



فصلنامه علوم محیطی، دوره بیستم، شماره ۱، بهار ۱۴۰۱

۴۱-۵۶

مقاله پژوهشی

زیست دسترس پذیری فلزهای سنگین در خاک منطقه دوست بگلو (مشگین شهر) و تعیین گونه های مسمومیت زا به روش استخراج ترتیبی و نرم افزار Visual Minteq

کمال سیاه چشم^{۱*}، مهناز محمدی^۱ و سعید محمد سرورالدین^۲

^۱ گروه علوم زمین، دانشکده علوم طبیعی، دانشگاه تبریز، تبریز، ایران

^۲ گروه شیمی تجزیه، دانشکده شیمی، دانشگاه تبریز، تبریز، ایران

تاریخ دریافت: ۱۴۰۰/۰۴/۱۶ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۰/۰۸/۲۲

سیاه چشم، ک. م. محمدی و س. م. سرورالدین. ۱۴۰۱. زیست دسترس پذیری فلزهای سنگین در خاک منطقه دوست بگلو (مشگین - شهر) و تعیین گونه های مسمومیت زا به روش استخراج ترتیبی و نرم افزار Visual Minteq. فصلنامه علوم محیطی. ۲۰(۱): ۴۱-۵۶.

سابقه و هدف: اکسیداسیون زون های کانی سازی شده سولفیددار طی فرایند هوازدگی در اثر واکنش های بیولوژیکی و شیمیایی تشدید شده و زهاب اسیدی^۱ حاصل سبب آزادسازی و تحرک عنصرهای فلزی سمی و سنگین از سنگ مادر و تمرکز آنها در محیط خاک یا آب می شود. در این پژوهش، نمونه های خاک برداشته شده از اطراف روستای دوست بگلو (شمال غرب مشگین شهر) که یک منطقه کانه زایی و دگرسانی است، مورد بررسی قرار گرفت و گونه های شیمیایی، میزان مسمومیت زایی و منشأ عنصرهای سنگین As, Cu, Cd, Cr, Pb, Sb, Ni و Zn تعیین گردید.

مواد و روش ها: در این پژوهش، غلظت کل و زیست دسترس پذیری عنصرهای سنگین As, Cu, Cd, Cr, Pb, Sb, Ni و Zn در ۵ نمونه خاک سطحی توسط گونه بندی به روش استخراج ترتیبی (تسیر) در پنج فاز (تبادل پذیر، متصل به کربنات، متصل به اکسیدهای آهن و منگنز، متصل به مواد آلی و فاز باقیمانده) و نرم افزار ترمودینامیکی Visual Minteq مورد ارزیابی واقع شد.

نتایج و بحث: نتایج حاصل از روش استخراج ترتیبی معلوم می کند که بیشترین غلظت از مجموع غلظت کل هر ۸ عنصر سنگین مورد مطالعه در فاز باقی مانده (تثبیت شده در ساختار کانی ها) قرار دارد. این مسئله نشان دهنده منشأ زمین زاد این عنصرها بوده و می تواند حاصل فرسایش و هوازدگی سنگ های منطقه در نظر گرفته شود. عنصر Sb در قیاس با دیگر عنصرها مورد بررسی غلظت بیشتری در فازهای بالقوه دسترس پذیر (تبادل پذیر، متصل به کربنات، متصل به اکسیدهای آهن و منگنز و متصل به مواد آلی) داشته و احتمال مسمومیت زایی این عنصر بیشتر است. خروجی نرم افزار نشان داد که در نمونه های بیان شده گونه های غالب سرب به صورت $Pb(SO_4)_2^{-2}$.

* Corresponding Author: Email Address. kl_siahcheshm@tabrizu.ac.ir

Pb^{2+} و $PbSO_4(aq)$ ، مس به صورت Cu^{2+} و $CuSO_4(aq)$ نیکل به صورت Ni^{2+} ، $NiSO_4(aq)$ ، آنتیموان به صورت $Sb(OH)_3$ ، $Sb(OH)_6^{1-}$ و $Sb(OH)_2^{2+}$ ، به صورت روی Zn^{2+} و $ZnSO_4(aq)$ ، $Zn(SO_4)_2^{2-}$ ، آرسنیک به صورت H_3AsO_3 و $H_2AsO_4^-$ کادمیوم به صورت Cd^{2+} و $Cd(SO_4)_2^{2-}$ و گونه‌های غالب کروم به صورت $CrSO_4^+$ ، $CrOHSO_4(aq)$ و $HCrO_4^-$ حضور داشتند. عموماً گونه‌های آبگین آزاد عنصرهای بیان شده قابلیت تحرک بیشتری نسبت به گونه‌های دیگر دارند، در عوض غلظت این گونه‌ها در مقایسه بسیار اندک است و بیشتر این عنصرها، بیشتر در قالب کمپلکس‌هایی با تحرک پذیری کم حضور دارند.

نتیجه گیری: براساس نتایج استخراج ترتیبی؛ هر ۸ عنصر مورد مطالعه، پتانسیل ریسک اکولوژیکی بالا و رخداد آلودگی قابل توجه در رسوب آبراهه و افق‌های سطحی خاک زراعی منطقه دوست بگلو را نشان می‌دهد. تحلیل یافته‌های نرم افزار Visual Minteq گویای آن است که فعال‌ترین گونه‌های این عنصرها و غلظت مربوطه بین تمام انواع گونه‌های محتمل به ترتیب شامل: Cd^{2+} (۱/۴۹٪)، $CrOHSO_4(aq)$ (۲۵/۲۰٪)، Cu^{2+} (۱۰/۳۸٪)، Pb^{2+} (۱/۳۷٪)، $ZnSO_4(aq)$ (۱۸/۸۳٪) می‌باشد. از آنجاییکه گونه‌های متحرک‌تر، غلظت پایینی داشته و از طرفی بنابر نتایج استخراج ترتیبی بیشترین مقدار عنصرهای مورد مطالعه در فاز باقیمانده حضور دارند، بنابراین میزان زیست دسترس پذیری و مسمومیت زایی این عنصرها ناچیز برآورد می‌شود. در حالت کلی می‌توان نتیجه گیری کرد که تنها درصد اندکی از عنصرها در فازهای زیست دسترس پذیر حضور دارند و نگرانی درباره احتمال تحرک عنصرها با تغییر شرایط محیطی و دسترس پذیری برای گیاهان را از بین می‌برد.

واژه‌های کلیدی: استخراج ترتیبی، زیست دسترس پذیری، فلزهای سنگین، Visual Minteq، دوست بگلو.

مقدمه

دسترس پذیری آن‌ها در خاک، از روش‌های مختلف استخراج ترتیبی فلزهای سنگین استفاده می‌شود. فلزهای سنگین در شکل‌های ژئوشیمیایی یا فازهای مختلف در خاک وجود دارند که شامل فازهای محلول در آب یا تبادل پذیر، متصل به کربنات، متصل به اکسید/هیدروکسیدهای آهن، آلومینیوم و منگنز، متصل به مواد آلی و فاز باقی‌مانده می‌باشد (Lwegbue *et al.*, 2017). تحرک فلزها و انتشار آن‌ها در محیط زیست بوسیله شکل‌های پیوند آن‌ها تعیین می‌شود. گیاهان و موجودات زنده تنها قادر به استفاده از شکل‌های زیست دسترس پذیر فلزهای سنگین می‌باشند. دسترس پذیری شکل‌های باقی‌مانده برای گیاهان و حیوانات کمتر شناخته شده است. با این حال، در برخی شرایط (pH پایین، نوسانات در پتانسیل اکسیداسیون و احیاء)، فلزهای موجود در فازهای کربنات و اکسید می‌توانند همانند فرم‌های تبادل-پذیر وارد فاز محلول شوند. فلزهای همراه با مواد آلی نیز در شرایطی که اکسیداسیون آن‌ها افزایش یابد، می‌توانند در دسترس گیاهان قرار گیرند (Mizerna, 2018). رایج‌ترین راه ورود فلزهای سنگین به بدن بلعیدن، استنشاق و

