



دانشگاه گوارن و منابع طبیعی

نشریه پژوهش‌های حفاظت آب و خاک

جلد بیست و چهارم، شماره دوم، ۱۳۹۶

<http://jwsc.gau.ac.ir>

## توزیع مکانی و بررسی شکل‌های شیمیایی فلزات سنگین در خاک‌های اطراف کارخانه زغال‌شویی زرنند

مرضیه آیین‌حیدری<sup>۱</sup>، \* مجید حجازی‌مهریزی<sup>۲،۳</sup>، اعظم جعفری<sup>۲</sup> و مریم یوسفی‌فرد<sup>۴</sup>

<sup>۱</sup> دانش‌آموخته کارشناسی‌ارشد گروه علوم خاک، دانشگاه شهید باهنر کرمان، <sup>۲</sup> استادیار گروه علوم خاک، دانشگاه شهید باهنر کرمان، <sup>۳</sup> استادیار دانشکده منابع طبیعی و محیط زیست، دانشگاه پیام‌نور تهران، <sup>۴</sup> استادیار پژوهشکده فناوری تولیدات گیاهی، دانشگاه شهید باهنر کرمان، تاریخ دریافت: ۹۵/۹/۱۵؛ تاریخ پذیرش: ۹۶/۳/۱۶

### چکیده

**سابقه و هدف:** آلودگی محیط‌زیست به فلزات سنگین، یکی از ره‌آوردهای صنعتی‌شدن اجتماعات بشری می‌باشد. فلزات سنگین از آلاینده‌های پایدار محیط‌زیست می‌باشند، که از نتایج مهم پایداری این فلزات، انباشته شدن تدریجی آن‌ها در خاک می‌باشد. اگرچه مقدار کل فلزات سنگین در خاک یک شاخص مفید برای ارزیابی آلودگی خاک است، اما نمی‌تواند معیار مناسبی در ارتباط با فراهمی، تحرک و سمیت فلزات باشد. فلزات سنگین در خاک به شکل‌های مختلف شامل شکل محلول، شکل تبدلی، شکل متصل به مواد آلی، شکل متصل به اکسیدها و شکل باقی‌مانده وجود دارند که قابلیت دسترسی آن‌ها متفاوت است. با توجه به اطلاعات کم در ارتباط با آلودگی منطقه زرنند، این پژوهش با هدف بررسی وضعیت آلودگی و توزیع شکل‌های شیمیایی فلزات مس، سرب و کادمیوم در خاک‌های اطراف کارخانه زغال‌شویی در زرنند انجام شد.

**مواد و روش‌ها:** منطقه مورد مطالعه در ۷۵ کیلومتری شمال‌غربی شهرستان کرمان و در نزدیکی شهر زرنند واقع شده است. در این مطالعه بر اساس پوشش گیاهی غالب، چهار منطقه در اطراف کارخانه زغال‌شویی تفکیک و با استفاده از روش نمونه‌برداری سیستماتیک تصادفی، تعداد ۱۳۵ نمونه مرکب (۵ نمونه در هر نقطه) از عمق صفر تا ۳۰ سانتی‌متری خاک جمع‌آوری و به آزمایشگاه انتقال یافت. برای تعیین غلظت کل فلزات سنگین، ۲۰ میلی‌لیتر محلول پنج نرمال اسید نیتریک به ۰/۲ گرم نمونه خاک افزوده و به مدت ۱۰ دقیقه حرارت داده شد. بعد از ۲۴ ساعت، نمونه‌ها سانتریفیوژ و غلظت فلزات در عصاره با استفاده از دستگاه جذب اتمی اندازه‌گیری شد. جهت تفکیک شکل‌های شیمیایی فلزات سنگین شامل شکل تبدلی، قابل اکسید (متصل به مواد آلی)، قابل احیا (متصل به اکسیدهای آهن و منگنز) و شکل باقی‌مانده از روش عصاره‌گیری متوالی استفاده شد. در پایان هر مرحله، غلظت فلزات سنگین در عصاره‌ها با استفاده از دستگاه جذب اتمی تعیین شد. شاخص زمین‌انباشتگی جهت تعیین میزان آلودگی در منطقه مورد مطالعه با استفاده از غلظت کل فلزات تعیین شد.

**یافته‌ها:** نتایج نشان داد میانگین غلظت کل فلزات مس، سرب و کادمیوم در منطقه از میانگین غلظت استاندارد ارائه‌شده توسط دفتر آب و خاک معاونت محیط‌زیست انسانی بیش‌تر بود. براساس نتایج شاخص زمین‌انباشتگی، هر

\* مسئول مکاتبه: [mhejazi@uk.ac.ir](mailto:mhejazi@uk.ac.ir)

چهار ناحیه مورد مطالعه دارای آلودگی شدید سرب هستند، در حالی که مس و کادمیوم در محدوده غیرآلوده تا کمی آلوده قرار دارند. همچنین نتایج بررسی تغییرات مکانی فلزات مورد مطالعه بیانگر این بود که بیش‌ترین مقدار کادمیوم و مس در جهت شمال‌غربی و غرب کارخانه با کاربری کشاورزی مشاهده شد. این نتایج نشان‌دهنده وضعیت نگران‌کننده فلزات مس، سرب و کادمیوم در منطقه چهار با کاربری کشاورزی می‌باشد. نتایج تفکیک شیمیایی فلزات مس و سرب در منطقه مطالعاتی نشان داد در هر چهار منطقه شکل باقی‌مانده این فلزات دارای بیش‌ترین مقدار و شکل تبدالی کم‌ترین مقدار را به خود اختصاص داده و از روند شکل باقی‌مانده < شکل متصل به اکسیدهای آهن و منگنز < شکل متصل به مواد آلی < شکل تبدالی تبعیت می‌کند.

**نتیجه‌گیری:** فلزات مس، سرب و کادمیوم با توجه به میانگین غلظت ارایه شده توسط دفتر آب و خاک معاونت محیط زیست انسانی در وضعیت نگران‌کننده‌ای قرار دارند. با این وجود، نتایج جزءبندی شیمیایی نشان داد که شکل باقی‌مانده فلزات سنگین که قابلیت دسترسی پایینی دارد بیش‌ترین مقدار را به خود اختصاص داده است. براساس نتایج شاخص زمین‌انباشتگی فلز سرب در محدوده آلودگی شدید قرار دارد، اما بررسی توزیع فلزات در مناطق مورد مطالعه نشان داد که در مقایسه با کادمیوم و مس بخش عمده‌ای از سرب کل به شکل باقی‌مانده در خاک رسوب کرده است. بر اساس این نتایج فلزات کادمیوم و مس در این مناطق نسبت به فلز سرب خطرناک‌تر بوده و امکان انتقال این فلزات به چرخه غذایی بیش از فلز سرب می‌باشد.

**واژه‌های کلیدی:** آلودگی زیست‌محیطی، جزءبندی شیمیایی، زغال‌شویی، فلزات سنگین، قابلیت دسترسی

## مقدمه

منابع معدنی هر کشوری پایه اقتصادی آن کشور بوده و بهره‌برداری از آن منابع برای توسعه آن کشور ضروری است. با توجه به اهمیت منابع معدنی، استخراج مواد معدنی، به‌ویژه در مورد فلزات سنگین، آسیب‌های جدی به محیط‌زیست وارد کرده است (۱). افزایش فعالیت‌های صنعتی که همراه با تولید آلاینده‌ها از جمله فلزات سنگین می‌باشد به‌عنوان یکی از مشکلات بزرگ زیست‌محیطی شناخته شده است (۳۱). به‌دلیل دوام و پایداری فلزات سنگین در محیط‌زیست، این آلاینده‌ها به‌طور تدریجی در خاک انباشته می‌شوند (۳۷). روند انباشت فلزات سنگین در خاک به‌صورت تدریجی بوده و اثرات آن پس از چندین سال قابل تشخیص است (۱۷). مهم‌ترین نتیجه آلوده شدن منابع خاک و آب با فلزات سنگین آلوده شدن محصولات کشاورزی است (۸). تجمع

فلزات سنگین بیش از حد استاندارد ضمن کاهش رشد و عملکرد محصولات کشاورزی، سبب آلوده شدن زنجیره غذایی و به خطر افتادن سلامت جوامع انسانی می‌شود (۲۳). از مهم‌ترین عوارض فلزات سنگین بر سلامت می‌توان به سرطان‌زایی، ناهنجاری‌های پوستی (۳۸)، آسیب سیستم‌های اعصاب مرکزی و محیطی، قلب، عروق و کلیه‌ها اشاره کرد (۴۰).

