فصلنامه علوم‌محیطی، دوره دوازدهم، شماره ۲، تابستان ۱۳۹۳

۳۰-۱۹

بررسی توزیع فلزات‌سنگین Ni، Cr، Sr، Cu و Zn در رسوبات دانه‌ریز تالاب انزلی

حمیدرضا پاکزاد[۱*]، مهرداد پسندی[۱]، اردشیر رومیانی[۲] و مهدی کمالی[۳]

[۱] استادیار گروه زمین‌شناسی، دانشکده علوم، دانشگاه اصفهان، اصفهان

[۲] دانشجوی کارشناسی ارشد رسوب‌شناسی و سنگ‌شناسی رسوبی، دانشکده علوم، دانشگاه اصفهان، اصفهان

[۳] مربی گروه مهندسی شیمی، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه اصفهان، اصفهان

تاریخ دریافت: ۹۲/۳/۱۸ تاریخ پذیرش: ۹۳/۵/۲۶

چکیده

تالاب انزلی از لحاظ شرایط خاص اکولوژیک، اقتصادی و اجتماعی اهمیت زیادی دارد. رودخانه‌های متعددی با عبور از جنگل، شهر و روستاهای اطراف این تالاب، انواع گوناگونی از آلاینده‌ها را در آن تخلیه می‌کنند. برای تعیین غلظت فلزات‌سنگین و عوامل فیزیکوشیمیایی و رسوبی موثر بر تمرکز نسبی آن‌ها در رسوبات تالاب انزلی از ۲۲ نقطه واقع در رودخانه‌های ورودی‌به تالاب و کانال‌های ارتباطی تالاب با دریا نمونه‌برداری صورت گرفت. دانه‌بندی، آنالیز کانی‌های رسی، Eh و pH، مقدار ماده آلی و کربنات‌کلسیم رسوبات دانه‌ریز (گلی) اندازه‌گیری شد و غلظت فلزات‌سنگین Ni، Cr، Sr، Cu و Zn در این رسوبات تعیین گردید. کانی‌های رسی اصلی این رسوبات به‌ترتیب فراوانی شامل مونت‌موریونیت، ایلیت، کلریت و کائولینیت می‌باشند. عناصر کروم، مس و نیکل در نمونه‌هایی که فراوانی رس بیش‌تر است، افزایش نشان می‌دهند و غلظت عنصر روی در نمونه‌هایی که حاوی کانی‌های مونت‌موریونیت و ایلیت می‌باشند، بیش‌تر است. افزایش مواد آلی رسوبات، با افزایش غلظت عناصر کروم و مس و کاهش غلظت عنصر نیکل مطابقت دارد. در نمونه‌های حاوی آهن و منگنز بیش‌تر، غلظت عنصر نیکل نیز بیش‌تر است. کربنات‌کلسیم با غلظت عنصر استرانسیوم همبستگی مثبت دارد. بر اساس فاکتور غنی‌شدگی، عناصر مس و روی فقط در یک نمونه غنی‌شدگی متوسط نشان می‌دهند. غنی‌شدگی عناصر نیکل، استرانسیم و کروم در رسوبات تالاب انزلی حداقل است.

کلمات‌کلیدی: فلزات‌سنگین، رسوبات دانه‌ریز، تالاب انزلی، غنی‌شدگی، کانی‌های رسی.

Distribution of Ni, Cr, Sr, Cu, and Zn in the Fine-Grained Sediments of Anzali Wetland

Hamid Reza Pakzad,[1]* Mehrdad Pasandi,[1] Ardeshir Romiani[2] & Mahdi Kamali[3]

[1] *Assistant Professor, Department of Geology, Faculty of Science, University of Isfahan, Isfahan*

[2] *MSc. Student in Sedimentology and Sedimentary Rock, Faculty of Science, University of Isfahan, Isfahan*

[3] *Instructor of Analytical Chemistry, Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, University of Isfahan, Isfahan*

Abstract

The Anzali wetland is highly important for the particular ecologic, economic and social conditions. Several rivers discharge to Anzali wetland after passing through surrounding forests, towns and villages. Sampling of the sediments of Anzali wetland was carried out at 22 sampling points located in the inflowing rivers and the canals connecting the wetland to the Caspian Sea in order to determine the heavy metals concentrations and also physicochemical properties influencing concentration of these elements. The major clay minerals of these sediments are montmorillonite, chlorite and kaolinite in their order of abundances. The result showed that the concentration of Cr, Cu and Ni increased in the samples with higher amount of clay and the Zn concentration increases in the samples containing montmorillonite and illite. Increases of the Cr and Cu concentrations and decreases in the Ni concentration conform to increase in the amount of TOC. The Ni concentration was higher in the samples with higher Fe and Mn concentration. The amount of calcium carbonate is positively correlated with the Sr concentration. According to the enrichment factor, Cu and Zn showed average enrichment in just one sample. Ni, Sr and Cr were depleted in the fine-gained sediments of Anzali wetland.

Keywords: Heavy metals, Fine-grained sediments, Anzali wetland, Enrichment, Clay minerals.

* Corresponding author. *E-mail Address*: hpakzad@sci.ui.ac.ir

۱- مقدمه

تالاب‌ها و مناطق حفاظت‌شده بخشی از مهم‌ترین اکوسیستم‌های کره زمین محسوب می‌شوند. این مناطق نواحی امنی برای حیات وحش به‌شمار می‌روند [۱]. اهمیت آن‌ها در تأمین نیازهای بشر توجه موسسات بین‌المللی متعددی را به‌خود جلب کرده است. امروزه آلودگی محیط توسط فلزات‌سنگین به‌عنوان یک مشکل جهانی مطرح می‌باشد [۲]. وجود رسوبات در آب‌ها و بستر محیط‌های آبی به‌علت تمایل یون‌های فلزی برای جذب توسط رسوبات نقش مهمی در انتقال و تثبیت فلزات‌سنگین در این محیط‌ها ایفا می‌کند. فلزات‌سنگین با ورود به محیط‌های آبی جذب رسوبات شده و از فاز محلول خارج و به فاز جامد وارد می‌شوند [۲، ۳]. رسوبات محل نهایی تجمع فلزات‌سنگین در محیط‌های آبی هستند، اما تحت شرایطی فلزات‌سنگین می‌توانند آزاد شده و به‌عنوان منبع ثانویه آلودگی در آب عمل کنند [۴]. فلزات‌سنگین موجود در رسوبات به‌صورت طبیعی از فرسایش بر جای سنگ‌های حاوی این فلزات و رسوب‌زایی حاصل از آن در محیط رسوبی متمرکز می‌شوند که در این میان فلزاتی که تحرک کم‌تری داشته و پایدارترند، در محیط رسوبی اولیه باقی مانده و فلزاتی که قابلیت تحرک بیش‌تری دارند، تحت تأثیر برخی فاکتورهای فیزیکی، شیمیایی (نظیر حرارت، pH و Eh) و بیوشیمیایی در محیط رسوبی به اشکال مختلف به‌حرکت درمی‌آیند [۵].