آلودگی خاک به وسیله فلزهای سنگین با آلودگی آب یا هوا متفاوت است، چرا که فلزهای سنگین در داخل خاک به مدت طولانی تری نسبت به سایر بخش‌های بیوسفر باقی می‌مانند و در خاک دوام و بقای بیشتری دارند. مشکل اصلی مربوط به فلزهای سنگین، آن است که این آلاینده‌های غیرآلی برخلاف آلاینده‌های آلی تجزیه نمی‌شوند. این واقعیت فلزهای سنگین را به یکی از خطرناک‌ترین آلاینده‌های محیط زیستی تبدیل نموده است (Kabata-Pendias and Mukherjee, 2007). رفتار، زیست دسترس پذیری، تحرک و مسمومیت‌زایی فلزهای سنگین در خاک تنها به غلظت کل بستگی ندارد بلکه تحت تأثیر عامل‌های مهم دیگر مانند گونه‌بندی شیمیایی خاص، حالت اتصال آن‌ها، خواص فلز و خواص خاک و محیط نظیر pH، نوع و ظرفیت مواد آلی، شرایط ردوکس و ظرفیت تبادل کاتیونی می‌باشد (Lwegbue *et al.*, 2017). بنابراین، زیست دسترس پذیری، سمیت و توزیع فلزهای جزئی، زمانی بهتر توصیف می‌شود که شکل شیمیایی فلزها در خاک و رسوب شناخته شده باشد (Solomon *et al.*, 2016) برای ارزیابی رفتار فلزهای سنگین و میزان

استفاده از روش استخراج ترتیبی؛ ب) تعیین گونه بندی شیمیایی، سمیت، زیست دسترس پذیری و منشاء فلزها در رسوبات سطحی و خاک توسط سنج‌های ارزیابی خطر محیط زیستی عنوان نمود.

مواد و روش‌ها

در این پژوهش، ۵ نمونه خاک از منطقه برداشته شده و پس از خشک شدن در دمای محیط، ابتدا بافت خاک به روش الک کردن با استفاده از یک سری الک از ۲ میلی متر (#۱۰) تا ۶۲ میکرومتر (#۲۳۰) و هیدرومتری تعیین گردید. مقادیر pH و EC خاک با استفاده از عصاره اشباع با نسبت ۱ به ۲/۵ خاک به آب، به ترتیب توسط pH متر Metrohm مدل ۸۲۷ و EC متر مدل S230 در آزمایشگاه آبشناسی گروه علوم زمین دانشگاه تبریز اندازه گیری شد. درصد اکسیدهای آهن، آلومینیم و منگنز، مواد آلی، کربنات کلسیم و غلظت کل عناصر نیز تعیین گردید. به منظور اندازه گیری غلظت کل فلزها در خاک، ۱/۲ گرم نمونه خاک خشک و پودر شده با استفاده از هیدروکلریک غلیظ و اسید نیتریک به نسبت ۳:۱ در ۱۰۰ میلی لیتر فلاسک مخروطی روی یک صفحه گرم در دمای ۱۰۰ درجه سانتیگراد به مدت دو ساعت هضم شد و سپس با روش طیف سنجی نشر نوری پلاسما مزدوج القایی (ICP-OES) در آزمایشگاه زرآما مورد اندازه گیری قرار گرفت. جهت تعیین گونه‌سازی عنصرها، روش‌های استخراجی مختلفی وجود دارد که یکی از بهترین روش‌ها، روش استخراج ترتیبی (Tessier et al., 1979) می‌باشد که در این پژوهش از روش تسیر استفاده شد. این روش شامل ۵ مرحله است که طی آن فلزها در ۵ فاز تبادل پذیر، متصل به کربنات‌ها، متصل به اکسیدهای آهن و منگنز، متصل به مواد آلی و متصل به فاز باقی‌مانده استخراج می‌شوند. بدین منظور تعداد ۳ نمونه از خاک منطقه مطالعاتی برای انجام این آزمایش انتخاب گردید. مرحله-های استخراج ترتیبی به شرح زیر می‌باشد:

تماس‌های پوستی است. اسهال، تهوع، بیماری‌های ریوی، کم‌خونی، اختلالات کلیوی، مشکلات معده، بیماری‌های پوستی، عصبی و سرطان برخی از مشکل‌هایی است که در اثر انباشت فلزهای سنگین در بدن به وجود می‌آید (Savic-Gajic et al., 2016).

محدوده مطالعاتی در استان اردبیل و ۲۷ کیلومتری شمال شهرستان مشگین‌شهر بین طول‌های جغرافیایی $38^{\circ} 32'$ تا $38^{\circ} 33'$ شمالی و عرض جغرافیایی $31^{\circ} 47'$ تا $33^{\circ} 47'$ شرقی، در یک ناحیه کوهستانی در شمال روستای دوست‌بگلو و شرق روستای قشلاق زاخور قرار گرفته است. این جامعه روستایی بیشتر از طریق کشت سبزیجات، مزرعه‌های گندم و محصولات باغی امرار معاش می‌کنند. ایستگاه‌های نمونه برداری به‌طور عمده از مزرعه‌هایی انتخاب شدند که تحت تأثیر آبیاری مداوم توسط رواناب آلوده نشأت گرفته از تپه‌های اطراف بودند. زمین‌های زراعی مشرف به این روستاها توسط تپه‌هایی با آثار دگرسانی شدید گرمایی احاطه شده است. اکسیداسیون مداوم منطقه‌های معدنی سولفیدزایی شده طی هوازدگی و زهکشی اسیدی سنگ‌ها (ARD)، منجر به آزادسازی و تحرک فلزهای سمی و سنگین از سنگ-های منشاء و تمرکز بعدی آن‌ها در خاک‌های سطحی این منطقه شده است. بنابر آمارهای مستند مراکز بهداشتی، بیماری‌های دستگاه گوارش و بویژه سرطان ریه، کبد و پوست از مهمترین دلایل‌های مرگ و میر در ساکنان منطقه دوست‌بگلو است (Mohammadi et al., 2020). اهمیت آگاهی از میزان غنی شدگی فلزهای سنگین در منابع خاک و پتانسیل بالای منطقه دوست‌بگلو برای تولید محصول‌های کشاورزی و ارتباط مستقیم آن‌ها با سلامت انسان، ضرورت انجام این مطالعه برای ارزیابی آلودگی فلزهای سنگین و شناسایی منابع احتمالی آن‌ها را آشکار می‌کند. هدف‌های اصلی این تحقیق را می‌توان به صورت الف) کمی سازی توزیع شیمیایی ۸ فلز سنگین Cr, Cu, Ni, Pb, Zn, As, Sb، متصل به اجزاء مختلف خاک با

(الف) فاز تبادل پذیر

جهت انجام آزمایش، یک گرم خاک عبوری از الک ۱۲۰ مش پودر شده در هاون آگات به فالكون ۵۰ میلی لیتری منتقل شد. در مرحله اول، مقدار ۸ میلی لیتر محلول ۱ مولار $MgCl_2$ با $pH=7$ به خاک اضافه شده و برای یک ساعت سوسپانسیون حاصل در دمای اتاق تحت لرزش مداوم قرار گرفت. سپس این محلول برای مدت نیم ساعت با دور ۱۵۰۰ سانتریفیوژ شده، فاز مایع از فاز جامد جدا شده و با کاغذ صافی واتمن ۴۵ صاف شده و در ظرف ۱۰ میلی لیتری ریخته شد.

(ب) فاز متصل به کربنات

به رسوبات باقی از مرحله قبل ۸ میلی لیتر سدیم استات ۱ مولار (NaOAc) اضافه کرده و با استفاده از استیک اسید pH محلول روی ۵ تنظیم شد. سوسپانسیون حاصل به مدت ۵ ساعت در ۲۵ درجه تحت لرزش مداوم قرار گرفت. سپس برای مدت نیم ساعت با دور ۱۵۰۰ سانتریفیوژ شده و محلول رویی با کاغذ صافی، صاف شد.