تعیین مقدار فلزات سنگین و اثرات آن‌ها بر محیط‌زیست به‌طور گسترده در سال‌های گذشته مورد مطالعه قرار گرفته است (۲۰ و ۲۶). اگرچه مقدار کل فلزات سنگین در خاک به‌عنوان یک شاخص مفید برای ارزیابی آلودگی خاک محسوب می‌شود (۳۷)، اما نمی‌تواند اطلاعات زیادی در ارتباط با فراهمی، تحرک و سمیت فلزات سنگین نشان دهد (۳۹). به همین دلیل بررسی شکل‌های شیمیایی فلزات سنگین در خاک‌های اطراف معادن مورد توجه قرار گرفته

است (۱۹ و ۳۶). در ایران جهت ارزیابی وضعیت آلودگی خاک اطراف معادن و مناطق صنعتی از غظت کل فلزات سنگین بهره گرفته شده است (۱۶، ۲۹ و ۳۰). مطالعات نشان داده است که بخش کوچکی از غظت کل فلزات سنگین توسط گیاه و میکروارگاناسم‌ها قابل جذب است (۱۵). جداسازی شکل‌های شیمیایی فلزات سنگین با استفاده از عصاره‌گیری متوالی می‌تواند به ارزیابی فراهمی، قابلیت جذب و آبشویی فلزات و ارتباط شکل‌های شیمیایی آن‌ها در خاک کمک کرده و بیان واقعی از اثرات مخرب زیست‌محیطی فلزات سنگین را ارایه نماید (۱۱، ۱۵ و ۳۳).

فلزات سنگین در خاک به شکل‌های یون‌های فلزی آزاد و کمپلکس‌های محلول، شکل تبدالی، شکل متصل به مواد آلی، شکل متصل به اکسیدها و هیدروکسیدهای آهن و منگنز و شکل متصل به کربنات‌ها و همچنین به‌عنوان جزئی از ساختمان کانی‌ها یافت می‌شوند (۱۰). قابلیت جذب و فراهمی هر یک از این شکل‌ها متفاوت بوده و فراهمی زیستی فلزات سنگین در خاک نه تنها به‌میزان حلالیت این شکل‌ها، بلکه به سرعت تبدیل شکل‌های مختلف فلزات به شکل محلول بستگی دارد. روش‌های متعددی جهت جداسازی شکل‌های شیمیایی فلزات سنگین در خاک ارایه شده است (۱۳ و ۳۲). تسایر و همکاران (۱۹۷۹) فلزات سنگین را به پنج بخش شامل شکل محلول، شکل تبدالی، شکل متصل به مواد آلی، شکل متصل به اکسیدهای آهن و منگنز و شکل باقی‌مانده تقسیم‌بندی کرده‌اند (۳۳). در مطالعه ژانگ و همکاران (۲۰۱۱) توزیع فلزات سنگین در خاک‌های اطراف کارخانه زغال به روش عصاره‌گیری متوالی مورد بررسی قرار گرفت. نتایج آن‌ها نشان داد که در ارتباط با شکل تبدالی فلزات سنگین، کادمیوم دارای بیش‌ترین مقدار در مقایسه با فلزات سرب، کبالت،

کروم و مس بود. همچنین نتایج آن‌ها نشان داد که در ارتباط با شکل متصل به مواد آلی، فلزات کروم، کبالت و سرب بیش‌ترین مقدار و در ارتباط با شکل احیایی (فلزات متصل به اکسیدهای آهن و منگنز)، فلز سرب بیش‌ترین مقدار را به خود اختصاص داده است (۳۹). نتایج جداسازی شکل‌های شیمیایی فلزات سنگین مس، روی، سرب و کادمیوم در خاک‌های اطراف معدن سرب و روی در چین نشان داد که فلز سرب در شکل احیایی نسبت به سایر شکل‌ها بیش‌ترین مقدار را داشت. همچنین نتایج آن‌ها نشان داد که روی به شکل باقی‌مانده، کادمیوم به شکل تبدالی و مس به شکل باقی‌مانده و متصل به مواد آلی بیش‌ترین مقدار را به خود اختصاص دادند (۱۴). نتایج توزیع و تحرک فلزات سرب، مس، کادمیوم و روی در خاک‌های اطراف معدن زغال سنگی در شمال کوزوو نیز نشان داد فلز سرب بیش‌ترین مقدار را در شکل متصل به اکسیدهای آهن و منگنز دارا بود. فلز کادمیوم بیش‌تر به شکل تبدالی و متصل به مواد آلی و فلزات روی و مس به شکل باقی‌مانده اندازه‌گیری شد (۲۲).

در کنار تمامی مزیت‌هایی که می‌توان برای زغال‌سنگ در نظر گرفت، بسیاری از پژوهشگران، زغال سنگ را کثیف‌ترین سوخت می‌دانند، زیرا در تمام موارد از معدنکاری تا فرآوری و مصرف، مشکلات زیست‌محیطی فراوانی از جمله آزادسازی فلزات سنگین در محیط را به دنبال دارد (۲۰، ۲۲ و ۲۸). با این وجود اطلاعات چندانی در ارتباط با وضعیت آلودگی و شکل‌های شیمیایی فلزات سنگین در اطراف کارخانه‌های زغال‌شویی و کک‌سازی در ایران وجود ندارد. به همین دلیل این پژوهش با هدف مطالعه وضعیت آلودگی و جداسازی شکل‌های شیمیایی فلزات سنگین مس، سرب و کادمیوم در خاک‌های اطراف کارخانه زغال‌شویی زرنند انجام شد.

## مواد و روش‌ها

منطقه مورد مطالعه، نمونه‌برداری و تجزیه‌های آزمایشگاهی: کارخانه زغال‌شویی در ۷۵ کیلومتری شهرستان کرمان و در یک کیلومتری زرنند قرار گرفته است. این منطقه با متوسط دمای ۳۵+ درجه سلسیوس در تابستان و ۵- درجه سلسیوس در زمستان بین طول‌های جغرافیایی ۵۶ درجه و ۳۱ دقیقه و ۲۳ ثانیه تا ۵۶ درجه و ۳۸ دقیقه و ۳۰ ثانیه شرقی و عرض‌های جغرافیایی ۳۰ درجه و ۴۵ دقیقه و ۳۸ ثانیه تا ۳۰ درجه و ۵۱ دقیقه و ۳۰ ثانیه شمالی قرار دارد (شکل ۱). سازندهای زمین‌شناسی غالب در منطقه شامل تراس‌های آبرفتی مربوط به دوره زمین‌شناسی کواترنری، تشکیلات آهک، شیل و مارن مربوط به اواخر دوره کرتاسه، ماسه‌سنگ دگرگون شده مربوط به دوره ژوراسیک و رگه‌های زغال‌دار متعلق به تریاس فوقانی می‌باشند (شکل ۲). با استفاده از نرم‌افزار Arc map 9.3 و تصاویر اخذ شده از Google Earth (ژوئن، ۲۰۱۶)، نمونه‌برداری به صورت آشیانه‌ای طراحی گردید (شکل ۱). در این طرح نمونه‌برداری، چهار ناحیه با پوشش گیاهی مختلف شامل ناحیه ۱ (درمنه دشتی<sup>۱</sup>)، ناحیه ۲ (نوگلینا<sup>۲</sup>)، ناحیه ۳ (تاغ<sup>۳</sup>) و ناحیه ۴ (پسته<sup>۴</sup>) تفکیک گردید. تغییرات خصوصیات خاک و توپوگرافی از ناحیه ۱ به سمت ناحیه ۴ مشهود بود به طوری که برخی از ویژگی‌های خاک شامل شوری و درصد رس از ناحیه ۱ به سمت ناحیه ۴ افزایش و درصد سنگریزه، مقدار گچ و آهک کاهش نشان داد. همچنین ویژگی‌های توپوگرافی از جمله شیب و ارتفاع از ناحیه ۱ به طرف ناحیه ۴ کاهش می‌یابد به طوری که ناحیه ۴ که محل باغات پسته است، دارای کم‌ترین شیب و ارتفاع می‌باشد. نمونه‌برداری از عمق صفر تا ۳۰ سانتی‌متری خاک انجام شد (شکل ۱). در مجموع

