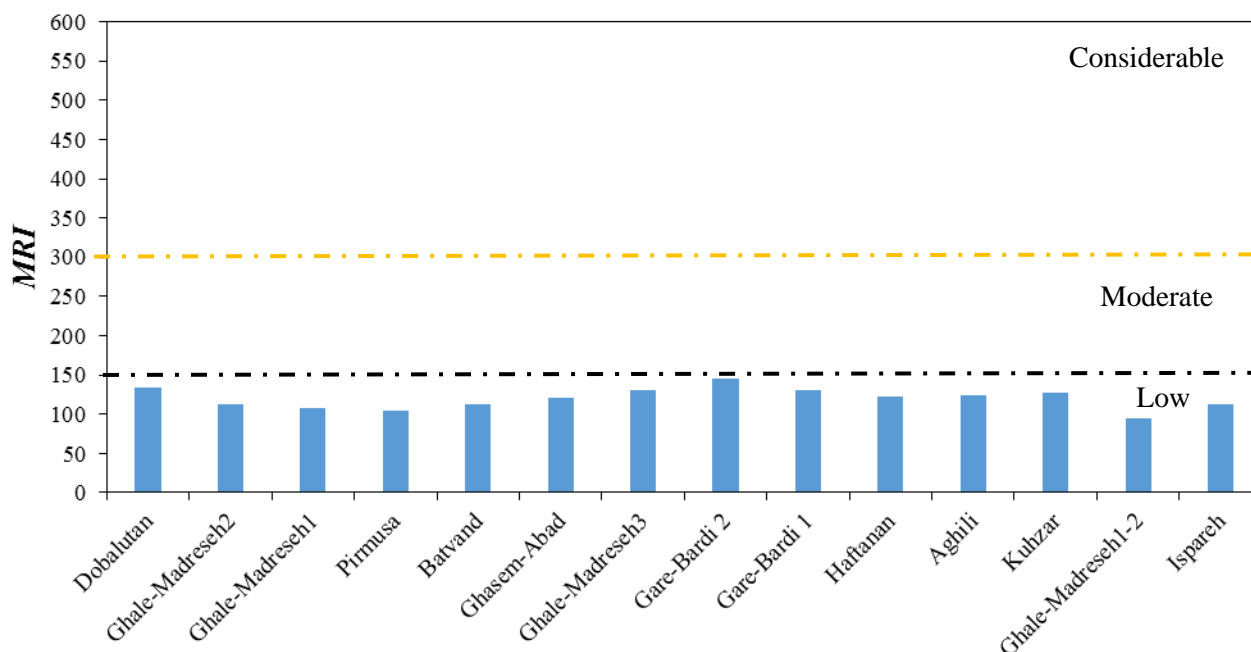


شکل ۴- مقایسه مقادیر شاخص خطر بالقوه اکولوژیکی ( $Er^i$ ) در رسوب چشمه‌های مورد مطالعه.

Fig. 4. Comparison of potential ecological risk factor ( $Er^i$ ) in the sediments of studied springs.

به عبارت دیگر، پایداری این کمپلکس‌های کلریدی تعیین کننده میزان مشارکت فلزات سنگین در رسوبات می‌باشند. به عنوان مثال مشخص شده است که سرب و روی، کمپلکس کلریدی قوی‌تری نسبت به مس تشکیل می‌دهند (Lyons et al., 1988). به نظر می‌رسد وجود سیال شورابه‌ای غنی از کلر از یک سو و وجود درجات مختلف پایداری کمپلکس‌های کلریدی حامل فلزات سنگین از سوی دیگر، می‌تواند توجیه کننده رفتار متفاوت این عناصر در طی رسوب‌گذاری در چشمه‌های مورد مطالعه باشد (جدول ۵).