(ج) فاز متصل به اکسیدهای آهن و منگنز

به رسوبات باقی مانده از مرحله دوم، ۲۰ میلی لیتر محلول ۰/۰۴ مولار NH_2OH , HCl در ۲۵% HOAc که pH آن بوسیله استیک اسید روی ۲ تنظیم شده بود، اضافه شد. این محلول در دمای ۹۶ درجه سانتی گراد به مدت ۶ ساعت تحت لرزش مداوم قرار گرفت و سپس برای مدت نیم ساعت با دور ۱۵۰۰ سانتریفیوژ شد. محلول حاصل از کاغذ صافی عبور داده شد.

(د) فاز متصل به مواد آلی

به رسوبات باقی مانده از مرحله قبل، ۳ میلی لیتر محلول ۰/۰۲ مولار HNO_3 و ۵ میلی لیتر ۳۰% H_2O_2 که pH آن با HNO_3 روی ۲ تنظیم شده بود، اضافه شد. این محلول در دمای ۸۵ درجه برای مدت ۲ ساعت به لرزش درآمد. سپس مقدار ۳ میلی لیتر ۳۰% H_2O_2 دوباره به نمونه اضافه شد و نمونه ها در دمای ۸۵ درجه برای مدت ۳ ساعت به لرزش درآمد. پس از سرد شدن به نمونه ۵

میلی لیتر محلول ۳/۲ مولار NH_3OAc در ۲۰% HNO_3 اضافه شد و نمونه تا حد ۲۰ میلی لیتر رقیق شده و دوباره برای ۳۰ دقیقه در دمای ۲۵ درجه تحت لرزش مداوم قرار گرفت و سپس نمونه ها با دور ۱۵۰۰ برای نیم ساعت سانتریفیوژ شده و محلول حاصل از کاغذ صافی عبور داده شد.

(ر) فاز باقی مانده

به رسوب باقی مانده از مرحله چهارم، ۱۰ میلی لیتر اسید فلئوریک (HF) و ۲ میلی لیتر اسید پرکلریک ($HClO_4$) افزوده و تا حدی که مخلوط کمابیش خشک شود، حرارت داده شد. دوباره به نمونه ۱۰ میلی لیتر (HF) و ۱ میلی لیتر ($HClO_4$) اضافه کرده و تا حدی که خشک شود، حرارت داده شد. در انتها ۱ میلی لیتر ($HClO_4$) به نمونه افزوده و تا ظاهر شدن پودر سفید حرارت داده شد. سپس نمونه باقی مانده در ۲ میلی لیتر اسید کلریدریک ۱۲ نرمال (HCl , 12N) هضم شده و با آب مقطر تا ۲۵ میلی لیتر رقیق شده و از کاغذ صافی عبور داده شد. در این آزمایش بعد از هر مرحله استخراج، ۲۰ میلی لیتر آب دیونیزه به نمونه اضافه شد، نمونه به مدت ۱۵ دقیقه مخلوط شد و ۲۰ دقیقه سانتریفیوژ شد و در انتها محلول رویی بدون خارج شدن رسوبات دور ریخته شد. فلزهای سنگین محلول های استخراج شده از هر ۵ مرحله توسط آنالیز ICP-OES در مرکز تحقیقات فرآوری مواد معدنی ایران تجزیه شدند. کلیه مرحله های آماده سازی نمونه و ترکیب با واکنشگرها در آزمایشگاه شیمی تجزیه، دانشکده شیمی دانشگاه تبریز انجام گرفت.

نتایج و بحث**ویژگی های فیزیکوشیمیایی خاک**

در جدول ۱، مقادیر pH , EC و اطلاعات مربوطه به دانه بندی و بافت خاک ارائه شده است. در جدول ۲ نیز ترکیب شیمیایی سه نمونه منتخب خاک از نظر درصد مواد آلی (OM)، درصد کربنات کلسیم و درصد اکسیدهای

۳۱، ۱۲۶-۶۳/۳، آنتیموان ۱۰/۱-۱/۳۸، نیکل ۴۰/۹-۵/۱ و آرسنیک ۶۲/۲-۱۲/۲ میلی گرم در کیلوگرم است. نتایج حاصل نشان می‌دهد که مقادیر متوسط Pb, Cu, Fe, Zn, As و Sb در نمونه‌های خاک، بسیار بالاتر از مقادیر متوسط پوسته بالایی قاره جهانی (UCC) (Jochum et al., 1993) می‌باشد.

آهن، آلومینیم و منگنز آورده شده است. همانطور که ملاحظه می‌شود، pH دو نمونه در محدوده خنثی و بقیه نمونه‌ها اسیدی می‌باشند. بافت غالب نمونه‌ها به صورت رس لومی و لوم می‌باشد. دامنه تغییرات غلظت فلزهای سنگین در نمونه‌های خاک برای سرب ۱۴۰-۵۹/۱، مس ۲۵۲-۳۵/۲، کروم ۷۵/۱-

جدول ۱- مقادیر pH، EC و بافت نمونه‌های خاک

Table 1. The pH, EC and texture values of soil samples

نمونه ها Samples	pH	EC (µs/cm)	رس (%) Clay (%)	سیلت (%) Silt (%)	سیلت (%) Sand (%)	بافت Texture
La-S3	7.72	220	30.84	35	36.66	لوم رسی Clay Loam
La-S7	7.07	11	21.664	50	28.336	لوم Loam
La-S9	2.39	439000	27.5	32.5	40	لوم رسی Clay Loam
La-Se6	3.24	668	11.328	45	41.627	لوم Loam
La-Se10	3.16	1074	11.66	50	33.34	لوم Loam
Mean	4.71	88215	36.0016	42	21.59	

جدول ۲- درصد مواد آلی و کربنات کلسیم نمونه‌ها

Table 2. The percent of organic matter and calcium carbonate of samples

نمونه ها Samples	مواد آلی %OM	کربنات کلسیم %CaCO3	اکسید آلومینیم Al ₂ O ₃ (mg/kg)	اکسید آهن Fe ₂ O ₃ (mg/kg)	اکسید منگنز MnO (mg/kg)
La-S3	2.155	19.5	3.95	2.21	0.29
La-S9	1.206	17.5	6.02	3.70	0.06
La-Se6	0.982	10.5	5.29	1.43	0.06
Mean میانگین	1.44	15.8	5.09	2.45	0.14

قرارگیری در ساختار بلورین کانی‌ها قابلیت تحرک و زیست دسترس پذیری نداشته و نمی‌تواند موجب آلودگی محیط زیست شود.

باقی مانده < متصل به اکسیدهای آهن و منگنز

کروم: بنابر نتایج به دست آمده، بیشترین درصد فلز کروم (۸۸/۴۰) در فاز باقی مانده مشاهده شده است. وجود غلظت اندک کروم در فازهای بالقوه دسترس پذیر (فازهای F1, F2, F3, F4) را می‌توان به جذب سطحی آن توسط فازهای مختلف خاک مانند کانی‌های رسی، اکسی هیدروکسیدهای آهن و منگنز و مواد آلی نسبت داد.