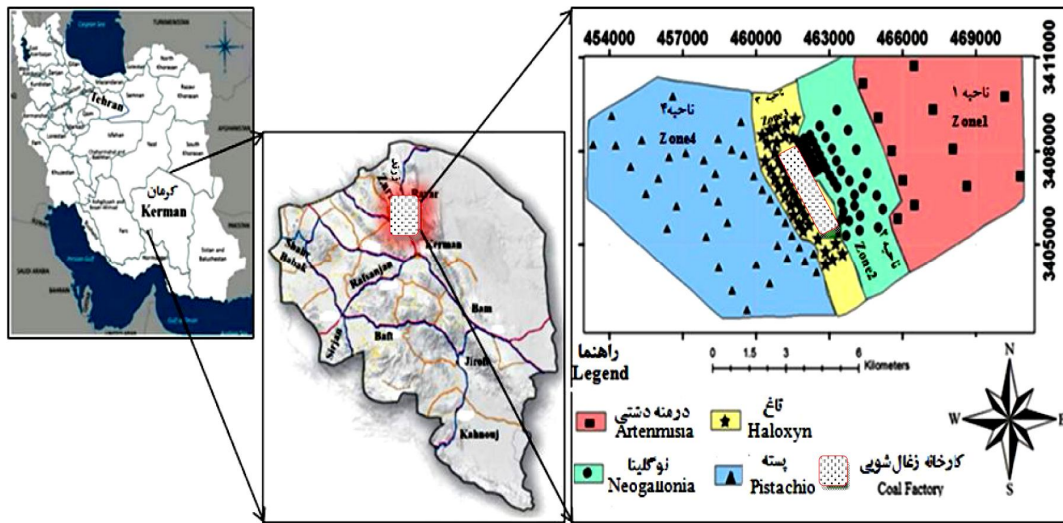
تعداد ۱۳۵ نمونه مرکب خاک (در هر نقطه پنج نمونه) به همراه دو نمونه شاهد (زمینه) که از فاصله پنج کیلومتری کارخانه زغال‌شویی به سمت غرب با سازندهای زمین‌شناسی یکسان برداشت شده بود، جهت بررسی توزیع شکل‌های مختلف فلزات سنگین به آزمایشگاه انتقال یافتند. نمونه‌های خاک پس از هواخشک شدن از الک دو میلی‌متری عبور داده شدند. برخی از ویژگی‌های شیمیایی خاک شامل pH و EC در عصاره ۱:۵ به وسیله الکتروود شیشه‌ای pH متر (۳۴) و هدایت‌سنج الکتریکی (۲۷)، کربن آلی به روش اکسیداسیون تر (۳۵) و کربنات کلسیم معادل به روش خشتی‌سازی با اسید کلریدریک (۴) اندازه‌گیری شد. برای تعیین غلظت کل فلزات سنگین از روش آجایی و کامسون (۱۹۸۳) استفاده شد (۳). بدین منظور ۲۰ میلی‌لیتر اسید نیتریک پنج نرمال به ۰/۲ گرم خاک افزوده شد. نمونه‌ها به مدت ۱۰ دقیقه حرارت داده شده و ۲۴ ساعت در دمای اتاق نگهداری شدند. غلظت فلزات مس، سرب و کادمیوم موجود در عصاره‌ها پس از سانتریفیوژ و عبور از کاغذ صافی با دستگاه جذب اتمی (LABOCON AAS 203) تعیین شد.

**جداسازی شکل‌های فلزات سنگین:** به منظور جداسازی شکل‌های شیمیایی فلزات کادمیوم، مس و سرب از روش عصاره‌گیر متوالی کوئواویلر و همکاران (۱۹۹۷) استفاده شد (۲۵). بدین منظور مقدار دو گرم خاک به لوله سانتریفیوژ ۵۰ میلی‌لیتری انتقال و سپس به‌طور متوالی شکل‌های مختلف فلزات سنگین توسط عصاره‌گیرهای به شرح ذیل استخراج شد:

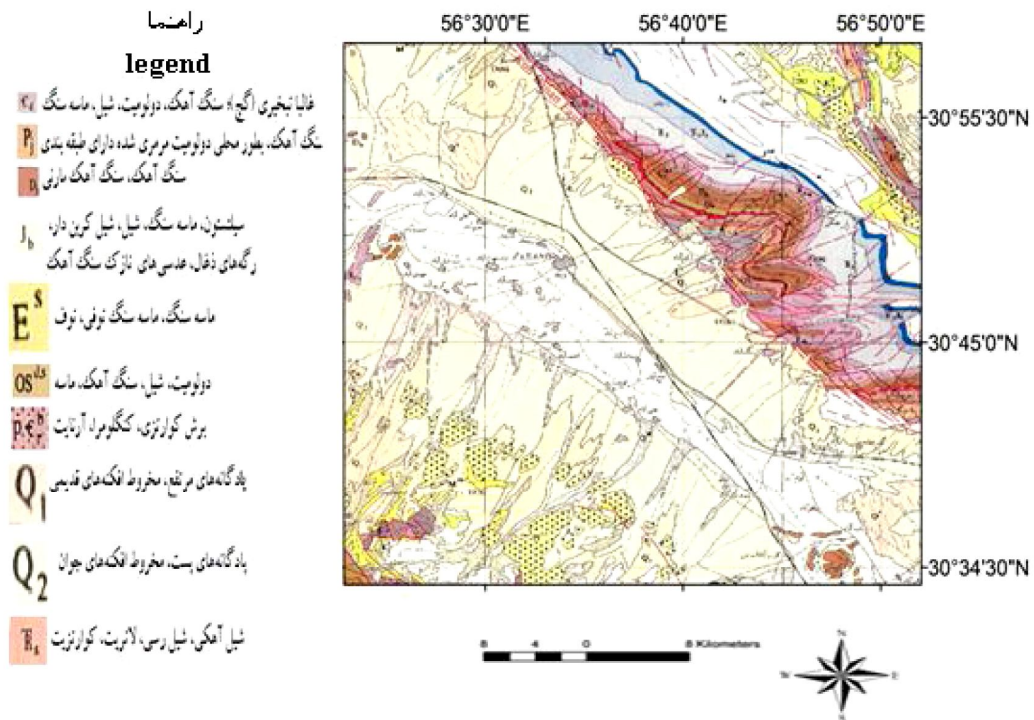
**شکل محلول و تبدلی<sup>۵</sup>:** ۴۰ میلی‌لیتر اسید استیک (CH<sub>3</sub>COOH) ۰/۱۱ مولار به نمونه‌های خاک افزوده و به مدت ۱۶ ساعت در دمای ۲۰ درجه سلسیوس تکان داده شدند. نمونه‌ها با سرعت ۲۵۰۰ دور در دقیقه سانتریفیوژ و غلظت فلزات سنگین در عصاره صاف رویی اندازه‌گیری شد.

- 1- *Artenmisia sieberi*
- 2- *Neogallonia cruianellides*
- 3- *Haloxyn ammodendron*
- 4- *Pistchios*

5- Acid-soluble fraction



شکل ۱- موقعیت نقاط نمونه‌برداری در منطقه مطالعاتی.  
 Figure 1. The position of sampling points in the study area.



شکل ۲- نقشه زمین‌شناسی منطقه مورد مطالعه.  
 Figure 2. Geological map of the study area.

قابل اکسید اندازه‌گیری شد. در پایان هر مرحله، غلظت فلزات موجود در عصاره با استفاده از دستگاه جذب اتمی (LABOCON AAS 203) تعیین گردید.

ارزیابی میزان آلودگی خاک منطقه: جهت بررسی میزان آلودگی خاک منطقه از شاخص زمین‌انباشتگی<sup>۴</sup> بر اساس غلظت کل فلزات استفاده شد. این شاخص اولین بار توسط مولر (۱۹۶۹) معرفی شده است (۲۱). شاخص زمین‌انباشتگی (رابطه ۱) با مقایسه غلظت فعلی فلزات در خاک مورد مطالعه و غلظت فلزات در نمونه شاهد (زمینه) به ارزیابی آلودگی‌های زیست‌محیطی می‌پردازد (۲۹).

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

که در آن،  $I_{geo}$  شاخص زمین‌انباشتگی،  $C_n$  غلظت کل فلز در رسوب یا خاک و  $B_n$  غلظت فلز در نمونه شاهد (زمینه) می‌باشد. ضریب ۱/۵ نیز برای حذف تغییرات احتمالی زمینه، به‌علت تأثیرات زمین‌شناختی، اعمال می‌شود (۶). شاخص زمین‌انباشتگی متشکل از هفت کلاس می‌باشد (جدول ۱) که در آن بالاترین کلاس نشان‌دهنده غنی‌سازی فلزات ۱۰۰ برابر بیش‌تر از غلظت زمینه می‌باشد (۹).

**تجزیه آماری:** جهت تجزیه و تحلیل داده‌ها از نرم‌افزار آماری SPSS نسخه ۱۶ بهره گرفته شد. مقایسه میانگین‌ها با استفاده از آزمون دانکن در سطح ۵ درصد انجام شد. نقشه پراکنش مکانی فلزات سنگین مس، سرب و کادمیوم با استفاده از نرم‌افزار Arcmap تهیه گردید.