با فرض منشا یکسان برای فلزات سنگین مورد مطالعه (در ادامه بحث شده است)، وجود ضرایب همبستگی متغیر مثبت و منفی، می‌تواند ناشی از رفتار متفاوت این عناصر در طی رسوب‌گذاری باشد. لازم به ذکر است که، چشمه‌های مورد مطالعه از لحاظ محتوای کلرید سدیم در رده فوق‌اشباع قرار می‌گیرند (Hypersaline;  $Cl^- \geq 20000 \text{ mg/L}$ ; Rezaei et al., 2021). مطالعات پیشین در خصوص ماندگاری فلزات سنگین در شورابه‌های غنی از کلرید سدیم، نشان داد که این فلزات می‌توانند با یون کلر تشکیل کمپلکس‌های منحصر به فردی را بدهند که از درجات پایداری مختلفی برخوردار باشند (Lyons et al., 1988).



شکل ۵- مقایسه شاخص خطر اکولوژیکی اصلاح شده ( $MRI$ ) در رسوب چشمه‌های شورابه‌ای مورد مطالعه.

Fig. 5. Comparison of modified ecological risk index ( $MRI$ ) in the sediments of studied springs.

جدول ۵- ماتریکس همبستگی پیرسون برای غلظت فلزات سنگین نمونه‌های مورد مطالعه.

Table 5. Pearson correlation matrix for heavy metal contents of studied samples.

	Pb	Zn	Cr	As	Cd	Ni	Co
Pb	1	-0.2	<b>-0.64</b>	-0.47	0.57	-0.45	0.3
Zn		1	0.52	0.5	-0.4	0.55	0.2
Cr			1	0.29	-0.37	<b>0.64</b>	0.24
As				1	<b>-0.67</b>	0.44	-0.1
Cd					1	-0.58	0.22
Ni						1	-0.02
Co							1

بیشتر از حداقل مقدار مورد نیاز جهت تحلیل مولفه‌های اصلی است (Hair et al., 2009).

همانطور که پیشتر ذکر شد، مظهر عمده چشمه‌های مورد مطالعه در سازند گچساران واقع شده است (شکل ۱a). مطالعات جامع چینه‌شناسی زاگرس که توسط James و Wynd در سال ۱۹۶۵ صورت پذیرفت، سازند گچساران را عنوان پوش سنگ اصلی مخازن نفتی زاگرس معرفی نموده است. در مظهر چشمه‌های مورد مطالعه ترکیب سنگ‌شناسی سازند گچساران به صورت مارن خاکستری تا قرمز عمدتاً بهم ریخته به همراه عدسی‌های ژئیس و انیدریت قابل مشاهده است (شکل ۱b, c). به طور کلی ترکیب سنگ‌شناسی مارنی-ژئیس-انیدریتی، در صورتی که در عمق زمین و تحت فشار همه‌جانبه قرار داشته باشند، از توانایی محبوس سازی نفت (Sealing) در مخازن نفتی برخوردار هستند. در

به‌منظور تعیین دقیق‌تر ارتباط میان غلظت فلزات سنگین و عوامل کنترل کننده غلظت این فلزات، روش تحلیل مولفه‌های اصلی (PCA) بکار گرفته شد. در ابتدا به منظور بررسی مناسب بودن داده‌ها برای تحلیل مولفه‌های اصلی از آزمون‌های Kaiser-Meyer-Olkin (KMO) و کرویت بارتلت (Bartlett) استفاده شد. نتایج مربوط به تحلیل مولفه‌های اصلی در جدول ۶ آورده شده است. بر این اساس، برای انتخاب عامل‌های اصلی از مقادیر ویژه بزرگتر از یک و نیز خط  $y=1$  نمودار سنگریزه‌ای کتل (Cattell) (scree-plot) استفاده شده است. همان‌طور که در این جدول مشخص شده است، تنها دو عامل اصلی دارای مقدار ویژه (Eigen value) بیشتر از یک هستند که ۷۰/۲ درصد کل واریانس داده‌ها را در بر می‌گیرد. شایان ذکر است که، این میزان واریانس تجمعی