نتایج گونه‌سازی عنصرهای سنگین مورد مطالعه

کادمیوم: براساس نتایج حاصل از استخراج ترتیبی بیش از ۹۴ درصد از غلظت کل کادمیوم در فاز باقی مانده حضور دارد و تنها ۵ درصد از غلظت کل این عنصر در فاز متصل به اکسیدهای آهن و منگنز حضور داشته و در فازهای ۲،۱ و ۴ غلظت کادمیوم بسیار اندک و پایین تر از حد آشکارسازی دستگاه بوده است. حضور کادمیوم در فاز F3 را می‌توان به جذب سطحی آن توسط اکسی هیدروکسیدهای آهن و منگنز نسبت داد. با توجه به نتایج موجود این عنصر، منشأ زمین‌زاد داشته و به دلیل

حضور دارد، در نتیجه نیکل دارای کمترین اثر محیط زیستی بوده و خطرهای ناشی از آن بیش از هر چیز به تغییر در شرایط شیمیایی محیط بستگی دارد. بنابراین حضور این عنصر در فازهای مختلف بدین ترتیب می‌باشد:

باقی مانده < متصل به مواد آلی > اکسیدهای آهن و منگنز < متصل به کربنات > تبادل پذیر

سرب: بخش اعظم سرب در فاز باقی مانده حضور دارد که دلالت بر منشأ زمین‌زاد و طبیعی سرب در نمونه‌های مورد مطالعه دارد. فاز باقی مانده در حقیقت بخشی از فلز را در بر می‌گیرد که در ساختمان بلوری کانیایی حضور دارد و به سختی از رسوبات جدا می‌شوند. به عبارتی دیگر سرب در شبکه کانی‌های فرعی تشکیل دهنده ذرات رسوبی قرار گرفته است. بنابراین فلزهایی که با این فاز همراه هستند، خطری برای محیط زیست نخواهند داشت (Kersten and Forstner, 1995). حضور این عنصر در فازهای مختلف بدین ترتیب می‌باشد:

باقی مانده < اکسیدهای آهن و منگنز > متصل به مواد آلی < متصل به کربنات > تبادل پذیر

آنتیموان: ۱۳/۰۸ درصد از غلظت کل آنتیموان در فاز متصل به کربنات حضور دارد که احتمالاً به وجود درصد به نسبت بالای کربنات کلسیم در نمونه‌های مورد مطالعه مربوط می‌شود. حضور این عنصر در فازهای متصل به مواد آلی و متصل به اکسیدهای آهن و منگنز به جذب سطحی آنتیموان به مواد آلی و اکسیدهای آهن و منگنز نمونه‌ها مرتبط است. ۷/۲۳ درصد از غلظت کل آنتیموان در فاز تبادل پذیر حضور دارد که احتمالاً به جذب سطحی این عنصر به کانی‌های رسی مرتبط است. حضور آنتیموان در فاز تبادل پذیر و متصل به کربنات نشان می‌دهد که این فلز با تغییر شرایط محیط به راحتی متحرک شده و زیست‌دسترس پذیری آن بالا می‌رود. همچنین درصد بالای آنتیموان در فاز باقی مانده بر منشأ زمین‌زاد و طبیعی آن دلالت دارد، بنابراین قابلیت زیست‌دسترس پذیری این عنصر به دلیل حضور آن در فاز باقی مانده محدود می‌باشد.

عنصر کروم در نمونه‌های مورد مطالعه زیست‌دسترس - پذیری بسیار پایینی داشته و غلظت آن به ترکیب کانی - شناسی منطقه مورد مطالعه بستگی دارد. بنابراین اتصال به ساختار بلورین ذرات کانی را می‌توان به عنوان مکانیسم انتقال اصلی برای این عنصر در نظر گرفت. لازم به بیان است که رهایی کروم تحت شرایط محیط زیستی بیان شده غیرممکن است و بنابراین آلودگی خاصی ایجاد نمی - کند. حضور این عنصر در فازهای مختلف بدین ترتیب می‌باشد:

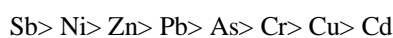
باقی مانده < اکسیدهای آهن و منگنز > متصل به مواد آلی < متصل به کربنات > تبادل پذیر

مس: قرارگیری منطقه مورد مطالعه در زون کانه‌زایی قره‌داغ - طارم، سبب بالا بودن غلظت مس در فاز باقی - مانده شده است (میانگین ۹۱/۲۲ درصد). فلزهای موجود در این فاز، کمترین زیست‌دسترس پذیری را دارند (Panichayapichet *et al.*, 2008). براساس نتایج موجود این عنصر منشأ زمین‌زاد داشته و حاصل فرسایش و هوازدگی سنگ‌های منطقه می‌باشد. بنابراین این عنصر توانایی آلودگی محیط زیست را در نمونه‌های مورد مطالعه ندارد. بنابراین حضور این عنصر در فازهای مختلف بدین ترتیب می‌باشد:

باقی مانده < اکسیدهای آهن و منگنز > متصل به مواد آلی < متصل به کربنات > تبادل پذیر

نیکل: نیکل از لحاظ ژئوشیمیایی دارای ماهیت سیدروفیل است اما آفنیته بالایی نسبت به فازهای سیلیکاتی (لیتوفیلی) و سولفیدی (کالکوفیلی) نیز نشان می‌دهد و به این دلیل در سنگ‌ها و مواد حاصل از سنگ‌ها (خاک‌ها یا رسوبات) تمایل زیادی دارد که در داخل شبکه بلوری کانی‌ها و یا همراه با اکسیدهای آهن و منگنز حضور داشته باشد (Kabata-Pendias and Pendias, 2001). در نمونه‌های مورد مطالعه فاز باقی مانده در مرتبه اول اهمیت برای گونه‌سازی نیکل قرار دارد. در نمونه‌های مورد مطالعه در این پژوهش، حدود ۷۰٪ غلظت نیکل در فاز باقی مانده

باقی مانده < متصل به کربنات < مواد آلی < متصل به کربنات < متصل به اکسیدهای آهن و منگنز < تبادل پذیر
 برای تعیین شدت آلودگی (با استفاده از داده‌های گونه-سازی عنصرها) و همچنین ارزیابی ریسک احتمالی حاصل از حضور گونه‌های زیست‌دسترس پذیر در نمونه‌های رسوب از سنجه ریسک ارزیابی خطر (RAC) استفاده می‌شود. (Singh et al., 2005). این کد با به کارگیری مقیاسی برای مجموع درصد فلزها در فاز اول و دوم استخراج ترتیبی (فاز محلول در اسید - آب)، دسترس-پذیری فلزها در محلول را ارزیابی می‌کند. بر مبنای این مقیاس، اگر درصد فلز در این فاز کمتر از ۱ باشد، بدون ریسک، مقادیر بین ۱۰-۱ درصد ریسک پایین، مقادیر بین ۳۰-۱۱ ریسک متوسط، مقادیر بین ۵۰-۳۱ ریسک بالا و مقادیر بالاتر از ۵۰ نمایانگر ریسک بسیار بالا هستند. بر این اساس میانگین درصد ریسک ارزیابی خطر برای عنصرهای مورد مطالعه به صورت زیر می‌باشد:



بنابراین بر مبنای نتایج به دست آمده، ریسک احتمالی عنصرهای مورد مطالعه (از نظر رها شدن از سطح رسوب و وارد شدن در زنجیره غذایی) به صورت زیر طبقه‌بندی می‌شود:

عنصر Sb دارای ریسک متوسط، عنصرهای Ni, As, Pb, Cr, Zn و Cu دارای ریسک پایین و عنصر Cd بدون ریسک می‌باشد.