تالاب انزلی، با مساحتی حدود ۱۹۳ کیلومتر مربع و با مختصات جغرافیایی '۲۵ و °۳۷ تا '۳۰ و °۳۷ عرض شمالی و'۲۵ و °۴۹ تا '۳۰ و °۴۹ طول شرقی در جنوب دریای خزر و استان گیلان واقع شده (شکل ۱) و توسط رشته‌کوه‌های البرز و تالش به‌صورت کمانی احاطه گردیده است. این تالاب از ۴ زیرحوضه و یا زیر تالاب های آبکنار، سیاه کشیم، هندخاله و شیجان تشکیل شده است و توسط کانال‌های نهنگ، سوسر، کشتی رانی و شنبه بازار به دریاچه خزر متصل است. رودخانه‌های شیجان، پیر بازار، پسیخان، سیاه درویشان، ماسوله، چمثقال، سیاه کشیم، بهمبر و آبکنار از رودخانه‌های اصلی تامین کننده آب این تالاب می‌باشند (شکل ۱).

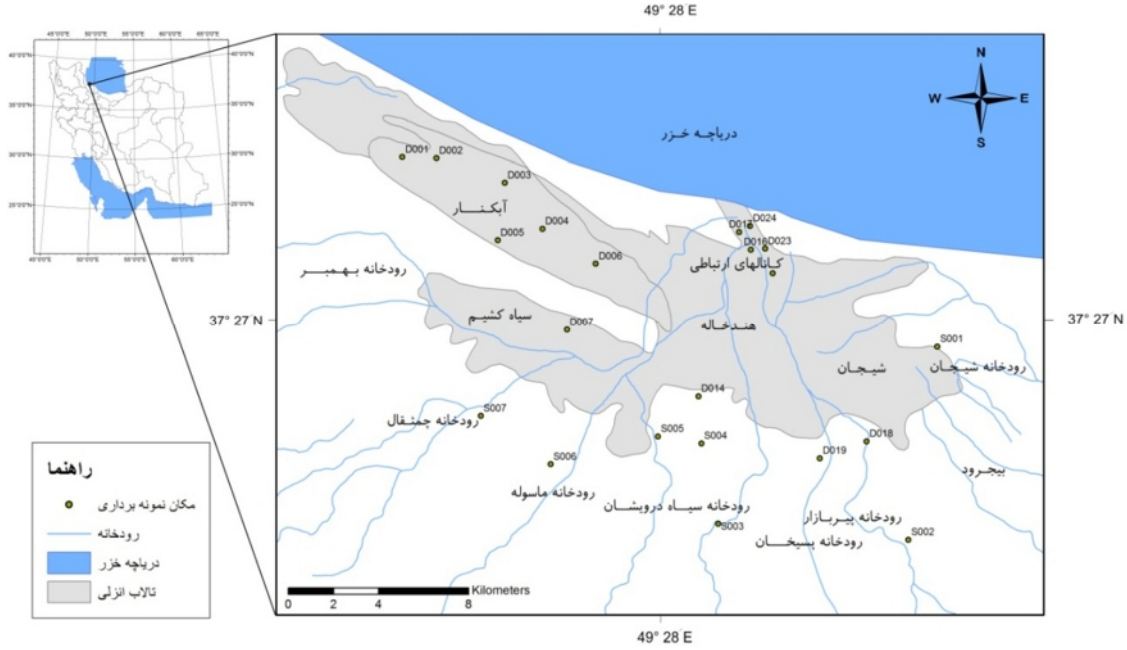
تالاب انزلی یکی از مهم‌ترین تالاب‌های دنیا بوده و باتوجه‌به ارزش اکولوژیکی و محیط‌زیستی آن، نقش مهمی نیز در اقتصاد منطقه ایفا می‌کند. این تالاب ارزش ویژه‌ای برای افزایش فرآورده‌های گیاهی و جانوری، تکثیر ماهیان اقتصادی دریای خزر، جذب توریست، کنترل سیلاب منطقه، حمل و نقل داخلی، تجارت خارجی و تحقیقات علمی دارد [۶، ۷]. در طی سال‌های گذشته با افزایش سریع جمعیت و توسعه شهرنشینی و صنعت، ورود فاضلاب‌های خانگی، صنعتی و کشاورزی و تخلیه زباله‌ها در نقاط مختلف تالاب، رودخانه‌های منتهی به آن و کانال‌های ارتباطی تالاب با دریا بر میزان آلودگی‌ها افزوده شده است [۸]. یکی از تأثیرات این آلاینده‌ها، افزایش غلظت فلزات‌سنگین در آب و رسوبات تالاب است که می‌تواند سلامت این اکوسیستم را به‌خطر اندازد [۹].

در این تحقیق سعی شده است که با بررسی عوامل فیزیکوشیمیایی موثر بر میزان غلظت فلزات‌سنگین Ni، Cr، Sr، Cu و Zn در رسوبات دانه‌ریز تالاب انزلی، منشأ احتمالی آلودگی‌های این عناصر مشخص گردد.

۲- مواد و روش‌ها

پس از انجام مطالعات اولیه، در ۱۳نقطه از رسوبات بستر تالاب و کانال‌های ارتباطی تالاب با دریا توسط نمونه‌گیر گراب (grab) و در ۹نقطه از بستر رودخانه‌های ورودی‌به تالاب توسط بیلچه نمونه‌برداری صورت پذیرفت (شکل ۱).

برای اندازه‌گیری Eh و pH رسوبات از روش الکتریکی استفاده گردید [۱۰]. میزان ماده آلی موجود در نمونه‌ها نیز با استفاده از روش سوزاندن اندازه‌گیری شد [۱۱]. جهت تعیین میزان کربنات‌کلسیم از روش وزن‌سنجی استفاده گردید [۱۲]. دانه‌بندی رسوبات توسط دستگاه Laser Particle Size Analyzer مدل Analysette 22 انجام شد. برای تعیین نوع کانی‌های رسی، تعداد ۶ نمونه از رسوبات که حاوی مقدار زیادی گل بودند انتخاب شده و پس از جداسازی ذرات در اندازه رس با استفاده از روش پیپت‌سنجی و آماده‌سازی‌های اولیه، تعدادی پلاک در شرایط مختلف (دمای عادی و ۵۵۰ درجه سانتی‌گراد و در مجاورت اتیلن‌گلیکول) تهیه گردید و توسط دستگاه XRD[1] تحت زاویه $۲ < ۲\theta < ۳۰$ مورد آنالیز قرار گرفت. با تفسیر پیک‌های حاصل، نوع و درصد نیمه‌کمی کانی‌های رسی تعیین گردید [۱۳].



شکل۱- موقعیت جغرافیایی تالاب انزلی، زیرحوضه‌های تالاب، رودخانه‌ها، کانال‌های ارتباطی با دریاچه خزر و همچنین نقاط نمونه‌برداری

جهت اندازه‌گیری غلظت فلزات‌سنگین، نمونه‌های رد شده از الک ۶۳ میکرومتر پس از آماده سازی [۱۴] توسط دستگاه جذب اتمی (AAS) مورد آنالیز قرار گرفتند.

۳- نتایج و بحث

عوامل مؤثر بر تمرکز عناصر Ni، Cr، Cu،Sr و Zn در رسوبات شامل میزان رس، ماده آلی، اکسیدهای آهن و منگنز، کربنات‌کلسیم، pH-Eh و همچنین عوامل انسان‌زاد مورد مطالعه و بررسی قرار گرفته‌اند و در ذیل نقش هریک از این عوامل توصیف و تفسیر می‌شود.