چشمه‌های مورد مطالعه، دو عامل اصلی شامل (۱) نقش آفرینی شورابه‌های نفتی و (۲) منشأگیری فلزات سنگین از لایه‌های سنگی سازند گچساران می‌تواند به عنوان دو عامل اصلی تاثیرگذار بر فراوانی و پراکنش فلزات سنگین در رسوبات چشمه‌های شورابه‌ای مورد مطالعه مدنظر قرار گیرد. با در نظر گرفتن حداقل بار عملی (Loading Factor) به میزان ۰/۴ برای تحلیل متغیرها (Yongming et al., 2007)، در عامل اول (PC1) که دارای بیشترین واریانس به میزان ۴۹/۸ درصد می‌باشد، بیشترین بار عاملی مشاهده شده متعلق به نیکل، کادمیوم، آرسنیک، کروم و سرب است. در نتیجه، به نظر می‌رسد PC1 حاکی از نقش شورابه‌های نفتی در پراکنندگی فلزات سنگین نیکل، کادمیوم، آرسنیک، کروم و سرب در نمونه‌های مورد مطالعه باشد. به طور مشخص در PC1 فلزات دارای بار عاملی مثبت (نیکل، آرسنیک و کروم) و منفی (کادمیوم و سرب) هستند (جدول ۶). همانطور که پیشتر ذکر شد، این موضوع می‌تواند مبین درجات مختلف پایداری کمپلکس‌های کلریدی حامل فلزات سنگین و در نتیجه رفتار متفاوت این عناصر در طی رسوب‌گذاری باشد (Lyons et al., 1988). علاوه بر این، پارامترهای دیگری نظیر تغییرات pH اسیدی نیز می‌تواند باعث تغییرات رفتار فلزات سنگین طی رسوبگذاری گردد.

شرایط عدم وجود فشار همه جانبه بویژه در مواردی که مخزن نفتی کم عمق باشند، این ترکیب سنگ‌شناسی عملاً از توانایی کمتری جهت محبوس‌سازی مخازن نفتی برخوردار است. از شواهد این امر ظهور چشمه‌های نفتی و قیر در اطراف رخنمون سازند گچساران بخصوص در منطقه فروافتادگی دزفول است، جایی که عمده چشمه‌های مورد مطالعه در آن واقع شده‌اند (Rezaei et al., 2019). در چنین شرایطی تاثیر شورابه‌های نفتی روی ژئوشیمی چشمه‌های مورد مطالعه بسیار محتمل است. مطالعات Rezaei و همکاران (۲۰۲۱) نشان داد که چشمه‌های مورد مطالعه دارای نسبت‌های مولار سدیم به کلر پایینی می‌باشند که می‌تواند مبین تاثیر شورابه‌های نفتی بر هیدروشیمی چشمه‌های مورد مطالعه باشد (Zarei et al., 2013). این موضوع بسیار حائز اهمیت است زیرا شورابه‌های نفتی معمولاً حاوی مقادیر قابل توجهی از فلزات سنگین نظیر کروم (شش ظرفیتی)، آرسنیک، سرب، مس، کادمیوم و روی می‌باشند (Hardi et al., 2019). مطالعه Mirzaei و همکاران (۲۰۱۶) در خصوص تاثیر شورابه‌های نفتی بر آبخوان‌های کارستی زاگرس نشان داد که آمیختگی آبخوان با شورابه‌های نفتی می‌تواند باعث افزایش غلظت فلزات سنگینی نظیر نیکل، روی، کروم، وانادیوم، مس، سرب و آرسنیک و به میزان کمتر کبالت گردد (Mirzaei et al., 2016). بنابراین با توجه به زمین‌شناسی

جدول ۶- آنالیز مولفه‌های اصلی بر روی محتوی فلزات سنگین در رسوب چشمه‌های مورد مطالعه.

Table 6. Principal Component Analysis (PCA) on the heavy metal contents of sediment samples in studied brine springs.

	PC1	PC2
Eigen value	3.48	1.42
Total variance (%)	49.8	20.3
Cumulative variance (%)	49.8	70.2
Co	-0.041	-0.757
Ni	0.438	-0.120
Cd	-0.432	-0.258
As	0.401	0.160
Cr	0.406	-0.324
Zn	0.366	-0.370
Pb	-0.401	-0.281

ترکیب سنگ‌شناسی سازند گچساران باشد. نتایج آنالیز ژئوشیمیایی نشان می‌دهد که بیشترین میزان غنی‌شدگی کبالت در زمینه سازند گچساران دیده می‌شود (۷۹ ppm)؛ قلعه مدرسه ۲، جدول ۱). در مقابل رسوبات چشمه‌های مورد مطالعه در عمده موارد نشان دهنده مقادیر کمتر کبالت نسبت به مقدار زمینه سازند گچساران می‌باشند. همین عامل می‌تواند توجیه کننده مقدار بار عاملی منفی قوی برای این عنصر باشد (جدول ۶).