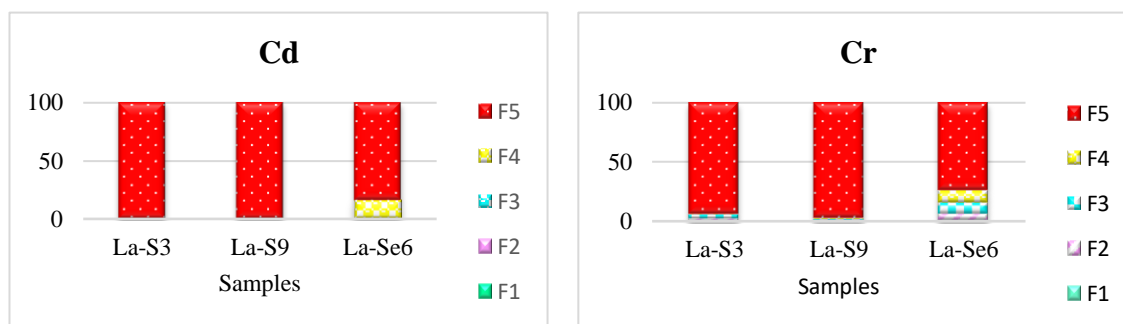
با این حال آنتیموان در قیاس با سایر عنصرها مورد مطالعه احتمال آلودگی و زیست‌دسترس پذیری بیشتری دارد. بنابراین حضور این عنصر در فازهای مختلف بدین ترتیب می‌باشد:

باقی مانده < متصل به کربنات < مواد آلی < اکسیدهای آهن و منگنز < تبادل پذیر

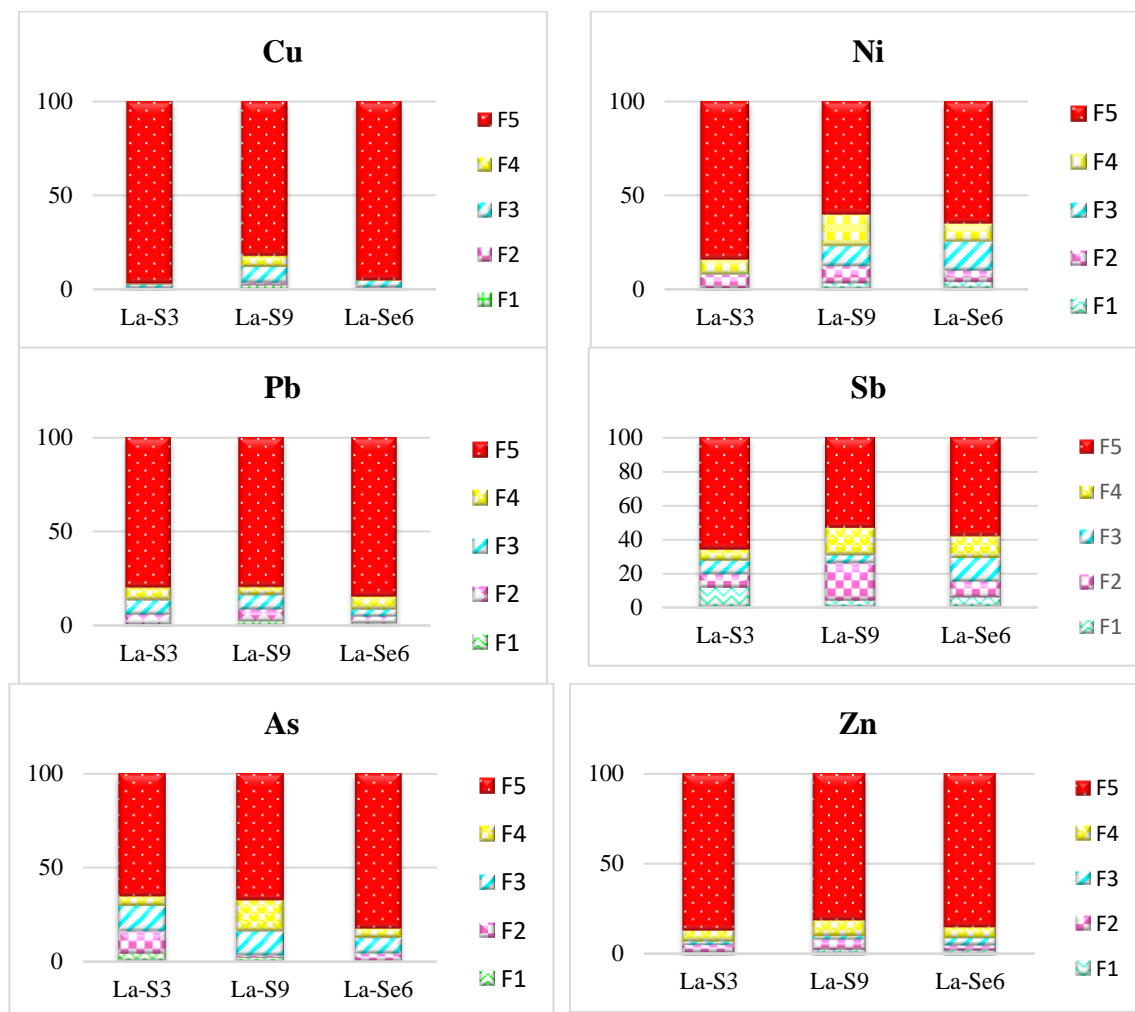
آرسنیک: با توجه به قرارگیری منطقه مورد مطالعه در زون کانه‌زایی قره‌داغ - طارم می‌توان انتظار داشت که عنصر آرسنیک در فاز باقی مانده، غنی‌شدگی نشان دهد. نتایج حاصل از استخراج ترتیبی نیز گویای این مطلب است به طوری که به طور میانگین ۷۱/۶۴٪ غلظت کل آرسنیک در این فاز حضور دارد. بنابراین آلودگی این عنصر در نمونه‌های مورد مطالعه کاملاً منشأ زمین‌زاد یا طبیعی دارد. حضور این عنصر در فازهای مختلف بدین ترتیب می‌باشد:

باقی مانده < اکسیدهای آهن و منگنز < متصل به مواد آلی < متصل به کربنات < تبادل پذیر

روی: با توجه به شکل توزیع درصدهای فلز روی در فازهای مختلف مشاهده می‌شود که بخش اعظم این عنصر در نمونه‌های مورد مطالعه، با فاز باقی مانده همراه است. این امر نشان‌دهنده آن است که فلز روی نیز در نمونه‌های مورد مطالعه منطقه لاهرود زیست دسترس-پذیری کمی داشته و به طور عمده در ساختار کانی‌های تشکیل دهنده خاک و رسوب قرار دارد. این مسئله به منشأ زمین‌زاد یا طبیعی این فلز در منطقه دلالت دارد.



شکل ۱- نتایج گونه‌سازی عنصرهای سنگین نمونه‌های خاک
 Fig. 1- Results of heavy element characterization of soil samples



ادامه شکل ۲- نتایج گونه‌سازی عنصرهای سنگین نمونه‌های خاک
 Fig. 1 Cont.- Results of heavy element characterization of soil samples

جدول ۳- نتایج استخراج ترتیبی به روش تسیر (Tessier *et al.*, 1979)
 Table 3. Results of sequential extraction by Tessier method (Tessier *et al.*, 1979)

فاز	فاز اول			فاز دوم			فاز سوم			فاز چهارم			فاز پنجم		
Fraction	F1			F2			F3			F4			F5		
عنصر	S3	S9	Se6	S3	S9	Se6	S3	S9	Se6	S3	S9	Se6	S3	S9	Se6
Cu	0.12	0.76	0.45	2.25	0.51	0.51	4.15	3.11	4.24	1.47	2.16	0.5	225	30	108
Pb	0.1	1.3	1.26	3.18	4.6	4.8	4.08	5.28	4.56	3.87	3.17	8.9	45	56	108
Zn	0.6	1.23	1.47	4.9	3.37	2.27	2.18	1.24	3.8	7.24	5.28	5.39	99	48	73.8
Ni	0.3	0.2	0.23	2.8	0.5	0.35	0.11	0.63	0.9	3.28	1.02	0.56	34	3.58	3.8
Sb	0.18	0.3	0.56	0.12	1.59	0.93	0.12	0.33	1.3	0.1	1.2	1.22	1.01	3.9	5.6
Cr	0.2	0.34	0.33	1.7	1.47	0.13	2.3	2.6	0.24	0.11	3	0.13	68	21	29.4
Cd	0	0	0	0	0	0	0	0.05	0	0	0	0	0.32	0.27	0.48
As	1	0.29	0.13	2.67	0.14	2.5	3.12	1.63	4.71	1.2	2.1	3.15	15	8.6	49

تحرك پذیری کمتر را تأیید می‌کند. اما با توجه به اینکه منطقه مورد مطالعه منطقه کانی‌سازی و دگرسانی است و غلظت کل عنصرهای سنگین در منطقه از سطح استاندارد بسیار بالاتر است، بنابراین با وجود حضور بخش عمده عنصرهای سنگین در ساختار کانیایی و نبود امکان آزاد سازی این عناصر، در حالت کلی سهم عناصر بالقوه دسترس‌پذیر (فازهای تبادلی‌پذیر، متصل به کربنات، متصل به اکسیدهای آهن و منگنز و متصل به مواد آلی) بالا بوده و برای محیط زیست و ساکنان منطقه خطرناک است. با توجه به اینکه غلظت کل به تنهایی قادر به تعیین میزان دقیق زیست‌دسترس‌پذیری، تحرك و مسمومیت-زایی عنصرها نمی‌باشد، بنابراین تعیین شکل فیزیکی شیمیایی عناصر دارای اهمیت است.