۳-۱- رس

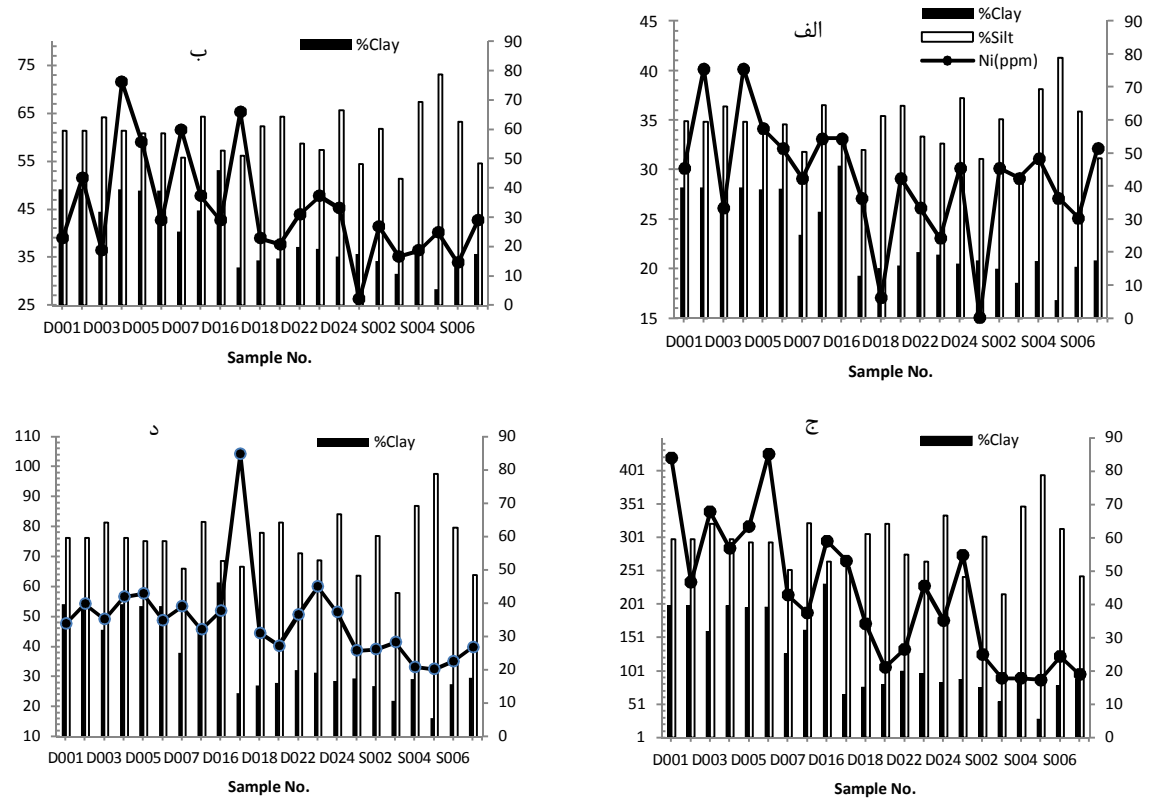
با مقایسه تغییرات مقادیر نیکل و رس در رسوبات حوضه‌های مختلف تالاب انزلی (شکل ۲-الف) می‌توان دریافت که میزان رس یکی از عوامل مؤثر در تغییرات غلظت نیکل در رسوبات تالاب انزلی است، زیرا نیکل موجود در رسوبات با افزایش مقدار رس در تالاب آبکنار و تالاب هندخاله، افزایش‌یافته و با کاهش مقدار رس در نمونه D003 مربوط‌به تالاب آبکنار و نمونه D007 مربوط‌به تالاب سیاه کشیم، کاهش نشان می‌دهد (اشکال ۱ و ۲-الف). همچنین غلظت نیکل در رسوبات با کاهش مقدار رس در کانال‌های ارتباطی با دریا و رودخانه‌های ورودی‌به تالاب، کاهش می‌یابد. ضمناً حداکثر مقدار نیکل در نمونه‌های D002 و D004 متعلق‌به تالاب آبکنار مشاهده شده که میزان رس بالایی دارند. حداقل مقدار نیکل در نمونه‌های D018 نیز مربوط‌به ساختار شیمیایی رس‌های سیلیکاته لایه‌ای می‌شود [۵، ۱۵]. حداقل میزان نیکل در نمونه‌های D018 متعلق‌به رودخانه پیربازار و S001 مربوط‌به رودخانه شیجان (شکل ۲-الف) در اثر مقدار رس کم در این ایستگاه‌ها می‌باشد. انطباق نمودارهای تغییرات رس و نیکل (شکل ۲-الف) به‌دلیل هم‌رسوبی نیکل با کانی‌های رسی است و Ni^{2+} در pH بالای ۶ جذب سطحی رس‌های موجود در رسوب می‌شود [۱۶، ۱۷]. ضریب همبستگی بین فلز سنگین نیکل و رس نیز نشان‌دهنده مؤثر بودن کانی‌های رسی در تمرکز نیکل در رسوبات دانه‌ریز تالاب انزلی است، اما ارتباطی بین غلظت نیکل و میزان سیلت رسوبات مشاهده نمی‌شود.

عنصر کروم در رسوبات عموماً به‌شکل Cr^{3+} که کاتیون پایداری است، وجود دارد و به‌شدت جذب شیمیایی کانی‌های رسی می‌گردد [۸، ۱۵، ۱۸]. مقایسه روند تغییرات غلظت کروم و اندازه ذرات موجود در رسوبات تالاب انزلی (شکل ۲-ب) نیز نشان می‌دهد که تغییرات عنصر کروم و میزان رس رسوبات در تالاب آبکنار، رودخانه‌های ورودی‌به

تالاب و کانال‌های سوسر و کشتی‌رانی مرتبط می‌باشند (شکل ۱) که حاکی از جذب فلز کروم توسط کانی‌های رسی و تثبیت آن در رسوبات نواحی مذکور است. هم‌چنین با توجه‌به شکل ۲-ب می‌توان گفت که روند تغییرات میزان کروم رسوبات با فراوانی ذرات در اندازه سیلت ارتباطی نشان نمی‌دهد.

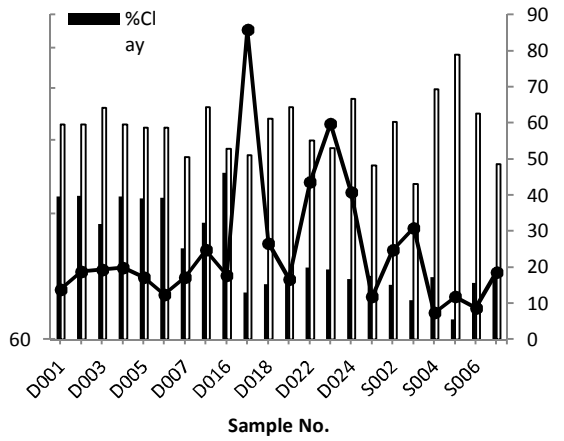
عنصر استرانسیوم غالباً با جذب سطحی توسط کانی‌های رسی در رسوبات متمرکز می‌شود [۱۹]. مقایسه روند تغییرات عنصر استرانسیوم و اندازه ذرات موجود در رسوبات تالاب انزلی (شکل ۲-ج) نشان می‌دهد که روند تغییرات غلظت استرانسیوم و مقدار رس رسوبات تقریباً مشابه است، زیرا بیش‌ترین مقدار رس و استرانسیوم در نمونه‌های مربوط‌به تالاب آبکنار و کم‌ترین مقدار آن‌ها در نمونه‌های مربوط‌به رودخانه‌های ورودی‌به تالاب انزلی مشاهده می‌شود. هم‌چنین افزایش درصد رس در نمونه D016 مربوط‌به کانال نهنگ نیز در افزایش میزان استرانسیوم رسوبات این ناحیه مؤثر بوده است که می‌تواند نشان‌دهنده جابه‌جایی و تمرکز Sr به‌همراه کانی‌های رسی در رسوبات باشد. لذا میزان کانی‌های رسی می‌تواند یکی از عوامل مؤثر در تعیین غلظت عنصر استرانسیوم موجود در رسوبات تالاب انزلی باشد.