در جدول ۶ مقدار واریانس عامل دوم (PC2) برابر ۲۰/۳ است. در اینجا بیشترین بار عاملی مشاهده شده مربوط به عنصر کبالت است (جدول ۶). همانطور که پیشتر نیز ذکر شد، غلظت کبالت در کلیه نمونه‌های رسوبات چشمه‌های مورد مطالعه تقریباً یکسان است که به نوعی نشان دهنده عدم تاثیرگذاری محتوای فلزات سنگین آب خروجی چشمه‌های شورابه‌ای بر غلظت این عناصر در رسوبات مورد مطالعه است. به نظر می‌رسد این عامل متأثر از

## نتیجه گیری

چشمه های شورابه ای فراوانی در استان خوزستان گزارش شده است که مظهر عمده این چشمه ها در سازند گچساران واقع شده است. مقصد نهایی خروجی این چشمه ها رودخانه کارون است که تامین کننده اصلی آب شرب در استان خوزستان است. در این مطالعه تلاش شد فراوانی و پراکنش فلزات سنگین در رسوبات اطراف چشمه های شورابه ای استان خوزستان مورد ارزیابی قرار گیرد. مهم ترین نتایج حاصل از این پژوهش به شرح زیر است:

(۱) مطالعات صحرایی نشان می دهد که مظهر این چشمه ها عمدتاً در سطوح زمین لغزشی موجود در سازند گچساران شامل رسوبات ضخیم تا توده ای گچ، با مارن های خاکستری مایل به سبز و قرمز، مرز گسله بین مارن های خاکستری تا سبز و لایه های بالایی سازند گچساران و یا در مرز بخش های بالایی سازند گچساران (شامل تناوب گچ و مارن خاکستری مایل به سبز) با سازند آغاچاری رخنمون دارند.

(۲) بررسی میزان فاکتور آلودگی برای محتوای فلزات سنگین نمونه های مورد مطالعه از رسوبات تعداد ۱۳ چشمه شورابه ای شامل؛ چشمه پیرموسی، چشمه های دوگانه گره بردی، چشمه های سه گانه قلعه مدرسه، بتوند، کوه زر، عقیلی، کوه سالن (هفت تنان)، قاسم آباد، ایسپره و دوبلوطان نشان دهنده تغییر میزان آلودگی از کم تا متوسط است. همچنین بررسی فاکتور غنی شدگی فلزات سنگین حاکی از درجات غنی شدگی کم تا متوسط است.

## منابع

- Abraham, G.M.S., Parker, R.J., 2008. Assessment of heavy metal enrichment factors and the degree of contamination in marine sediments from Tamaki Estuary, Auckland, New Zealand. *Environmental Monitoring and Assessment* 136, 227-38.
- Absalon, D., Slesak, B., 2010. The effects of changes in cadmium and lead air pollution on cancer incidence in children. *Science of the Total Environment* 408, 4420-4428.
- Adibi, H., Mazhari, M., Bidoki, S. K., Mahmoodi, M., 2014. The effect of washing and soaking on decreasing heavy metals (Pb, Cd and As) in the rice distributed in Kermanshah in 2011. *Journal of Kermanshah University of Medical Sciences* 17, 628-636.
- Al-Khashman, O.A., 2007. The investigation of metal concentrations in street dust samples in Aqaba city, Jordan. *Environmental Geochemistry and Health* 29, 197-207.
- Bahroudi, A., Koyi, H.A., 2004. Tectono-sedimentary framework of the Gachsaran Formation in the Zagros foreland basin. *Marine and Petroleum Geology* 21, 1295-1310.
- Brady, J.P., Ayoko, G.A., Martens, W.N., Goonetilleke, A., 2015. Development of a hybrid pollution index for heavy metals in marine and estuarine sediments. *Environmental Monitoring and Assessment* 187, 306.
- Duodu, G.O., Goonetilleke, A., Ayoko, G.A., 2016. Comparison of pollution indices for the assessment of heavy metal in Brisbane River sediment. *Environmental Pollution* 219, 1077-1091.
- Gao, H., Bai, J., Xiao, R., Liu, P., Jiang, W., Wang, J., 2013. Levels, sources and risk assessment of trace elements in wetland soils of a typical shallow freshwater lake, China. *Stochastic Environmental Research and Risk* 27, 275-284.