**شکل قابل احیا<sup>۱</sup>:** این شکل بخشی از فلزات سنگین است که متصل به اکسیدهای آهن و منگنز می‌باشند. به‌منظور استخراج این شکل از فلزات سنگین، به خاک باقی‌مانده از مرحله قبل، ۴۰ میلی‌لیتر محلول هیدروکلراید- هیدروکسید آمونیوم ( $NH_2OH.HCl$ ) ۰/۱ مولار ( $pH=2$ ) افزوده شد. سپس سوسپانسیون به مدت ۱۶ ساعت با سرعت ۳۵۰ دور در دقیقه در دمای ۲۰ درجه سلسیوس تکان داده شد و پس از سانتریفیوژ با سرعت ۲۵۰۰ دور در دقیقه و عبور از کاغذ صافی، غلظت فلز سنگین در عصاره اندازه‌گیری شد.

**شکل قابل اکسید<sup>۲</sup>:** این شکل بخشی از فلزات سنگین است که متصل به مواد آلی می‌باشد. به خاک باقی‌مانده از مرحله قبل ۱۰ میلی‌لیتر آب اکسیژنه غلیظ (۳۰ درصد) افزوده و به مدت یک ساعت در دمای اتاق تکان داده شد. سپس نمونه‌ها به مدت یک ساعت در حمام آب داغ در دمای ۸۵ درجه سلسیوس حرارت داده شدند تا حجم آن‌ها به کم‌ترین مقدار ممکن برسد. بار دیگر ۱۰ میلی‌لیتر آب اکسیژنه طبق مراحل قبل به نمونه‌ها افزوده و پس از کاهش حجم نمونه‌ها، ۵۰ میلی‌لیتر استات آمونیوم ( $CH_3COONH_4$ ) یک مولار ( $pH=2$ ) اضافه گردید. نمونه‌ها به مدت ۱۶ ساعت در دمای ۲۰ درجه سلسیوس تکان داده شدند و پس از سانتریفیوژ با سرعت ۲۵۰۰ دور در دقیقه، غلظت فلزات سنگین در عصاره صاف رویی اندازه‌گیری شد.

**شکل باقی‌مانده<sup>۳</sup>:** این شکل نشان‌دهنده فلزات سنگینی است که در ساختار بلورین مواد معدنی می‌باشند و قابلیت جذب و تحرک پایینی دارد. این شکل از تفاوت غلظت کل فلز از مجموع غلظت شکل‌های محلول و تبادل‌لی، شکل قابل احیا و شکل

- 1- Reducible fraction
- 2- Oxidizable fraction
- 3- The residual fraction

4- Geo-accumulation Index

جدول ۱- کلاس‌های شاخص زمین‌انباشتگی.

Table 1. Classes of geo-accumulation index.

درجه آلودگی The degree of pollution	شاخص زمین‌انباشتگی Geo-accumulation Index
غیرآلوده Non-polluted	0>
غیرآلوده تا کمی آلوده Non-polluted to slightly polluted	0-1
کمی آلوده slightly polluted	1-2
کمی آلوده تا خیلی آلوده slightly polluted to very polluted	2-3
خیلی آلوده very polluted	3-4
خیلی آلوده تا شدیداً آلوده very polluted to highly polluted	4-5
شدیداً آلوده highly polluted	5<

### نتایج و بحث

محیط‌زیست انسانی (۲۰۱۱)، نشان می‌دهد که این ناحیه به فلزات سرب و کادمیوم آلوده می‌باشد (۲۴). همچنین نتایج نشان داد که فلز سرب (۳/۹) بیش‌ترین شاخص زمین‌انباشتگی و فلزات کادمیوم (۱/۳) و مس (۰/۷) کم‌ترین شاخص زمین‌انباشتگی را در این ناحیه به خود اختصاص دادند (جدول ۳). نتایج شاخص زمین‌انباشتگی در معدن زغال‌سنگی در چین نیز آلودگی فلز سرب در خاک‌های اطراف این معدن را نشان داد (۲۰). در ناحیه ۲ با کاربری مرتع و پوشش غالب نوگلینا (شکل ۱)، سرب بیش‌ترین غلظت کل (۵۴۳/۴ میلی‌گرم بر کیلوگرم) را نسبت به فلزات مس و کادمیوم به خود اختصاص داد (جدول ۲). بر اساس مقادیر استاندارد دفتر آب و خاک معاونت محیط‌زیست انسانی (۲۰۱۱)، این ناحیه به فلزات سرب و کادمیوم آلوده می‌باشد (۲۴). همچنین نتایج شاخص

میانگین غلظت کل فلزات سنگین (مس، سرب و کادمیوم) و برخی ویژگی‌های شیمیایی در نمونه‌های خاک در جدول ۱ به تفکیک پوشش گیاهی نشان داده شده است. نتایج نشان داد که خاک هر چهار ناحیه آهکی، با pH خنثی و مقدار ماده آلی کم می‌باشد. ناحیه ۱ با کاربری مرتع با پوشش غالب درمنه دشتی در جهت شمال‌شرقی کارخانه زغال‌شویی قرار گرفته است (شکل ۱). در این ناحیه به‌طور میانگین، فلز سرب بیش‌ترین غلظت کل (۴۴۶/۵ میلی‌گرم بر کیلوگرم) را در بین سایر فلزات به خود اختصاص داده و بعد از آن کادمیوم (۷۷/۶ میلی‌گرم بر کیلوگرم) و مس (۴۵/۱ میلی‌گرم بر کیلوگرم) قرار گرفته‌اند (جدول ۲). مقایسه میانگین غلظت فلزات سنگین این ناحیه با استاندارد دفتر آب و خاک معاونت

کشاورزی ده برابر بیشتر از حد استاندارد کیفیت محیط‌زیست برای کشور چین در اطراف معدن زغال‌سنگ داباشان بوده است. آن‌ها این افزایش غلظت فلزات را ناشی از فعالیت معدن ذکر کردند (۳۷). به‌علاوه، مطالعات زیادی نشان داده که مصرف کودهای شیمیایی نیز می‌تواند باعث افزایش غلظت فلزات سنگین در اراضی کشاورزی شود (۷ و ۱۸). نتایج شاخص آلودگی نشان داد در ناحیه ۴ بیش‌ترین شاخص زمین‌انباشتگی (۴/۵) مربوط به فلز سرب می‌باشد (جدول ۳). نواحی ۳ و ۴ در سمت غرب کارخانه زغال و به‌طور مشخص در محدوده شهری و صنعتی قرار گرفته‌اند. به‌نظر می‌رسد که در این مناطق خروج سرب از آگروز وسایل نقلیه و همچنین گرد و غبارهای صنعتی توانسته است سبب ایجاد آلاینده‌گی شدید این فلز در خاک این دو ناحیه شود. از میان منابع مختلف آلودگی سرب در محیط، مهم‌ترین و بیش‌ترین منبع آلوده‌کننده اتمسفر، خاک، گیاه و آب، ذرات سرب خروجی از آگروز وسایل نقلیه بنزین‌سوز می‌باشد (۵). نقشه پراکنش فلزات مس، سرب و کادمیوم بر اساس غلظت کل فلزات در منطقه مورد مطالعه در شکل ۳ نشان داده شده است. نقشه پراکنش فلز مس (شکل ۳- الف) گویای آن است که غلظت مس در قسمت غرب کارخانه (منطقه کشاورزی) بیش‌ترین مقدار را به خود اختصاص داده است. بیش‌ترین مقدار سرب (شکل ۳- ب) در نواحی شمال‌غربی و غرب کارخانه که منطقه مسکونی و کشاورزی می‌باشد، مشاهده شد. الگوی مکانی تغییرات غلظت کادمیوم (شکل ۳- ج) نشان داد که مقدار این فلز در اطراف کارخانه و در شمال‌غربی زیاد می‌باشد. بالا بودن غلظت فلزات مس، سرب و کادمیوم در منطقه مطالعاتی را شاید بتوان علاوه بر تأثیر کارخانه به سازندهای زمین‌شناسی منطقه مورد مطالعه نسبت داد. مناطق مرتفع کوهستانی محدوده