تحرک مس کم بوده و به‌شدت توسط کانی‌های رسی رسوبات جذب می‌شود [۱۷، ۲۰]. مس در شرایط اکسیدان و pH بالای ۶ نامحلول است [۲۱] و مقدار کمی از این عنصر به‌طور طبیعی در اکثر رسوبات وجود دارد که احتمالاً در مکان‌های جذب یا دربین ساختار سیلیکات‌ها پراکنده شده است [۱۵، ۲۲، ۲۳]. با مقایسه غلظت فلز مس و اندازه ذرات رسوبات (شکل ۲-د)، مشاهده می‌شود که روند تغییرات میزان رس و غلظت مس در تالاب‌های آبکنار، سیاه‌کشیم و هندخاله، رودخانه‌های ورودی‌به تالاب انزلی و کانال‌های سوسر و کشتی‌رانی مشابه هم می‌باشد (شکل ۱)، اما در نمونه‌های D001 و D007 متعلق‌به تالاب آبکنار، D017 مربوط‌به کانال شنبه بازار و نمونه‌های D018، S001، S002 و S003 متعلق‌به رودخانه‌های ورودی‌به تالاب با یک‌دیگر متفاوت است. بنابراین در بیش‌تر نمونه‌ها با افزایش درصد رس و کاهش درصد سیلت، میزان مس نیز افزایش می‌یابد که نشان‌دهنده جابه‌جایی و رسوب این فلز به‌همراه کانی‌های رسی می‌باشد.



شکل ۲- روند تغییرات غلظت نیکل، کروم، استرانسیوم، مس و اندازه ذرات (الف: نیکل، ب:کروم، ج: استرانسیوم و د: مس)

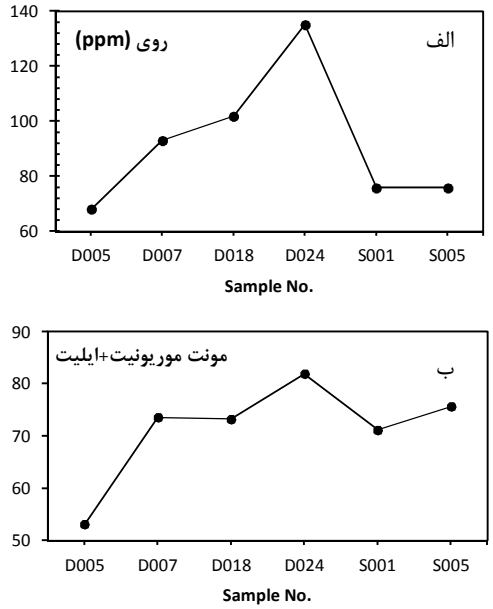
ارتباطی بین تغییرات میزان رس و سیلت (اندازه ذرات) و غلظت عنصر روی مشاهده نمی‌شود (شکل ۳)، لذا می‌توان گفت که مقادیر متفاوت رس بر روی تمرکز فلز روی در رسوبات نقاط مختلف تالاب انزلی تأثیری نداشته‌اند. اما جذب فاکتور مهمی در تمرکز پایدار عنصر روی در رسوبات است که تحت تأثیر نوع کانی‌های رسی رسوبات می‌باشد [۲۳، ۲۴]. میزان مجموع کانی‌های مونت‌موریونیت و ایلیت به‌ترتیب از کانال‌های ارتباطی به‌سمت رودخانه‌های ورودی‌به تالاب، تالاب سیاه‌کشیم و تالاب آبکنار کاهش می‌یابد (۴-ب). مقایسه این نتایج با مقادیر غلظت روی در نقاط مختلف تالاب انزلی نشان می‌دهد که با کاهش مجموع درصد کانی‌های رسی مونت‌موریونیت و ایلیت، تمرکز فلز روی در رسوبات از کانال‌های ارتباطی به‌سمت رودخانه‌های ورودی‌به تالاب، تالاب سیاه‌کشیم و تالاب آبکنار کاهش یافته است (اشکال ۴-الف و ۴-ب). حداکثر مقدار فلز روی مربوط‌به کانال‌های ارتباطی تالاب با دریا (مخصوصاً نمونه D017 متعلق‌به کانال شنبه بازار) است که با حضور حداکثری مجموع کانی‌های مونت‌موریونیت و ایلیت در رسوبات کانال‌ها مطابقت دارد. بنابراین حضور کانی‌های مونت‌موریونیت و ایلیت در تجمع عنصر روی در رسوبات تالاب مؤثر بوده است.



شکل ۳- روند تغییرات غلظت روی و اندازه ذرات

۳-۲- ماده آلی

مواد آلی می‌توانند Cr^{5+} را به‌صورت Cr^{3+} احیا نمایند [۱۹]. جذب Cr^{3+} با افزایش مقدار ماده آلی رسوبات افزایش