(۳) بیشترین مقادیر شاخص خطر اکولوژیکی اصلاح شده در چشمه گره بردی ۲ مشاهده گردید که در رده خطر پایین قرار می گیرد.

(۴) بررسی های آماری نشان دهنده تاثیرپذیری پراکنش فلزات سنگین از دو عامل اصلی شامل شورابه های نفتی و ترکیب سنگ شناسی سازند گچساران می باشد.

(۵) بررسی پراکنش فلزات سنگین در نمونه های مورد مطالعه مبین رفتار متغیر این فلزات طی رسوبگذاری است. به نظر می رسد این موضوع در ارتباط با طبیعت فوق اشباع کلرید سدیم این شورابه ها و نیز وجود درجات مختلف پایداری کمپلکس های کلریدی حامل فلزات سنگین طی رسوب گذاری باشد.

## تشکر و قدردانی

بدینوسیله از حمایت مالی معاونت پژوهشی و فناوری دانشگاه شهید چمران اهواز در قالب پژوهانه SCU.EG99.38600 تشکر و قدردانی می گردد. همچنین از حمایت های صورت پذیرفته توسط سازمان زمین شناسی و اکتشافات معدنی کشور، مدیریت زمین شناسی جنوب باختری (مرکز اهواز) صمیمانه تشکر و قدردانی به عمل می آید. نویسنده اول مراتب تشکر و قدردانی را از آقایان علی موحدیان، مجید کاظمی، مجتبی شیرمردی و طارق عبودی به جهت مشارکت در نمونه برداری به عمل می آورد.