تحقیق‌ها نشان می‌دهد که فلزهای ناپایدار^۴ (یعنی شکل-های آزاد یا دارای کمپلکس‌های با پیوند ضعیف) گونه-هایی هستند که بیشترین زیست‌دسترس‌پذیری را دارند (Vega et al., 1995). در بین گونه‌های کادمیوم، $Cd(SO_4)_2^{2-}$ بیشترین غلظت ۸۵/۳۵٪ و کمترین فعالیت را دارد. مقدار ۱/۴۹٪ نیز به شکل گونه آبدار آزاد Cd_{+2} حضور دارد که بیشتری میزان فعالیت را در بین گونه‌های تشکیل شده نشان می‌دهد. بنابر قانون اسید و باز پیروسون (HSAB)^۵، کادمیوم دارای ماهیت اسید نرم و کربنات دارای ماهیت باز سخت است، در نتیجه تمایل کادمیوم به گونه‌های کربناتی و احتمال تشکیل کمپلکس‌های کربناتی آن پایین است (Forghani et al., 2009). این گونه‌ها با نتایج حاصل از استخراج ترتیبی که بیشترین غلظت کادمیوم را در فاز باقی‌مانده نشان داده بود، به‌طور کامل مطابقت دارد. بنابراین پیش‌بینی می‌شود این عنصر در نمونه‌های مورد مطالعه خطر محسوسی برای محیط زیست نداشته باشد. در بین گونه‌های کروم ۳ ظرفیتی، $CrSO_4^{+}$ بیشترین غلظت ۶۳/۵۸٪ و کمترین فعالیت را دارد. $CrOHSO_4(aq)$ با غلظت ۲۵/۲۰٪ بیشترین فعالیت را دارد. اغلب شکل‌های متحرک کروم در خاک‌ها یون‌های

به‌منظور بررسی دقت و صحت نتایج تجزیه استخراج ترتیبی، مجموع غلظت فلزهای استخراج شده توسط واکنش‌گرهای شیمیایی مختلف در مرحله‌های مختلف استخراج ترتیبی، با نتایج به‌دست آمده از تجزیه غلظت کل فلزها مقایسه و درصد بازیافت فلزهای مورد مطالعه در طی استخراج ترتیبی محاسبه شد. درصد بازیافت با استفاده از رابطه زیر محاسبه می‌شود:

$$R = \frac{CF1 + CF2 + CF3 + CF4 + CF5}{CTotal} * 100$$

نتایج نشان می‌دهد که میانگین درصد بازیافت برای عنصرهای مورد مطالعه به شرح زیر است: کادمیوم (۱۰۶٪/۰۳)، کروم (۹۲٪/۵۰)، مس (۹۸٪/۷۶)، نیکل (۱۰۵٪/۵۹)، سرب (۹۹٪/۹۲)، آنتیموان (۱۰۲٪/۸۶)، روی (۹۲٪/۵۰) و آرسنیک (۱۰۴٪/۸۳). این مقادیر نشان می‌دهد که مجموع فازهای اول تا چهارم سازگاری خوبی با نتایج هضم کلی داشته و نتایج قابل اطمینان و تکرارپذیر است.

تعیین گونه‌سازی فلزهای سنگین با استفاده از نرم‌افزار ترمودینامیکی Visual Minteq

سمیت یک عنصر و جذب زیستی آن توسط موجودات زنده با گونه آزاد یون یا شکل قابل دسترس آن در آب و یا محلول خاک همبستگی بالایی دارد. مطالعه تفکیک گونه‌های عنصرهای سنگین در محلول خاک، شکل‌های سمی این عنصرها و ارتباط آن‌ها در رابطه با جذب توسط گیاه و آلودگی محیط مشخص می‌شود (Tepavitcharova et al., 2010). بنابراین در این بخش جهت تکمیل و تأیید نتایج آنالیز استخراج ترتیبی گونه‌های شیمیایی عنصرهای سنگین مورد مطالعه با استفاده از نرم‌افزار ترمودینامیکی Visual Minteq بررسی و شرح داده می‌شود. این نرم‌افزار، گونه‌سازی فلزها را با توجه به یون‌های آزاد و نیز کمپلکس‌های غیرآلی آن‌ها تعیین می‌کند. نتایج حاصل از گونه‌بندی عناصر توسط نرم‌افزار Visual Minteq نیز حضور بخش عمده عنصرهای سنگین در گونه‌های با

بیشترین غلظت عنصر سرب مربوط به گونه $Pb(SO_4)_2^{-2}$ با $73/21\%$ می باشد که کمترین فعالیت را دارد. فعال ترین گونه این عنصر سرب آبدار آزاد Pb^{2+} است که کمترین غلظت $1/37\%$ را دارد. گونه $PbSO_4(aq)$ نیز سهم به نسبت بالایی $25/30\%$ از غلظت کل دارد و این گونه نیز فعالیت بالایی دارد ولی فعالیت آن نسبت به Pb^{2+} کمتر است، این گونه در pH کمتر از 6، پایدار می باشد.

بیشترین غلظت آنتیموان 3 ظرفیتی $99/86\%$ مربوط به شکل $Sb(OH)_3$ می باشد که فعالیت آن نسبت به گونه $Sb(OH)_2^{2+}$ کمتر است. همچنین گونه غالب آنتیموان 5 ظرفیتی $Sb(OH)_6^{-1}$ با غلظت $98/52\%$ می باشد که فعالیت کمتری نسبت به گونه $Sb(OH)_5(aq)$ با غلظت $1/47\%$ دارد.

3 گونه غالب مشاهده شده برای عنصر روی نیز بدین صورت می باشد: $Zn(SO_4)_2^{-2}$ با $78/87\%$ از غلظت کل و کمترین فعالیت در محیط خاک، $ZnSO_4(aq)$ با $18/83\%$ از غلظت کل و بیشترین فعالیت و روی به شکل آبدار آزاد Zn^{2+} با $2/28\%$ از غلظت کل که فعالیت کمابیش برابر با گونه $ZnSO_4(aq)$ دارد. در محیط های اسیدی با غلظت بالای سولفات، کمپلکس Zn با SO_4 فراوان است. با توجه به اینکه نمونه های مورد مطالعه اسیدی می باشند، وجود ترکیب های سولفاتی روی قابل توجه است.

در بین گونه های آرسنیک 3 ظرفیتی، H_3AsO_3 با $99/99\%$ گونه غالب است و در بین گونه های آرسنیک 5 ظرفیتی نیز $H_2AsO_4^{-}$ با $98/91\%$ گونه غالب می باشد که کمترین فعالیت را در بین دیگر گونه های آرسنیک دارد.