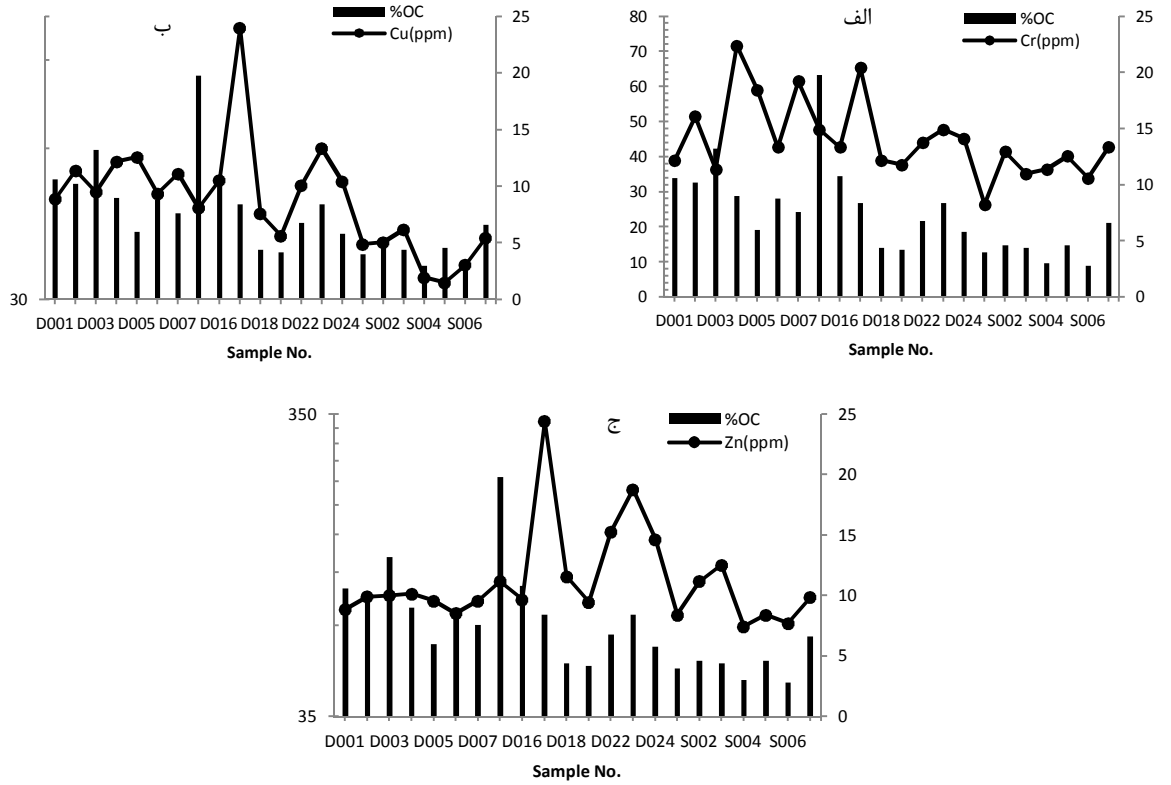


شکل ۴- الف: روند تغییرات غلظت روی و ب: مجموع درصد مونت‌موریونیت و ایلیت

می‌یابد [۱۷، ۱۸]. روند تغییرات میزان ماده آلی و مقایسه آن با غلظت کروم در نقاط مختلف تالاب انزلی نشان می‌دهد که به‌طور کلی غلظت این عنصر در ارتباط مستقیم با میزان ماده آلی است و در رسوبات مربوط‌به کانال‌های ارتباطی تالاب با دریا و رودخانه‌های ورودی‌به تالاب (شکل ۵-الف، نمونه‌های D017 تا S007)، جذب Cr^{3+} توسط مواد آلی موجود در رسوبات باعث تمرکز بیش‌تر کروم در این نقاط شده است.

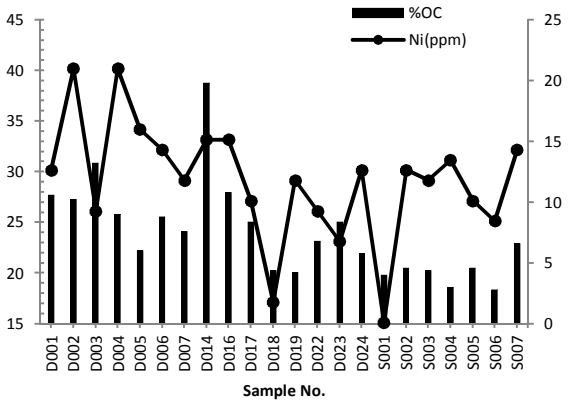
مس به‌شدت جذب مواد آلی می‌شود [۱۹، ۲۵]، لذا به‌آسانی جذب مواد آلی موجود در رسوبات می‌گردد. جذب مس توسط مواد آلی نسبت‌به سایر فلزات واسطه دو ظرفیتی پایدارتر است [۱۵، ۲۶]. با مشاهده شکل ۵-ب می‌توان دریافت که جذب مس توسط مواد آلی نیز یکی از عوامل اصلی تمرکز این فلز در رسوبات تالاب انزلی است، زیرا در بیش‌تر نمونه‌های متعلق‌به تالاب آبکنار (نمونه‌های D001 تا D006) و نمونه‌های مربوط‌به کانال‌های ارتباطی با دریا و رودخانه‌های ورودی‌به تالاب (D017 تا S007)، روند مشابهی بین غلظت مس و میزان ماده آلی موجود در رسوبات مشاهده شده است. البته با مقایسه اشکال ۲-د و ۵-ب می‌توان دریافت که تغییرات میزان رس و ماده آلی موجود در رسوبات تالاب، تمرکز فلز مس را کنترل نموده‌اند.

مواد آلی موجود در رسوبات نیز در افزایش تمرکز روی در رسوبات تالاب انزلی مؤثر می‌باشند (شکل ۵-ج). ارتباط مستقیم بین غلظت عنصر روی و تغییرات میزان ماده آلی رسوبات کانال‌های ارتباطی تالاب با دریا و رودخانه‌های ورودی‌به تالاب انزلی وجود دارد (شکل ۵-ج).



شکل ۵- روند تغییرات غلظت کروم، مس و روی و میزان ماده آلی (الف: کروم، ب: مس و ج: روی)

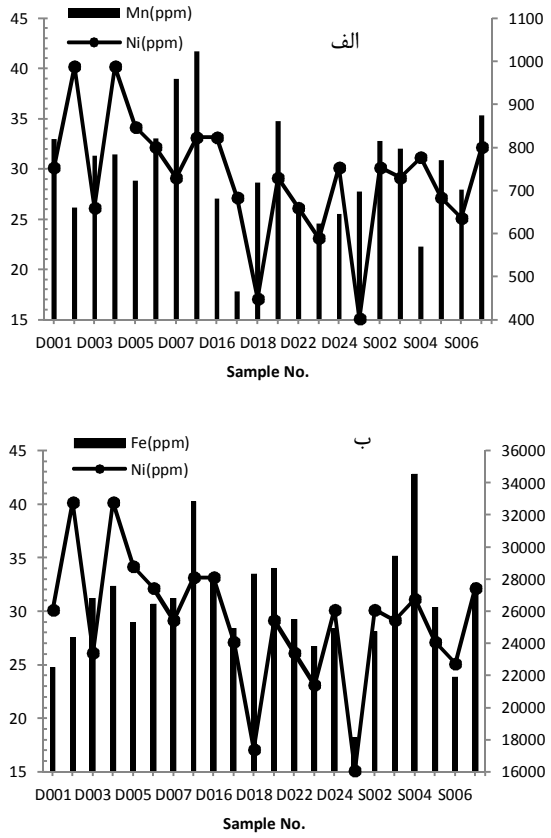
افزایش شدید میزان ماده آلی در حوضه هندخاله عامل کم‌تر شدن مقدار نیکل در تالاب هندخاله نسبت‌به تالاب آبکنار می‌باشد (شکل ۶)، زیرا نیکل با لیگاندهای آلی کمپلکس محلول تشکیل داده و مقدار آن در رسوبات کاهش می‌یابد [۱۸، ۲۷، ۲۸].



شکل ۶- روند تغییرات مقدار نیکل و میزان ماده آلی

۳-۳- اکسیدهای آهن و منگنز

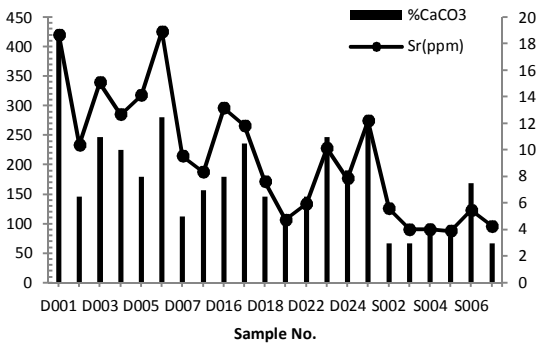
میزان عنصر نیکل در رسوبات توسط جذب سطحی یا هم‌رسوبی با اکسی‌هیدروکسی‌های آهن و منگنز کنترل می‌شود [۱۹، ۲۹]، لذا می‌توان گفت که مقدار زیاد آهن و منگنز در نمونه‌های S002، S003 و S004 متعلق‌به رسوبات رودخانه‌های ورودی‌به تالاب سبب افزایش نسبی عنصر نیکل در این حوضه‌ها نسبت‌به نمونه‌های D017، D022، D023 وD024 مربوط‌به کانال‌های ارتباطی تالاب با دریا شده است (شکل‌های ۷-الف و ۷-ب).