زمین‌انباشتگی نشان داد فلز سرب با بیش‌ترین شاخص آلودگی در محدوده خیلی آلوده و شدیداً آلوده و فلزات مس و کادمیوم در محدوده غیرآلوده تا کمی آلوده قرار گرفته است (جدول ۳). در جهت غرب و شمال‌غربی کارخانه زغال‌شویی، ناحیه ۳ با کاربری صنعتی و پوشش غالب تاغ وجود دارد. در این ناحیه میانگین غلظت کل فلزات سرب، کادمیوم و مس در این ناحیه به‌ترتیب برابر با ۶۴۰/۱، ۸۸/۲ و ۵۰/۹ میلی‌گرم بر کیلوگرم اندازه‌گیری شد (جدول ۲). در این ناحیه، غلظت کل فلزات سرب و کادمیوم تقریباً دو تا سه برابر استاندارد دفتر آب و خاک معاونت محیط‌زیست انسانی می‌باشد (۲۴) که نشان از آلودگی بالای این ناحیه به فلزات سنگین مورد مطالعه دارد. همچنین بیش‌ترین مقدار شاخص زمین‌انباشتگی در مورد فلز سرب به‌دست آمد (جدول ۳)؛ بر این اساس، منطقه از نظر آلودگی، در محدوده آلودگی شدید قرار دارد. با توجه به هم‌جوار بودن این ناحیه با کارخانه و با توجه به جهت باد غالب، غلظت بالای این فلزات در ناحیه ۳ دور از انتظار نیست. در ناحیه ۴ با کاربری کشاورزی (پسته)، غلظت کل تمامی فلزات مورد مطالعه نسبت به سایر نواحی بیش‌تر بود (جدول ۲). مقایسه غلظت کل فلزات سنگین در این ناحیه با استاندارد معاونت آب و خاک محیط‌زیست انسانی (۲۰۱۱) نشان از آلودگی فلزات سرب و کادمیوم در این ناحیه دارد (۲۴). ناحیه‌های ۳ و ۴ نسبت به ناحیه ۱ و ۲ دارای مقادیر بیش‌تری از فلزات سنگین بودند. بالا بودن غلظت فلزات مورد مطالعه در نواحی ۳ و ۴ را می‌توان ناشی از باد غالب منطقه (جنوب و جنوب‌غربی) دانست که سبب پراکنده شدن غبار حاصل از کارخانه کک‌سازی و زغال‌شویی در سطح خاک و آلوده شدن خاک به فلزات سنگین شده است. ژانگ و همکاران (۲۰۰۹) نشان دادند که میانگین غلظت مس، کادمیوم و سرب در خاک‌های



کرد. نتایج حمزه و زیرسفی (۲۰۱۰) نشان داد مقدار فلزات مس، روی، سرب و کادمیوم حاصل از پساب خروجی از پساب کارخانه به ترتیب برابر ۰/۱۴، ۰/۶۲، ۰/۳۲ و ۰/۰۹ میلی‌گرم بر لیتر می‌باشد و کاربرد پساب سبب افزایش غلظت فلزات سنگین در خاک اطراف کارخانه زغال‌شویی شده است (۱۲). چونگیو و همکاران (۲۰۱۳) منبع و توزیع مکانی برخی فلزات سنگین را در خاک‌های کشاورزی اطراف معدن زغال‌سنگی در شمال‌شرقی چین مورد مطالعه قرار دادند. نتایج آن‌ها نشان داد که فلز روی دارای منشأ زمین‌شناسی می‌باشد (۷)، در حالی‌که منشأ مس را در منطقه مورد مطالعه مرتبط با فعالیت‌های صنعتی و کشاورزی و منشأ اصلی سرب را گرد و غبار صنعتی دانستند.

کارخانه از نظر سنگ‌شناسی مربوط به دوره ژوراسیک و دارای سازندهای شیل، ماسه سنگ، آهک و رگه‌های زغال‌دار می‌باشد (۲). رگه‌های زغالی بزرگ‌ترین ذخیره زغال را دارا هستند و درصد گوگرد رگه‌های زغالی ۱/۱ تا بیش از ۵ درصد است که اکثراً به شکل پیریت، گالن، ماراکاسیت و کلکوپیریت می‌باشد (۱۳ و ۲۸). یکی از دلایل غلظت بالای سرب، مس و کادمیوم در منطقه می‌تواند وجود کانی‌های گالن، پیریت و کلکوپیریت باشد. کانی گالن یکی از کانی‌های اختصاصی سرب؛ کانی پیریت حاوی عناصری مثل کادمیوم، سرب، کروم و کانی کلکوپیریت هم دارای عناصر نیکل، سرب، مس، روی و کادمیوم می‌باشند. استفاده از پساب آلوده کارخانه را می‌توان یکی دیگر از دلایل افزایش غلظت فلزات سنگین در قسمت شمال‌غربی و غرب کارخانه ذکر

جدول ۲- میانگین غلظت کل فلزات سنگین (میلی‌گرم بر کیلوگرم) و برخی خصوصیات شیمیایی خاک‌های منطقه مورد مطالعه.

**Table 2. Mean concentration of heavy metals (mg kg<sup>-1</sup>) and some chemical properties of soils in the study area.**

	ناحیه ۱ Zone 1	ناحیه ۲ Zone 2	ناحیه ۳ Zone 3	ناحیه ۴ Zone 4
مس Copper	41.1	45.1	50.9	57.3
سرب Lead	446.5	543.4	640.1	692.1
کادمیوم Cadmium	77.6	76.6	88.2	88.5
pH (1:5)	7.4	7.3	7.6	7.1
EC (dS.m <sup>-1</sup> )	0.6	0.3	1.1	9.1
کربن آلی Organic carbon (%)	0.5	0.4	0.6	1
کربنات کلسیم معادل Calcium carbonate equivalent (%)	18	15.1	19.1	14.1

جدول ۳- مقادیر شاخص زمین‌انباشتگی برای فلزات سنگین مورد مطالعه در مناطق نمونه‌برداری.

**Table 3. Geo-accumulation index of heavy metals in the sampling locations.**

عنصر Element	مکان نمونه‌برداری Sample location	شاخص زمین‌انباشتگی Geo-accumulation Index
مس Copper	ناحیه ۱ Zone 1	0.7 <sup>c</sup>
	ناحیه ۲ Zone 2	0.9 <sup>bc</sup>
	ناحیه ۳ Zone 3	1.1 <sup>ab</sup>
	ناحیه ۴ Zone 4	1.2 <sup>a</sup>
سرب Lead	ناحیه ۱ Zone 1	3.9 <sup>b</sup>
	ناحیه ۲ Zone 2	4.9 <sup>ab</sup>
	ناحیه ۳ Zone 3	4.4 <sup>a</sup>
	ناحیه ۴ Zone 4	4.5 <sup>a</sup>
کادمیوم Cadmium	ناحیه ۱ Zone 1	1.3 <sup>a</sup>
	ناحیه ۲ Zone 2	1.1 <sup>a</sup>
	ناحیه ۳ Zone 3	1.1 <sup>a</sup>
	ناحیه ۴ Zone 4	1.4 <sup>a</sup>

برای هر فلز سنگین، میانگین‌های دارای حروف مشترک از لحاظ آماری در سطح ۵ درصد معنی‌دار نیستند.

For any heavy metal, the means with the same letter are not significant at  $P < 0.05$ .

سنگین بیش‌ترین مقدار و شکل محلول و تبادلی، کم‌ترین مقدار را به خود اختصاص داده است. در این ناحیه برای هر سه فلز، مقدار شکل‌های شیمیایی

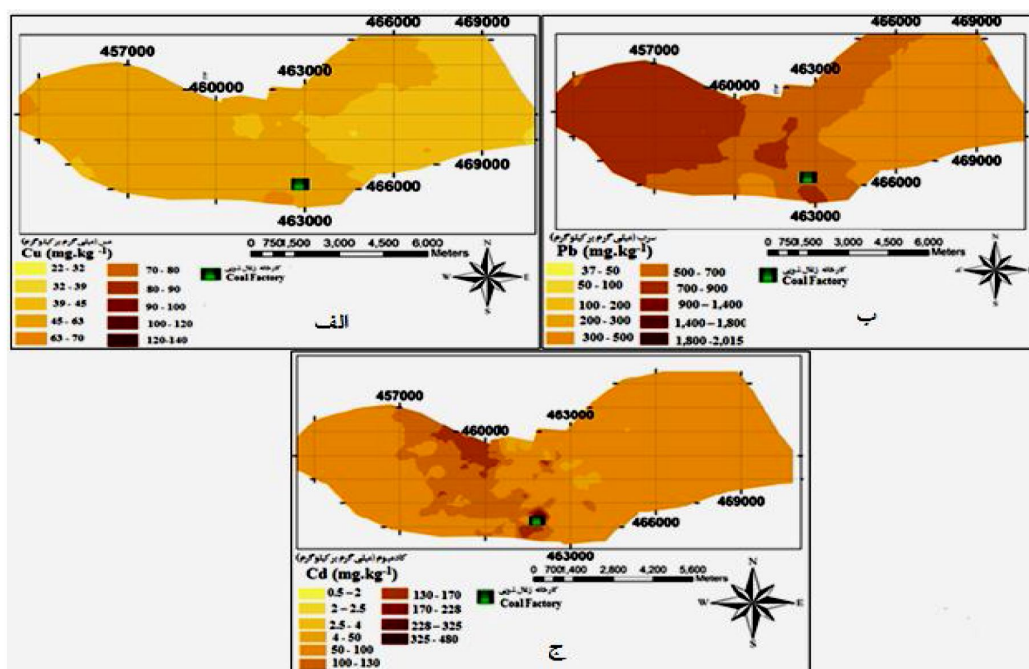
توزیع شکل‌های شیمیایی فلزات مس، کادمیوم و سرب نشان داد که در ناحیه ۱ با کاربری مرتع با پوشش غالب درمنه دشتی، شکل باقی‌مانده فلزات

فلزات به شکل باقی‌مانده در خاک وجود دارد که قابلیت تحرک و دسترسی پایینی دارد. از بین شکل‌های شیمیایی، بخش محلول و تبدلی بیش‌ترین قابلیت دسترسی را در خاک دارا هستند (۳۳). در نواحی ۲، ۳ و ۴ غلظت بالای کادمیوم در بخش محلول و تبدلی به‌دلیل قابلیت دسترسی زیاد می‌تواند مخاطرات زیست‌محیطی را به همراه داشته باشد.