CrO_4^{2-} و $HCrO_4^{-}$ هستند. آن ها به آسانی توسط گیاه جذب می شوند و به عمیق ترین لایه های خاک نفوذ می کنند، که ممکن است سبب آلودگی آب های سطحی و زیرزمینی شوند (James and Barlet, 1988). در بین گونه های کروم 6 ظرفیتی نیز $HCrO_4^{-}$ با وجود داشتن بالاترین غلظت $(89/32\%)$ کمترین میزان فعالیت را دارد که احتمالاً این تناقض به شرایط فیزیکوشیمیایی خاک مورد مطالعه مربوط می شود. در رابطه با عنصر مس 2 ظرفیتی، بیشترین غلظت $89/60\%$ مربوط به $CuSO_4(aq)$ است که کمترین فعالیت را دارد. مس به شکل گونه آبدار آزاد Cu^{2+} نیز $10/38\%$ از غلظت کل را شامل می شود که بنابر نظر کاباتا پندیس و پندیس (Kabata-Pendias and Pendias, 2001) به همراه $CuOH^+$ متحرک ترین گونه این عنصر است. با توجه به اینکه مس تمایل زیادی به تشکیل کمپلکس های آلی و غیر آلی دارد، درصد Cu^{2+} آزاد پایین است. بنابراین انتظار می رود میزان مسمومیت زایی مس از حد انتظار پایین تر باشد، زیرا غلظت کل فلزها به تنهایی تعیین کننده میزان مسمومیت زایی آن نیست. به عبارت دقیق تر درصد کمی از کل مس موجود در نمونه های مورد مطالعه به حالت آزاد و مسمومیت زا است. بالاترین سهم از غلظت کل نیکل مربوط به گونه $NiSO_4(aq)$ با $87/03\%$ می باشد و کمترین فعالیت را دارد. گونه بعدی این عنصر نیکل آبدار آزاد Ni^{2+} با غلظت $11/58\%$ است که فعالیت به نسبت بیشتری نسبت به گونه $NiSO_4(aq)$ دارد. فعال ترین گونه این عنصر نیز $Ni(SO_4)_2^{-2}$ با غلظت $1/38\%$ می باشد.

جدول 4 - نتایج گونه بندی نمونه های خاک مورد مطالعه با استفاده از نرم افزار Visual Minteq

Table 4. Results of speciation of soil samples using Visual Minteq

عنصر Component	درصد کل تمرکز عناصر % of total concentration	گونه ها Species name	فعالیت Activity
Cd ²⁺	1.49	Cd ²⁺	8.96E-07
	13.159	CdSO ₄ (aq)	4.93E-07
	85.351	Cd(SO ₄) ₂ ⁻²	1.56E-08

ادامه جدول ۴ - نتایج گونه‌بندی نمونه‌های خاک مورد مطالعه با استفاده از نرم افزار Visual Minteq

Table 4. Cont. Results of speciation of soil samples studied using software Visual Minteq

عنصر Component	درصد کل تمرکز عناصر % of total concentration	گونه‌ها Species name	فعالیت Activity
Cr ⁺³	0.043	Cr(OH) ₂ ⁺¹	2.92E-07
	3.327	Cr ⁺³	2.58E-06
	6.434	CrOHSO ₄ (aq)	1.95E-05
	0.056	Cr3(OH) ₄ ⁺⁵	0.000435
	0.903	Cr2(OH) ₂ ⁺⁴	2.1E-07
	63.581	CrSO ₄ ⁺	1.88E-10
	25.205	CrOHSO ₄ (aq)	0.000272
	0.139	Cr ₂ (OH) ₂ SO ₄ ⁺²	2.1E-07
	0.311	Cr ₂ (OH) ₂ (SO ₄) ₂ (aq)	1.68E-06
	1.759	CrO ₄ ⁻²	5.32E-06
Cr ⁺⁶	8.617	Cr ₂ O ₇ ⁻²	1.3E-05
	0.296	CrO ₃ SO ₄ ⁻²	8.95E-07
	89.327	HCrO ₄ ⁻	3.55E-16
Cr ⁺²	90.802	Cr ⁺²	6.29E-05
Cu ⁺¹	9.198	CrOH ⁺	0.000275
	100	Cu ⁺¹	0.0016147
Cu ⁺²	10.386	Cu ⁺²	0.002287
	89.605	CuSO ₄ (aq)	7.42E-05
Ni ⁺²	11.582	Ni ⁺²	1.33E-05
	87.032	NiSO ₄ (aq)	1.59E-06
	1.386	Ni(SO ₄) ₂ ⁻²	0.000357
	1.372	Pb ⁺²	0.000109
Pb ⁺²	25.306	PbSO ₄ (aq)	0.000135
	73.321	Pb(SO ₄) ₂ ⁻²	2.05E-06
Sb ⁺³	99.865	Sb(OH) ³	5.22E-08
	0.135	Sb(OH) ₂ ⁺	6.08E-05
Sb ⁺⁵	98.528	Sb(OH) ₆ ⁻¹	8.97E-07
	1.472	Sb(OH) ₅ (aq)	3.8E-05
	2.286	Zn ⁺²	0.000382
Zn ⁺²	18.835	ZnSO ₄ (aq)	0.000326
	78.879	Zn(SO ₄) ₂ ⁻²	1.11E-05
As ⁺³	99.997	H ₃ AsO ₃	0.00050639
	0.443	H ₃ AsO ₄	2.24E-06
As ⁺⁵	0.645	HAsO ₄ ⁻²	0.000317
	98.912	H ₂ AsO ₄ ⁻	9.14E-07

نتیجه‌گیری

گردید که این منطقه آلودگی بالایی نسبت به عنصرهای سنگین نشان می‌دهد و هر ۸ عنصر مورد مطالعه، غلظتی بالاتر از حد استاندارد جهانی داشته و آلودگی بالایی نشان می‌دهند. با مقایسه نتایج غلظت کل عنصرهای سنگین مورد مطالعه در این پژوهش با استانداردها متوجه می‌شویم که خاک این منطقه به دلیل قرارگیری در زون کانه-زایی و دگرسانی نسبت به عناصر Pb, Cr, Cu, Cd, As, Sb, Ni و Zn آلودگی نشان می‌دهد. با این حال نتایج

این پژوهش با هدف بررسی تغییرات غلظت فلزهای سنگین و ارزیابی میزان آلودگی فلزهای سنگین و مسمومیت‌زا و تعیین چگونگی حضور گونه‌های مختلف فلزها در نمونه‌های مورد مطالعه و ارتباط آن با نتایج گونه‌سازی فلزها به روش استخراج ترتیبی در خاک منطقه دوست‌بگلو انجام گردید. براساس نتایج به‌دست آمده از استخراج ترتیبی و نرم افزار Visual Minteq مشخص

البته Zn^{2+} با ۲۸٪ از غلظت کل، فعالیتی کمابیش برابر با گونه $ZnSO_4(aq)$ دارد. در حالت کلی می‌توان نتیجه گیری نمود که تنها درصد اندکی از عنصرها در فازهای زیست دسترس پذیر حضور دارند و نگرانی درباره احتمال تحرک عناصر با تغییر شرایط محیطی و دسترس پذیری برای گیاهان را از بین می‌برد.

سپاسگزاری

نویسندگان مقاله بر خود لازم می‌دانند از مدیریت تحصیلات تکمیلی دانشگاه تبریز، گروه شیمی تجزیه - دانشکده شیمی دانشگاه تبریز، به دلیل همکاری بی‌دریغ در استفاده از امکانات آزمایشگاه و همچنین داوران و دست اندرکاران محترم مجله قدردانی نمایند.

پی‌نوشت‌ها

¹ Acid Mine Drainage

² Acid Rock Drainage

³ Risk Assessment Code

⁴ Labile

⁵ Hard and Soft (Lewis) Acids and Base

Forghani, G., Moore, F., Lee, S. and Qishlagi, A., 2009. Geochemistry and speciation of metals in sediments of the Maharlu Salin Lake, Shiraz, SW Iran. *Environmental Earth Science*. 173-184.

James, B.R. and Bartlett, R.J., 1988. Mobility and bioavailability of chromium in soil, In: Nriagu, J.O., Nieborer, E. (Eds), *Chromium in natural and human Environments*. Wiley Inter Science, New Yourk. 413 p.

Jochum, K.P., Hofmann, A. W. and Seufert, H.M., 1993. Tin in mantle-derived rocks: constraints on Earth evolution. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 57, 3585-3595.

Kabata-Pendias, A. and Mukherjee, A.B., 2007. *Trace elements from soil to human*. Pulway, Springer Science. 576 p.