شکل ۷- روند تغییرات غلظت نیکل با الف:منگنز و ب:آهن

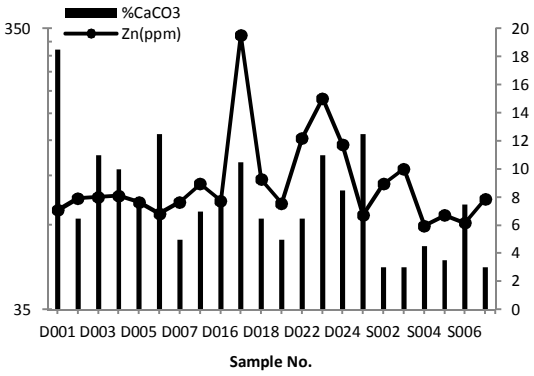
۴-۳- کربنات‌کلسیم

در محیط‌های رسوبی، عنصر استرانسیوم به‌صورت هم‌رسوبی با کلسیم موجود در ساختار کربنات‌ها تجمع پیدا می‌کند [۱۹]. میزان کربنات‌کلسیم رسوبات تالاب انزلی که از رودخانه‌های ورودی‌به تالاب به‌سمت تالاب سیاه کشیم، تالاب هندخاله، کانال‌های ارتباطی تالاب با دریا و تالاب غربی (آبکنار) به‌ترتیب افزایش نشان می‌دهد (شکل ۸)، بسیار مشابه تغییرات مقدار استرانسیوم در این مناطق است، با این تفاوت که در نمونه D016 مربوط‌به کانال نهنگ، افزایش شدید مقدار رس سبب افزایش نسبی Sr نسبت‌به کانال شنبه بازار شده است. این توضیحات مؤید جانشینی Sr به‌جای Ca در ساختار کربنات‌کلسیم است و به‌صورت آواری در ساختار کربنات‌ها وارد محیط شده و یا با وارد شدن در شبکه کربنات‌کلسیم رسوبات برجای تالاب، نهشته گردیده است.



شکل ۸- روند تغییرات غلظت استرانسیوم و میزان کربنات‌کلسیم

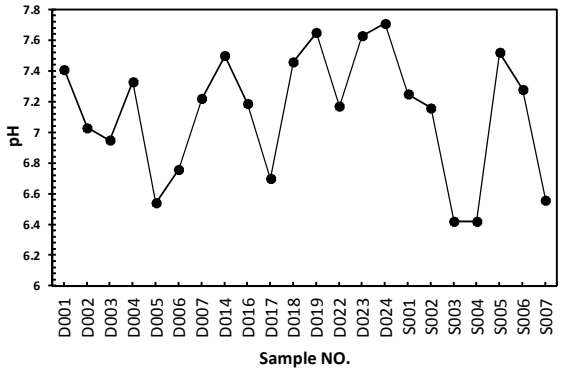
مقدار زیاد روی در کانال‌های ارتباطی تالاب انزلی با دریا مخصوصاً در محل کانال شنبه بازار می‌تواند نشان‌دهنده آلودگی انسان‌زاد این حوضه باشد و این عنصر به‌صورت کربنات روی نهشته شده است، زیرا در رسوبات آلوده با مقدار بالای روی در pH مساوی ۶ و بالاتر (مانند منطقه مورد مطالعه)، انحلال‌پذیری Zn^{2+} کاهش یافته و به‌صورت کربنات روی رسوب می‌کند [۱۵، ۳۰]. هم‌چنین در رسوبات آهکی به‌علت جذب عنصر روی به کربنات‌ها، این عنصر دسترسی زیستی نداشته و می‌تواند به‌صورت هیدروکسید و کربنات‌های‌روی یا زینکات‌کلسیم نامحلول رسوب نماید [۳۱]، لذا میزان کربنات‌کلسیم در تمرکز مقدار روی در رسوبات موجود در کانال‌های ارتباطی تالاب با دریا و رودخانه‌های پیربازار و پسیخان مؤثر است. در نتیجه با افزایش میزان کربنات‌کلسیم در نمونه‌های مربوط‌به کانال شنبه بازار (D017) و کانال سوسر نزدیک اسکله پژوهشکده آبزی‌پروری (D023)، میزان فلز روی رسوبات نیز زیادتر می‌شود (شکل ۹).



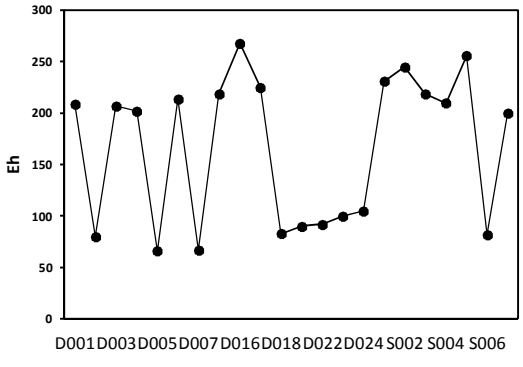
شکل ۹- روند تغییرات غلظت روی و میزان کربنات‌کلسیم

pH-Eh -۵-۳

روند تغییرات pH در رسوبات تالاب نشان می‌دهد که pH رسوبات از ۶/۴۲ تا ۷/۶۵ متغیر است (شکل ۱۰) و نشان‌دهنده شرایط تقریباً خنثی در تالاب می‌باشد. تغییرات Eh در رسوبات تالاب انزلی از ۶۶ تا ۲۵۶ میلی‌ولت متغیر است که شرایط نسبتاً اکسیدان را نشان می‌دهد (شکل ۱۱).



شکل ۱۰- روند تغییرات pH در رسوبات



شکل ۱۱- روند تغییرات Eh در رسوبات

باتوجه‌به این‌که روند تغییرات pH و Eh در رسوبات (اشکال ۱۰ و ۱۱) با روند تغییرات فلزات‌سنگین مورد مطالعه (شکل‌های ۲ و ۳) مطابقت ندارد، می‌توان گفت که میزان pH و Eh در توزیع فلزات‌سنگین در رسوبات دانه‌ریز تالاب انزلی نقش قابل توجهی نداشته است.