شکل ۴ توزیع شکل‌های شیمیایی فلزات سنگین مورد مطالعه را در چهار ناحیه به تفکیک پوشش گیاهی نشان می‌دهد. توزیع فلزات مس و سرب در تمامی نواحی مورد مطالعه به‌گونه‌ای بود که شکل محلول و تبدلی فلزات مورد مطالعه در تمامی نواحی نسبت به سایر شکل‌های شیمیایی درصد کم‌تری را دارا می‌باشد. این نتایج با نتایج تولتز و رگر (۲۰۰۲) که به بررسی توزیع فلزات مس، روی، سرب و کادمیوم در اطراف معدنی غنی از پیریت در شمال سوئد پرداختند، مطابقت داشت (۳۲). نتایج آن‌ها نشان داد که شکل باقی‌مانده فلزات مس و سرب نسبت به سایر شکل‌ها درصد بیش‌تری را به خود اختصاص داد. وانگ و همکاران (۲۰۰۹) نیز در بررسی توزیع فلزات سنگین در اطراف کارخانه ذوب سرب و روی در چین نشان دادند که شکل باقی‌مانده بیش‌ترین مقدار را در بین سایر شکل‌های فلزات سنگین را دارا می‌باشد (۳۶).

فلزات مورد مطالعه از روند شکل باقی‌مانده < شکل متصل به ماده آلی < شکل متصل به اکسیدهای آهن و منگنز < شکل محلول و تبدلی پیروی کرد (جدول ۴). در سایر نواحی (ناحیه ۲، ۳ و ۴) نیز برای فلزات مس و سرب، شکل باقی‌مانده بیش‌ترین مقدار و شکل محلول و تبدلی کم‌ترین مقدار را به خود اختصاص دادند. در این نواحی توزیع شکل‌های فلزات مس و سرب به‌صورت شکل باقی‌مانده < شکل متصل به ماده آلی < شکل متصل به اکسیدهای آهن و منگنز < شکل محلول و تبدلی بود (جدول ۴). در این نواحی، توزیع شکل‌های شیمیایی برای فلز کادمیوم متفاوت از فلزات مس و سرب بود به‌گونه‌ای که کادمیوم در نواحی ۲، ۳ و ۴ به‌طور عمده به شکل باقی‌مانده، محلول و تبدلی مشاهده شد. در این سه ناحیه شکل متصل به اکسیدهای آهن و منگنز کم‌ترین مقدار را در بین شکل‌های کادمیوم دارا بود. شکل‌های شیمیایی کادمیوم از روند شکل باقی‌مانده < شکل محلول و تبدلی < شکل متصل به ماده آلی < شکل متصل به اکسیدهای آهن و منگنز پیروی کرد (جدول ۴).

قابلیت دسترسی و تحرک فلزات سنگین براساس نظریه تسایر و همکاران (۱۹۷۹) به‌صورت محلول و تبدلی < متصل به اکسیدهای آهن و منگنز < متصل به مواد آلی < باقی‌مانده می‌باشد. اگرچه در منطقه مورد مطالعه غلظت بالای فلزات سرب، مس و کادمیوم اندازه‌گیری شد، ولی بخش عمده‌ای از این



شکل ۳- توزیع مکانی فلزات سنگین در سطح خاک منطقه مورد مطالعه.

Figure 3. Spatial distribution of heavy metals in soil surface of the study area.

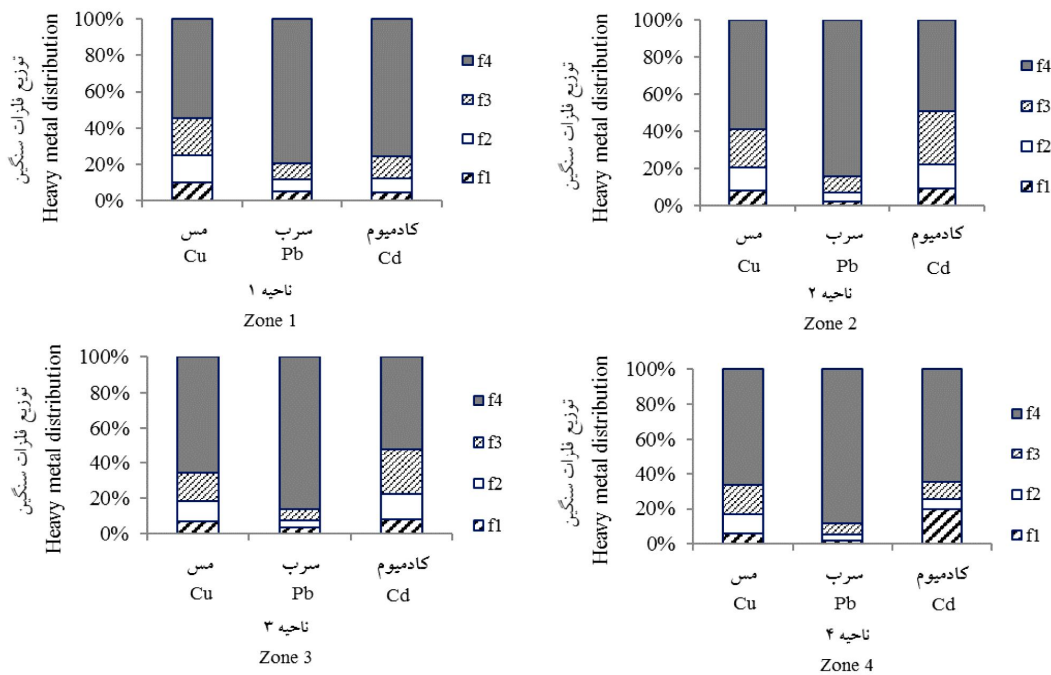
جدول ۴- میانگین توزیع شکل‌های شیمیایی فلزات سنگین در مناطق مورد مطالعه (میلی‌گرم بر کیلوگرم).

Table 4. The mean distribution of chemical forms of heavy metals in the study areas ( $\text{mg kg}^{-1}$ ).

		مس Copper	سرب Lead	کادمیوم Cadmium
ناحیه ۱ Zone 1	$f_1$	3.9	23.6	4.7
	$f_2$	7.9	28.1	7.6
	$f_3$	8.8	75.4	11.9
	$f_4$	21.1	356.9	74.5
ناحیه ۲ Zone 2	$f_1$	3.5	4.77	25.6
	$f_2$	5.6	23.7	7.7
	$f_3$	9.1	44.6	11.5
	$f_4$	26.1	421.9	35.3
ناحیه ۳ Zone 3	$f_1$	3.1	4.1	26.2
	$f_2$	5.7	24.5	7.7
	$f_3$	8.7	47.3	12.2
	$f_4$	34.8	631.5	85.7
ناحیه ۴ Zone 4	$f_1$	3.7	4.8	29.4
	$f_2$	5.6	26.2	7.6
	$f_3$	8.1	42.1	12.4
	$f_4$	33.6	873	56.3

$f_1$ : جزء تبادلی،  $f_2$ : جزء قابل احیا (متصل به اکسیدهای آهن)،  $f_3$ : جزء قابل اکسید (متصل به مواد آلی)،  $f_4$ : جزء باقی‌مانده.

$f_1$ : Soluble and exchangeable fraction,  $f_2$ : Reducible fraction (iron and manganese oxides bound heavy metal),  $f_3$ : Oxidizable fraction (Organically bound heavy metal),  $f_4$ : Residual fraction.



شکل ۴- توزیع شکل‌های شیمیایی عناصر سنگین در خاک‌های مناطق مورد مطالعه، f<sub>1</sub>: جزء تبادلی، f<sub>2</sub>: جزء احیایی (متصل به اکسیدهای آهن)، f<sub>3</sub>: جزء اکسیدی (متصل به مواد آلی)، f<sub>4</sub>: جزء باقی‌مانده.