حاصل از استخراج ترتیبی بر حضور غلظت بالایی از این عناصر در فاز باقی‌مانده دلالت دارد. نتایج گونه‌بندی عناصر توسط نرم‌افزار Visual Minteq، نشان می‌دهد که با وجود غلظت کل بالای فلزهای سنگین در خاک منطقه، درصد بالای عنصرهای استخراج شده متعلق به فاز باقی-مانده بوده و یا این عنصرها، بیشتر در قالب کمپلکس‌هایی با تحرک پذیری کم حضور دارند. با این توصیف که ۴۹٪ از کادمیوم به شکل گونه آبدار آزاد Cd^{2+} حضور دارد و بیشترین میزان فعالیت را در بین گونه‌های آن نشان می‌دهد. در بین گونه‌های کروم ۳ ظرفیتی، $CrOHSO_4(aq)$ با غلظت ۲۰٪ بیشترین فعالیت را دارد. مس به شکل گونه آبدار آزاد Cu^{2+} ، ۳۸٪ از غلظت کل را شامل است و متحرک‌ترین گونه این عنصر می‌باشد. Pb^{2+} فعال‌ترین گونه سرب آبدار است ولی کمترین غلظت (۱/۳۷٪) را در بین سایر گونه‌ها دارد. گونه $PbSO_4(aq)$ نیز سهم به-نسبت بالایی (۲۵/۳۰٪) از غلظت کل را داشته ولی فعالیت آن نسبت به Pb^{2+} کمتر است. $ZnSO_4(aq)$ با ۱۸٪/۸۳ از غلظت کل، بیشترین فعالیت را نشان می‌دهد.

منابع

Kabata-Pendias, A. and Pendias, H., 2001. *Trace Elements in Soils and Plants*. Third Edition, CRC press.

Mizerna, K., 2018. Determination of forms of heavy metals in bottom ash from households using sequential extraction. E3S web of conferences 44, 00116., EKO-DOK 2018.

Mohammadi, M., Siahcheshm, K. and Sorouraddin, S.M., 2020. Environmental Ecotoxicology of Heavy Metals Contaminants of the Dostbaglou Alteration Area, Ardabil Province. *Journal of Environmental Sciences*, Shahid Beheshti University. 18 (4), 41-52.

Panichayapichet, P., Nitisorvut, S., Simachaya, W. and Wangkiat, A., 2008. Source Identification and Speciation of Metals in the Topsoil of the Khli Ti

Watershed, Thailand. Water, Air, soil Pollut. 194(1), 259-273.

Savic-Gajic, I., Savic, I. M. and Gajic, D., 2016. The role and health risk of heavy metals in human organism. In: Castillo, R. (Eds.), Heavy Metals and Health. Nova Science Publishers.

Solomon, A., Rasheed, K. and Olanipekun, E., 2016. Spatial distribution and speciation of heavy metal in sediment of river Ilaje, Nigeria. International Research Journal of Pure and Applied Chemistry. 10(2), 1-10.

Tepavitcharova, S., Tosorov, T., Dassenkis, M. and Paraskevopoulon, V., 2010. Chemical speciation in waters influenced by Lead-Zinc Metallurgical industry. Environ. Monit. Assess. 169, 27-36.

Tessier, A., Compbell, P.G.C. and Blesson, M., 1979. Sequential extraction procedure for speciation of particulate trace metal. Analysis Chemistry. 844-851.

WHO, 2011. Guidelines for Drinking-Water Quality. World Health Organization. 4, 315-318.

Williams, P.L., James, R.C. and Roberts, S.M., 2003. Principle of toxicology environmental and industrial applications. 325-344.





Environmental Sciences Vol.20 / No.1 / Spring 2022

41-56

Original Article

Bioavailability of heavy metals in the soil of Doustbaglu region (Meshginshahr) and determining toxic species by sequential extraction and Visual Minteq software

Kamal Siahcheshm,^{1*} Mahnaz Mohammadi¹ and Saeed Mohammad Sorouraddin²

¹Department of Earth Sciences, Faculty of Natural Sciences, University of Tabriz, Tabriz, Iran

²Department of Analytical Chemistry, Faculty of Chemistry, University of Tabriz, Tabriz, Tabriz, Iran

Received: 2021.07.07 Accepted: 2021.11.13

Siahcheshm, K., Mohammadi, M. and Sorouraddin, S.M., 2022. Bioavailability of heavy metals in the soil of Doustbaglu region (Meshginshahr) and determining toxic species by sequential extraction and Visual Minteq software. *Environmental Sciences*. 20(1): 41-56.

Introduction: Oxidation of sulfide mineralized zones during the weathering processes is intensified by biological and chemical reactions and the resulting Acid Mine Drainage (AMD) causes the release and mobility of toxic and heavy metals from the parent rock and their concentration in soil or water. In this study, soil samples taken from the surroundings of the village of Doustbaglu (northwest of Meshginshahr), which is considered a typical mineralization and alteration area, were studied and chemical species, toxicity, and origin of heavy elements were determined.

Material and methods: In this study, total concentration and bioavailability of heavy elements i.e. As, Cd, Cu, Cr, Pb, Sb, Ni, and Zn in five surface soil samples were evaluated by Tessier sequential extraction method in five phases (exchangeable, connected to carbonate, bound to iron and manganese oxides, bound to organic matter, and residual phase) and using the Visual Minteq thermodynamic software.

Results and discussion: The results of the sequential extraction method showed that the highest concentration of the total concentration of all studied heavy elements was retained in the residual fraction (stabilized in the mineral structure). This indicates the geogenic origin of these elements and can be considered the result of erosion and weathering of rocks in the region. Compared to other elements, Sb had a higher concentration in potentially available fractions (e.g. exchangeable, carbonate-bound, bound to Fe- and Mn-oxides, and/or organic matter) and can be readily available to plants and toxic. The software output delineates that the predominant species in the examined samples were lead as $\text{Pb}(\text{SO}_4)_2^{2-}$, Pb^{2+} and $\text{PbSO}_4(\text{aq})$; copper as $\text{CuSO}_4(\text{aq})$ and Cu^{2+} ; nickel as $\text{NiSO}_4(\text{aq})$, Ni^{2+} and NiSO_4 ; antimony as $\text{Sb}(\text{OH})_3$, $\text{Sb}(\text{OH})^{2+}$ and $\text{Sb}(\text{OH})_6^{1-}$; zinc as

* Corresponding Author: *Email Address.* kl_siahcheshm@tabrizu.ac.ir

$Zn(SO_4)_2^{2-}$, $ZnSO_{4(aq)}$ and Zn^{2+} ; arsenic as H_3AsO_3 and $H_2AsO_4^-$; cadmium as $Cd(SO_4)_{22}^-$, and Cd^{2+} . The predominant species of chromium were $CrSO_4^+$, $CrOHSO_{4(aq)}$, and $HCrO_4^-$. In general, the free water-soluble species of these elements were more mobile than other species; instead, the concentration of these species was very low relatively, and most of these elements were more present in the form of complexes with low mobility.

Conclusion: Based on sequential extraction results, all studied elements showed high ecological risk potential and significant pollution in the sediment of waterways and surface soil horizons of the Doustbaglu area. Analysis of the findings of Visual Minteq software indicates that the most active types of elements and related concentrations, among all possible types, include: Cd^{2+} (1.49%), $CrOHSO_{4(aq)}$ (25.20%), Cu^{2+} (10/38%), Pb^{2+} (1/37%), $ZnSO_{4(aq)}$ (18.83%), respectively. Since more mobile species have low concentrations and on the other hand, according to the results of sequential extraction, most of the studied elements are present in the remaining phase, so the bioavailability and toxicity of these elements are estimated to be negligible. In general, it can be concluded that only a small percentage of elements are present in bioavailable fractions, and this can alleviate concerns about the possibility of element release by changing environmental conditions and thus accessibility to plants.

Keywords: Bioavailability, Doustbaglu, Heavy metals, Sequential extraction, Visual Minteq.