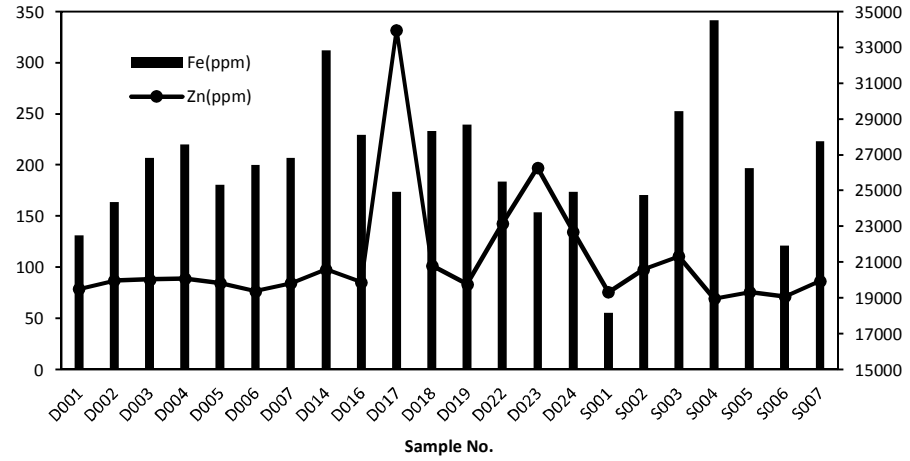
۳-۶- عوامل انسان‌زاد

باتوجه‌به این‌که مس فلز آلاینده در پس‌ماندها نیز می‌باشد [15; 32]، تمرکز بیش از حد معمول مس در رسوبات تالاب انزلی را می‌توان به ورود فاضلاب‌های صنعتی و خانگی نسبت داد. بنابراین افزایش مس در کانال‌های ارتباطی تالاب با دریا مخصوصاً در نمونه D017 متعلق‌به کانال شنبه بازار (شکل ۵-ب) را می‌توان به ورود فاضلاب‌های صنعتی و خانگی به این کانال‌ها یا کاربرد بیش‌از حد این فلز در تهیه ابزارآلات دریایی نسبت داد که در اثر فرسایش تجهیزاتی مانند جرثقیل، لنج، قایق و احتمالاً کشتی‌هایی که در داخل تالاب یا کانال‌های ارتباطی با دریای خزر در حرکت هستند، مس آزاد شده و با تمرکز در رسوبات دانه‌ریز سبب افزایش غلظت مس در رسوبات گردیده است. لذا می‌توان گفت که مس پس از ورود به تالاب به‌صورت آلودگی‌های انسان‌زاد از طریق فاضلاب‌ها به‌همراه ذرات در اندازه رس و مواد آلی موجود در تالاب ته‌نشین شده و تمرکز پیدا کرده است.

لجن و فاضلاب کارخانه‌ها به‌علت پتانسیل نسبی بالای انحلال‌پذیری Zn^{2+} [۱۵، ۳۳]، معمولاً تا ۵۰۰۰۰ ppm روی داشته [۳۴] و با اضافه‌شدن به رسوب، تعادل و توازن یون‌ها را در رسوبات به‌هم‌زده و از جذب عناصری مانند آهن جلوگیری می‌کنند [۳۵، ۳۶]. لذا ورود پس‌ماندهای صنعتی و فاضلاب‌های مختلف به کانال‌های ارتباطی تالاب با دریا (نمونه‌های D016، D017، D022، D023 و D024) (شکل ۱) و تمرکز این فاضلاب‌ها، غلظت عنصر روی را در رسوبات افزایش داده و باعث کاهش نسبی میزان آهن شده است (شکل ۱۲).

۳-۷- ضریب همبستگی

ضرایب همبستگی عناصر سنگین در رسوبات دانه‌ریز تالاب انزلی به منظور تفسیر آماری رابطه این عناصر با یک‌دیگر و منشأیابی آن‌ها محاسبه گردیده است. نتایج نشان می‌دهند که برخی از عناصر که همبستگی نزدیکی نسبت‌به هم



شکل ۱۲- روند تغییرات غلظت روی و آهن

دارند، از افزایش غلظت مشابه و گاهاً یکسانی نیز برخوردار هستند. برخی از عناصر با میزان آهک رسوبات منطقه همبستگی مثبت نشان می‌دهند. عناصری مانند Cu و Zn و هم‌چنین Cu و Cr با یک‌دیگر همبستگی مثبت و بالایی دارند که نشان‌دهنده وجود شرایط مشابه برای افزایش غلظت این عناصر است. عنصر Sr با کربنات‌کلسیم و میزان رس رسوبات همبستگی زیادی دارد و با افزایش میزان ذرات رسوبی آهکی و ذرات در اندازه رس، میزان این عنصر افزایش یافته است. سایر عناصر و پارامترهای رسوب‌شناسی همبستگی بالایی نشان نمی‌دهند.

۳-۸- فاکتور غنی‌شدگی

بر اساس این فاکتور می‌توان مقدار عناصر را نسبت‌به میزان طبیعی آنها سنجید. این فاکتور از رابطه زیر محاسبه می‌شود:

$$Ef = \frac{Sc}{Rc} \qquad (1)$$

در این رابطه Ef فاکتور غنی‌شدگی، Sc غلظت عنصر در رسوب یا خاک و RC غلظت عنصر در ماده مرجع می‌باشد. غلظت ماده مرجع برای این رسوبات، میانگین جهانی غلظت عنصر در شیل است[۳۷، ۳۸].

بر اساس فاکتور غنی‌شدگی، ۵ دسته آلایندگی مشخص شده است. اگر میزان فاکتور غنی‌شدگی کم‌تر از ۵ باشد آلودگی اهمیت چندانی ندارد، زیرا معمولاً غنی‌شدگی های کوچک مقدار مربوط‌به اختلاف در ترکیب خاک‌های محلی و یا نوع عنصر مرجع مورد استفاده در محاسبه فاکتور غنی‌شدگی می‌باشند [۳۹]. اگر Ef<۲ باشد، حداقل غنی‌شدگی اتفاق افتاده است. اگر ۲<Ef<۵ باشد، غنی‌شدگی متوسط است و اگر ۵<Ef<۲۰ باشد غنی‌شدگی زیاد می‌باشد. درصورتی‌که ۲۰<Ef<۴۰ باشد، غنی‌شدگی بسیار زیاد بوده و اگر Ef>۴۰ باشد، غنی‌شدگی فوق‌العاده زیاد است [۳۹، ۴۰]. برطبق این روش به‌جز نمونه D017 که نسبت‌به عناصر مس و روی غنی‌شدگی متوسطی دارد، غنی‌شدگی عناصر استرانسیم، کروم و نیکل در رسوبات تالاب انزلی حداقل است.

۴- نتیجه‌گیری

کانی‌های رسی اصلی رسوبات تالاب انزلی به‌ترتیب فراوانی شامل مونت‌موریونیت، ایلیت، کلریت و کائولینیت هستند. pH و Eh رسوبات نیز به‌ترتیب بین ۶/۴۲ تا ۷/۴۱ و ۶۶ تا ۲۶۸ و میزان مواد آلی و کربنات‌کلسیم رسوبات تالاب به‌ترتیب بین ۲/۸ تا ۱۹/۸٪ و ۳ تا ۱۸/۵٪ متغیر می‌باشند. متوسط غلظت فلزات‌سنگین در نهشته‌های دانه‌ریز تالاب بر حسب ppm به‌ترتیب فراوانی به‌صورت استرانسیم (۲۱۳/۴)، روی (۱۰۷/۰۶)، مس (۴۸/۹۲)، کرم (۴۴/۸۹) و نیکل (۲۹/۱۷) است.

از عوامل تعیین‌کننده غلظت نیکل در تالاب انزلی، میزان فراوانی رس، هیدروکسیدهای آهن و منگنز و تا حدودی ماده آلی است.