Figure 4. The distribution of heavy metal fractions in the soil of study area, f<sub>1</sub>: Soluble and exchangeable fraction, f<sub>2</sub>: Reducible fraction (iron and manganese oxides bound heavy metal), f<sub>3</sub>: Oxidizable fraction (Organically bound heavy metal), f<sub>4</sub>: Residual fraction.

قابل دسترس محلول و تبادلی مشاهده شد. بنابراین می‌توان انتظار داشت که قابلیت دسترسی بالای این فلز در این ناحیه سبب ورود این فلز به چرخه غذایی انسان گردد. منابع ورودی آنتروپوژنیک و لیتوژنیک می‌توانند بر روند تفکیک شیمیایی فلزات سنگین در خاک تأثیر داشته باشند. نتایج تفکیک شکل‌های شیمیایی فلزات مس، سرب و کادمیوم در دو نمونه شاهد (زمینه) از شکل باقی‌مانده < شکل متصل به ماده آلی < شکل متصل به اکسیدهای آهن و منگنز < شکل محلول و تبادلی پیروی کرد. بنابراین می‌توان انتظار داشت که سهم بالای شکل تبادلی و متصل به مواد آلی فلزات کادمیوم و مس در منطقه مورد مطالعه ناشی از تأثیر منابع آنتروپوژنیک علاوه بر منابع طبیعی باشد. نتایج نانونی و همکاران (۲۰۱۱) در بررسی توزیع فلزات مس، سرب و روی در اطراف معدنی در

به‌طورکلی درصد توزیع فلزات سرب و مس در نواحی مورد مطالعه نشان داد که این فلزات به‌طور عمده به شکل‌های غیرقابل دسترس وجود دارند، به‌طوری‌که بیش از ۸۵ درصد از غلظت مس و سرب را شکل باقی‌مانده و شکل متصل به اکسیدهای آهن و منگنز تشکیل داده است. این نتایج نشان از تحرک پایین و فراهمی زیستی کم مس و سرب در منطقه مورد مطالعه دارد. در مقابل، فلز کادمیوم بیش‌تر به شکل باقی‌مانده و شکل محلول و تبادلی در خاک مشاهده شد. از آن‌جا که شکل محلول و تبادلی بیش‌ترین قابلیت دسترسی را در خاک داراست بنابراین فلز کادمیوم می‌تواند خطرات زیست‌محیطی را در منطقه مورد مطالعه به همراه داشته باشد. در ناحیه ۴ با کاربری کشاورزی در مقایسه با سایر نواحی، درصد بیش‌تری از فلز کادمیوم به شکل‌های

زمین‌انباشتگی فلز سرب آلودگی بیش‌تری را نسبت به دو فلز مس و کادمیوم نشان داد، اما بررسی توزیع فلزات مورد مطالعه در منطقه مطالعاتی بیان‌کننده این است که تجمع فلز سرب در شکل باقی‌مانده نسبت به فلزات کادمیوم و مس بیش‌تر است. بنابراین می‌توان گفت براساس نتایج توزیع شکل‌های مختلف فلزات سنگین خطر آلودگی فلزات کادمیوم و مس در منطقه مورد مطالعه بیش‌تر است. نکته قابل‌توجه این است که ناحیه ۴ با کاربری کشاورزی درصد بیش‌تری از فلز کادمیوم را به‌صورت شکل‌های قابل دسترس به خود اختصاص داده که می‌تواند مخاطرات زیست‌محیطی بیش‌تری را در این ناحیه نسبت به سایر نواحی به‌همراه داشته باشد.

شمال کوزوو نشان داد منابع آنتروپوژنیک در توزیع این فلزات در خاک نقش داشته و بیش‌ترین تأثیر آن در بخش‌های تبادلی و احیایی (متصل به مواد آلی) بوده است. همچنین نتایج این پژوهشگران نشان داد منابع آنتروپوژنیک باعث شده که برخی از این فلزات سنگین از حالت جزءبندی طبیعی خارج شوند (۲۲).

### نتیجه‌گیری کلی

نتایج حاصل از مطالعه خاک‌های مناطق اطراف کارخانه زغال‌شویی زرند نشان داد میانگین غلظت کل فلزات مس، سرب و کادمیوم در هر چهار منطقه مورد مطالعه بیش‌تر از استاندارد دفتر کیفیت محیط‌زیست انسانی بود که نشان‌دهنده خطر آلودگی این فلزات در منطقه مطالعاتی می‌باشد. براساس نتایج شاخص

### منابع

1. Acosta, J.A., Faz, A., Martínez-Martínez, S., Zornoza, R., Carmona, D.M., and Kabas, S. 2011. Multivariate statistical and GIS-based approach to evaluate heavy metals behavior in mine sites for future reclamation. *J. Geochem. Exp.* 109: 1. 8-17.
2. Adriano, D.C. 2001. Trace elements in the terrestrial environment. Springer-Verlag, New York.
3. Ajayi, A., and Kamson, O.F. 1983. Determination of lead in roadside dust in Lagos City by atomic absorption spectrophotometry. *Environ. Int.* 9: 397-400.
4. Black, C.A., Evans, D.D., White, J.L., Ensminger, L.E., and Clark, F.E. 1965. American Society of Agronomy: Madison. WI, USA, Pp: 1179-1237.
5. Cao, S., Duan, X., Zhao, X., Wang, B., Ma, J., Fan, D., Sun, C., He, B., Wei, F., and Jiang, G. 2015. Levels and source apportionment of children's lead exposure: Could urinary lead be used to identify the levels and sources of children's lead pollution. *Environmental Pollution*. 199: 18-25.
6. Chen, C.W., Kao, C.M., Chen, C.F., and Dong, C.D. 2007. Distribution and accumulation of heavy metals in the sediments of Kaohsiung Harbor, Taiwan. *Chemosphere*. 66: 8. 1431-1440.
7. Chongyu, C., Liu, J., Wang, Y., Sun, L., and Yu, H. 2013. Multivariate and geostatistical analyses of the spatial distribution and sources of heavy metals in agricultural soil in Dehui, Northeast China. *Chemosphere*. 92: 5. 517-523.
8. Dong, J., Yang, Q.W., Sun, L.N., Zeng, Q., Liu, S.J., Pan, J., and Liu, X.L. 2011. Assessing the concentration and potential dietary risk of heavy metals in vegetables at a Pb/Zn mine site, China. *Environmental Earth Sciences*. 64: 5. 1317-1321.
9. Förstner, U., Ahlf, W., Calmano, W., and Kersten, M. 1990. Sediment criteria development. Springer Berlin Heidelberg, Pp: 311-338.
10. Fytianos, K., Katsianis, G., Triantafyllou, P., and Zachariadis, G. 2001. Accumulation of heavy metals in vegetables grown in an industrial area in relation to soil. *Bulletin of environmental contamination and toxicology*. 67: 3. 423-430.