- Gonzalez, A., Rodriguez, M., Sanchez, J.C., Espinosa, A.J., La Rosa, F.J., 2000. Assessment of metals in sediments in a tributary of Guadalquivir River (Spain). Heavy metal partitioning and relation between the water and sediment system water. *Air and soil pollution* 121, 11-29.
- Habibi, T., Ruban, D.A., 2017. Outstanding diversity of heritage features in large geological bodies: The Gachsaran Formation in southwest Iran. *Journal of African Earth Sciences* 133, 1-6.
- Hair, J.F., Black, W.C., Babin, B.J., Anderson, R.E., 2009. *Multivariate Data Analysis*. Pearson Publication, 7th Edition, 816pp.
- Hakanson, L., 1980. An ecological risk index for aquatic pollution control a sedimentological approach. *Water Research* 14, 975- 1001.
- Hardi, M., Siregar, Y.I., Anita, S., Ilza, M., 2019. Determination of heavy metals concentration in produced water of oil field exploration in siak regency. *Journal of Physics: Conference Series* 1156, 1-5.
- Hessami, K., Koyi, H.A., Talbot, C.J., 2001. The significance of strike slip faulting in the basement of the Zagros fold-thrust belt. *Journal of Petroleum Geology* 24, 5-28.
- Jain, C.K., Singhal, D.C., Sharma, M.K., 2005. Metal pollution assessment of sediment and water in the river Hindon. India. *Environmental Monitoring Assessment* 105, 193-207.
- James, G.A., Waynd, J.D., 1965. Stratigraphy nomenclature of Iranian oil Consortium Agreement area, *American Association of Petroleum Geologist Bulletin* 49, 2182- 2245.
- Jiries, A., 2003. Vehicular contamination of dust in Amman. *Jordan Environmentalist* 23, 205-210.
- Li, F., Huang, J., Zeng, G., Yuan, X., Li, X., Liang, J., Wang, X., Tang, X., Bai, B., 2013. Spatial risk assessment and sources identification of heavy metals in surface sediments from the Dongting Lake, Middle China. *Journal of Geochemical Exploration* 132, 75-83.
- Lyons, W.B., Spencer, M.J., Hines, M.E., Gaudette, H.E., 1988. The trace metal geochemistry of pore water brines from two hypersaline lakes. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 52, 265-274.
- Lyons, W.B., Welch, S., Long, D.T., Hines, M.E., Gibling, A.M., Carey, A.E., Macumber, P.G., Lent, R.M., Herczeg, A.L., 1992. The trace-metal geochemistry of the Lake Tyrrell system brines (Victoria Australia). *Chemical Geology* 96, 115-132.
- Mirzaei, S.Y., Zarasvandi, A., Ourang, M., 2016. Geochemical effects of Asmari oil reservoirs on the karstic water resources of Masjed-Soleyman. *Advanced Applied Geology* 18, 1-14.
- Motiei, H., 1993. *Stratigraphy of Zagros*. Geological Survey of Iran, 536p.
- Moyers, J.L., Ranweiler, L.E., Hopf, S.B., Korte, N.E., 1977. Evaluation of particulate traces species in southwest desert atmosphere. *Environmental Science & Technology* 11, 789-795.
- Rastmanesh, F., Hasna, Z., Zarasvandi, A., 2019. Enrichment, origin, and health risks of heavy metals in rice farms, case study: Ahwaz and Bavi counties. *Advanced Applied Geology* 9, 75-84.
- Rastmanesh, F., Zarasvandi, A., Moslem, F., 2015. Evaluation of heavy metal pollution in surface sediments of Karun River in Ahvaz city. *Advanced Applied Geology* 17, 11-22.
- Rezaei, 2016. The investigation of metallurgical potential (Na, Mg, K, Li) and heavy metals anomalies in Khuzestan Province brine springs. Internal Report, Geological Survey of Iran.
- Rezaei, M., Zarasvandi, A., Azdari, A., Heidari, M., 2019. Geochemistry of heavy metals in brine springs of Khuzestan province: Tracing of pollution potential of water resources and Persian Gulf. *Journal of Marine Science and Technology* 18, 75-87.
- Rezaei, M., Zarasvandi, A., Azdari, A., Heidari, M., 2020. Geology and hydrochemistry of brine springs in the Zagros Fold and Thrust Belt (ZFTB), Iran: A review on origin, economic potentials, and unrevealed environmental aspects. *Applied Geochemistry*, Under-review.
- Samanta, S., Amrutha, K., Dalai, T.K., Kumar, S., 2017. Heavy metals in the Ganga (Hooghly) river estuary sediment column: evaluation of association, geochemical cycling and anthropogenic enrichment. *Environmental Earth Sciences* 76, 140.
- Sinex, S.A., Wright, D.A., 1988. Distribution of trace metals in the sediments and biota of Chesapeake Bay. *Marine Pollution Bulletin* 19, 425-431.
- Song, B., Guo, G., Lei, M., Wang, Y., 2018. Assessments of contamination and human health risks of heavy metals in the road dust from a mining county in Guangxi, China. *Human and Ecological Risk Assessment*. An International Journal 24, 1606-1622.
- Sun, Y., Zhou, Q., Xie, X., 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, 455-462.

- Yavar Ashayeri, N., Keshavarzi, B., 2019. Geochemical characteristics, partitioning, quantitative source apportionment, and ecological and health risk of heavy metals in sediments and water: A case study in Shadegan Wetland, Iran. *Marine Pollution Bulletin* 149, 110495.
- Yongming, H., Peixuan, D., Junji, C., Posmentier, E.S., 2006. Multivariate analysis of heavy metal contamination in urban dusts of Xi'an, Central China. *The Science of the Total Environment* 355, 176–186.
- Zarei, M., Raeisi, R., Merkel, B.J., Kummer, N.A., 2013. Identifying sources of salinization using hydrochemical and isotopic techniques, Konarsiah, Iran. *Environmental Earth Sciences* 70, 587–604.
- Zhang, H., Jiang, Y., Ding, M., Xie, Z., 2017. Level, source identification, and risk analysis of heavy metal in surface sediments from river-lake ecosystems in the Poyang Lake, China. *Environmental Science and Pollution Research* 24, 21902–21916.
- Zhang, W., 2009. Heavy metal contamination in surface sediments of Yangtze River intertidal zone: An assessment from different indexes. *Environmental Pollution* 1, 1-11.