11. Gleyzes, C., Tellier, S., and Astruc, M. 2002. Fractionation studies of trace elements in contaminated soils and sediments: a review of sequential extraction procedures. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*. 21: 6. 451-467.
12. Hamze, A.D., and Zerisfi, A.M. 2010. This hydrochemical some toxic elements in Zarand coal washing factory waste and clearing it. *J. Appl. Geol.* 3: 182-194. (In Persian)
13. Hower, J.C., and Robertson, J.D. 2003. Clausthalite in coal. *Inter. J. Coal Geol.* 53: 4. 219-225.
14. Huang, S.H. 2014. Fractional distribution and risk assessment of heavy metal contaminated soil in vicinity of a lead/zinc mine. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. 24: 10. 3324-3331.
15. Kaasalainen, M., and Yli-Halla, M. 2003. Use of sequential extraction to assess metal partitioning in soils. *Environmental Pollution*. 126: 2. 225-233.
16. Karami, M., Afyuni, M., Khoshgoftarmanesh, A.H., Papritz, A., and Schulin, R. 2009. Grain zinc, iron and copper concentrations of wheat grown in central Iran and their relationships with soil and climate variables. *J. Agric. Food Chem.* 57: 10876-10882.
17. Keller, A., and Schulin, R. 2003. Modelling regional-scale mass balances of phosphorus, cadmium and zinc fluxes on arable and dairy farms. *Europ. J. Agron.* 20: 1. 181-198.
18. Kim, J.Y., Kim, K.W., Ahn, J.S., Ko, I., and Lee, C.H. 2005. Investigation and risk assessment modeling of As and other heavy metals contamination around five abandoned metal mines in Korea. *Environmental Geochemistry and Health*. 27: 2. 193-203.
19. Li, J., Xie, Z.M., Zhu, Y.G., and Naidu, R. 2005. Risk assessment of heavy metal contaminated soil in the vicinity of a lead/zinc mine. *J. Environ. Sci. (China)*. 6: 881-885.
20. Li, Z., Ma, Z., van der Kuijp, T.J., Yuan, Z., and Huang, L. 2014. A review of soil heavy metal pollution from mines in China: pollution and health risk assessment. *Science of the total environment*. 468: 843-853.
21. Muller, G. 1969. Index of geoaccumulation in sediments of the Rhine River. *Geol. J.* 2: 108-118.
22. Nannoni, F., Protano, G., and Riccobono, F. 2011. Fractionation and geochemical mobility of heavy elements in soils of a mining area in northern Kosovo. *Geoderma*. 161: 1. 63-73.
23. Qian, Y., Chen, C., Zhang, Q., Li, Y., Chen, Z., and Li, M. 2010. Concentrations of cadmium, lead, mercury and arsenic in Chinese market milled rice and associated population health risk. *Food Control*. 21: 12. 1757-1763.
24. Quality standards of soil resources and their manuals. 2011. Human environment fellowship, office of soil water, 166p. (In Persian)
25. Quevauviller, P., Rauret, G., López-Sánchez, J.F., Rubio, R., Ure, A., and Muntau, H. 1997. Certification of trace metal extractable contents in a sediment reference material (CRM 601) following a three-step sequential extraction procedure. *Science of the Total Environment*. 205: 2. 223-234.
26. Rastmanesh, F., Moore, F., and Keshavarzi, B. 2010. Speciation and phytoavailability of heavy metals in contaminated soils in Sarcheshmeh area, Kerman Province, Iran. *Bulletin of environmental contamination and toxicology*. 85: 5. 515-519.
27. Rhoades, J.D. 1996. Salinity: Electrical conductivity and total dissolved solids. *Methods of Soil Analysis*. 3: 417-435.
28. Shahabpour, J., Doorandish, M., and Abbasnejad, A. 2005. Mine-drainage water from coal mines of Kerman region, Iran. *Environmental Geology*. 47: 7. 915-925.
29. Shahbazi, A., Safyanian, A.R., Mirghafari, N.A., and Eyngholaei, M.R. 2012. Soil contamination with heavy metals pollution index factor, the factor accumulation and a comprehensive index of pollution (Case study: city Nahavand). *Environ. Dev. J.* 3: 5. 31-38. (In Persian)
30. Shayestehfar, M., and Rezaei, A. 2011. Copper mine pollution rate and distribution of heavy metals using geochemical data and statistical analysis. *J. Min. Engin.* 6: 11. 34-25. (In Persian)

31. Solgi, E., Esmaili-Sari, A., Riyahi-Bakhtiari, A., and Hadipour, M. 2012. Soil contamination of metals in the three industrial estates, Arak, Iran. *Bulletin of environmental contamination and toxicology*. 88: 4. 634-638.
32. Stoltz, E., and Greger, M. 2002. Accumulation properties of As, Cd, Cu, Pb and Zn by four wetland plant species growing on submerged mine tailings. *Environmental and Experimental Botany*. 47: 3. 271-280.
33. Tessier, A., Campbell, P.G., and Bisson, M. 1979. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analytical chemistry*. 51: 7. 844-851.
34. Thomas, G.W. 1996. Soil pH and soil acidity. *Methods of soil analysis*. 3: 475-490.
35. Walkley, A., and Black, I.A. 1934. An examination of the Degtjareff method for determining soil organic matter and a proposed modification of the chromic acid titration method. *Soil Science*. 37: 1. 29-38
36. Wang, J., Zhang, C.B., and Jin, Z.X. 2009. The distribution and phytoavailability of heavy metal fractions in rhizosphere soils of *Paulownia fortunei* (seem) Hems near a Pb/Zn smelter in Guangdong, PR China. *Geoderma*. 148: 3. 299-306.
37. Zhang, X., Lin, F., Jiang, Y., Wang, K., and Feng, X. 2009. Variability of total and available copper concentrations in relation to land use and soil properties in Yangtze River Delta of China. *Environmental Monitoring and Assessment*. 155: 205-213.
38. Zhang, X.W., Yang, L.S., Li, Y.H., Li, H.R., Wang, W.Y., and Ye, B.X. 2012. Impacts of lead/zinc mining and smelting on the environment and human health in China. *Environmental Monitoring and Assessment*. 184: 2261-73.
39. Zhong, Y.F., and Holland, P.W. 2011. HomeoDB2: functional expansion of a comparative homeobox gene database for evolutionary developmental biology. *Evolution and development*. 13: 6. 567-568.
40. Żukowska, J., and Biziuk, M. 2008. Methodological evaluation of method for dietary heavy metal intake. *J. Food Sci*. 73: 2. 21-29.





Gorgan University of Agricultural  
Sciences and Natural Resources

*J. of Water and Soil Conservation, Vol. 24(2), 2017*  
<http://jwsc.gau.ac.ir>

## **Spatial distribution of heavy metals and fractionation in soils around Zarand coal washing factory**

**M. Aeeneh-Heydari<sup>1</sup>, \*M. Hejazi-Mehrzi<sup>2,3</sup>, A. Jafari<sup>2</sup> and M. Yousefifard<sup>4</sup>**

<sup>1</sup>M.Sc. Graduate, Dept. of Soil Science, Shahid Bahonar University of Kerman, <sup>2</sup>Assistant Prof., Dept. of Soil Science, Shahid Bahonar University of Kerman, <sup>3</sup>Assistant Prof., Research and Technology Institute of Plant Production (RTIPP), Shahid Bahonar University of Kerman, <sup>4</sup>Assistant Prof., Dept. of Natural Resources and Environmental, Payam Noor University of Tehran

Received: 12/05/2016; Accepted: 06/06/2017

### **Abstract**

**Background and Objectives:** Environmental pollution by heavy metals has been known as a serious problem associated with industrialization. Due to high stability nature, heavy metals could be accumulated in soils at toxic levels and insert to human food chain. The total concentration of heavy metals can indicate the extent of contamination, but is not usually an accurate indication of the bioavailability, mobility and phyto-toxicity and thus the fractionation procedures have been used to show environmental risks of toxic metals. Heavy metals in soils occurred in soluble, exchangeable, organically bound, oxides bound and residual fractions. There is limited information about bioavailability heavy metals in soils around coal washing factories of Iran. This study was conducted to investigate the distribution of chemical fractions of copper, lead and cadmium in a coal washing factory located in Zarand.

**Materials and Methods:** The study area (Zarand coal washing plant) is located about 70 kilometers from Kerman city (Western Iran). A nested grid sampling scheme was adopted using Google Earth. In this study, 4 areas were selected according to dominant vegetation. Composite soil samples (5 samples per point) were systematically collected from 0 to 30 cm depth. Soil samples were air dried and passed through a 2 mm sieve. For determination of total concentration of heavy metals (Cu, Cd and pb), 20 mL of 5N HNO<sub>3</sub> was added to 0.2 g of soil samples and heated for 10 minutes and then kept at room temperature for 24 h. after centrifuge, the concentration of heavy metals was determined using atomic absorption spectrometer. Chemical fractions of heavy metals including acid-soluble/exchangeable fraction, reducible (bound to Fe-Mn oxides), oxidizable (bound to organic matter) and residual fractions were sequentially extracted. After each successive extraction, separation was carried out by centrifugation at 3000 rpm for 30 min. the supernatant was filtered with Whatman 42 filter. The concentration of Cu, Cd and pb in supernatant was determined using atomic absorption spectrophotometer.

**Results:** The results showed that the total contents of Cu, Pb and Cd in 4 areas was higher than the standard range provided by Iranian soil and water office of human environment Bureau, showing the serious pollution of studied heavy metals in soils. Based on Geoaccumulation Index (GI), site 4 were highly polluted by Pb whereas Cu and Cd were in non-polluted to slightly polluted status. Spatial distribution of heavy metals showed that the highest content of Cd, Pb and Cu were found in the northwest and the west direction of factory with agricultural land use showing the alarming status of this area. In all sites, the residual and exchangeable fractions of heavy metals had the greatest and lowest values among other fractions, respectively. The distribution of studied metals (Cu, Cd and Pb) were lined in the order of residual fraction > reducible fraction > oxidizable fraction > exchangeable fraction.

**Conclusion:** According to average concentration presented by soil and water office of human environment Bureau, Cu, Pb and Cd values are in alarming status. The changes in chemical fractions of Cu and Pb following the order of residual > Reducible > Oxidizable fraction > exchangeable. Based on Geo-accumulation Index (GI), the areas were highly polluted by Pb. The results showed that in comparison with Cd and Cu, the main fraction of Pb is deposited in residual fraction in soil. Based on these results, the Cd and Cu are more dangerous than Pb in this region and are capable to transport in food chain.

**Keywords:** Coal washing, Environmental pollution, Fractionation, Heavy metals, Liability

---

\* Corresponding Author; Email: mhejazi@uk.ac.ir