بیش‌ترین مقدار کروم در نمونه‌های متعلق‌به تالاب آبکنار، تالاب سیاه‌کشیم که مقدار رس و ماده آلی زیادی

دارند و نمونه مربوط‌به کانال شنبه بازار که مقدار ماده آلی بالایی دارد، مشاهده شده است. کم‌ترین مقدار این عنصر نیز در نمونه مربوط‌به رودخانه شیجان اندازه‌گیری شده که مقدار رس و ماده آلی کمی دارد. بنابراین در شرایط pH حدوداً خنثی و Eh نسبتاً اکسیدان رسوبات تالاب انزلی، مقادیر متفاوتی از فلز سنگین کروم متناسب با تغییرات میزان رس و ماده آلی جذب این رسوبات شده است. بیش‌ترین مقدار استرانسیوم در نمونه‌های مربوط‌به تالاب آبکنار مشاهده شده که حداکثر میزان کربنات‌کلسیم را دارند. کم‌ترین مقدار استرانسیوم نیز در نمونه‌های رودخانه‌های ورودی به تالاب انزلی اندازه‌گیری شده که حداقل میزان کربنات‌کلسیم را دارا می‌باشند. کربنات‌کلسیم و کانی‌های رسی موجود در رسوبات تالاب انزلی عوامل اصلی در تعیین غلظت و ترسیب استرانسیوم در نقاط مختلف تالاب می‌باشند. بنابراین علاوه بر این‌که این عنصر با وارد شدن در شبکه کربنات‌کلسیم در رسوبات تالاب انزلی متمرکز شده است، با کانی‌های آلومینوسیلیکاته نیز همراه می‌باشد. می‌توان گفت که یکی از عوامل موثر در افزایش غلظت مس در تالاب انزلی آلودگی صنعتی است. مس پس از ورود به تالاب به‌صورت آلودگی‌های انسان‌زاد و توسط فاضلاب‌های مختلف به‌همراه ذرات در اندازه رس و مواد آلی موجود در تالاب ته‌نشین شده و تمرکز پیدا کرده است. تمرکز عنصر روی در رسوبات تالاب نیز توسط کانی‌های رسی مونت‌موریونیت و ایلیت، میزان ماده آلی و مقدار کربنات‌کلسیم کنترل شده است.

بر اساس فاکتور غنی‌شدگی، عناصر مس و روی فقط در یک نمونه غنی‌شدگی متوسط نشان می‌دهند. غنی‌شدگی عناصر نیکل، استرانسیم و کروم در رسوبات تالاب انزلی حداقل است.

تشکر و قدردانی

از تحصیلات تکمیلی دانشگاه اصفهان که با حمایت‌های مالی زمینه انجام این تحقیق را فراهم نموده است، تشکر و قدردانی می‌شود.

پی‌نوشت‌ها

1. Bruker, D8ADVANCE, Germany, Tube Anode: Cu, Wavelength: 1.5406Aº (Cu Kα), Filter: Ni

منابع

[1] Kazanci N, Gulbabazadeh T, Leroy S, Ileri O. Sedimentary and environmental characteristics of the Gilan-Mazenderan plain, northern Iran: influence of long and short-term Caspian water level fluctuations on geomorphology, Journal of Marine Systems; 2004;46: 145-168.

[2] Nriagu, J O, Pacyna J M. Quantitative assessment of worldwide contamination of air, water and soils by metals. Nature; 1988; 33: 134-139.

[3] Morillo J, Usero J, Gracia I. Potential mobility of metals in polluted coastal sediments in two bays of southern Spain. Journal of Coastal Research; 2007; 23(2): 352-361.

[4] Yu K C, Tsai L J, Chen S H, Ho S T. Chemical binding of Heavy metals in anionic river, Water Reaserch Journal; 2001;35: 4086-4096.

[5] Alloway B J. Heavy metals in soils. New York: Springer; 1994. 384p.

[6] Holcik J, Olah J. Fish, Fisheries and water quality in Anzali Lagoon and its watershed. FAO, Rome; 1992. p. 118.

[7] Eghtesadi Araghi P, Salimi L. Investigation on Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in Anzali Lagoon (Siah-Kashim) by HPLC: role of octanol-water partition coefficient. Journal of Marine Science and Technology Research; 2009;4(2): 1-11 .

[8] Hoseinizadeh G R, Azarpour E, Motamed M K, Ziaeidoustan H, Moraditochaee M, Bozorgi H R. Heavy metals phytoremediation management via organs of Aquatic plants of Anzali International Lagoon (Iran). World Applied Sciences Journal; 2011;14(5): 711-715.

[9] Ebrahimpour M, Mushrifah I. Heavy metals concentrations in water and sediments in Tasik Chini, a freshwater lake, Malaysia, Environ. Moint. Assess.; 2008;141(1-3): 297-307

[10] Eckert D, Sims J T. Recommended soil pH and lime requirement tests: in .T. Sims and A. Wolf, Recommended soil testing procedures for the Northeastern United States: New York. Agricultural Experiment Station; 1995;493: 11-16.

[11] Storer D A. A simple high volume ashing procedure for determining soil organic matter, Soil Sci journal; 1984;7: 759-772.

[12] Carver M. Procedure in sedimentary petrology. New York: Wiley; 1971. 653 p.

[13] Schultz L G. Quantitative interpretation of mineralogical composition from X-ray and

[26] Kossoff D, Hudson-Edwards A K, Dubbin W E, Alfredsson M A. Incongruent weathering of Cd and Zn from mine tailing: A column leaching study. Chem. Geol.; 2011;281: 52-71.

[27] Golubev S V, Pokrovsky O S. Experimental study of the effect of organic ligands on deopsite dissolution kinetics. Chemical Geology; 2006;235(3-4): 377-389.

[28] Anushka U R, Meththika V, Christopher O. Nickel and manganese release in serpentine soil from the Ussangoda Ultramafic Complex, Sri Lanka. Geoderma; 2012;189: 1-9.

[29] Miriam I N, Peter O, Maria E N, Jon Petter G. Metal speciation in rivers affected by enhanced soil erosion and acidity. Applied Geochemistry; 2012;27: 906-916.

[30] Armienta M A, Villasenor G, Cruz O, Ceniceros N, Aguayo A. Geochemical process and mobilization of toxic metals and metalloids in an As-rich base metal waste pile in Zimapan, Central Mexico. Applied Geochemistry; 2012;27(11): 2225-2237.

[31] Adriano D C. Trace elements in terrestrial environments. Berlin: Springer; 2001. 867p.

[32] Vystavna Y, Huneau F, Schäfer J, Motelica-Heino M, Blanc G, Larrose A, Vergeles Y, Diadin D, Le Coustumer P. Distribution of trace elements in waters and sediments of the Seversky Donets transboundary watershed (Khrkiv region, Eastern Ukraine). Applied Geochemistry; 2012;27(10): 2077-2087.

[33] Burger J, Gochfeld M. Heavy metals in commercial fish in New Jersey. Environmental Research; 2006;5: 82-92.

[34] Chaney R L. Crop and food chain effects of toxic elements in sludges and effluents. In: Recycling Municipal Sludges and Effluents on Land; 1973; 129-141.

[35] Beek J, Haan F A, Riemsdijk W H. Phosphates in soils flooded with sewage water. Journal Environment Quality; 1976;34: 66-73.

[36] Ayrault S, Moskura A, Gaudry M. Atmospheric trace element concentration in total suspended particles near paris, France. Atoms. Environ.; 2010;44(8): 3700-3707.

[37] Krauskopf K B. Introduction to geochemistry. New York: McGraw-Hill; 1979. 617p.

[38] Rose A W, Hawkes H E, Webb J S. Geochemistry in Mineral Exploration (2nd edition). London: Academic Press; 1979. 657 p.

[39] Kartal S, Aydin Z, Tokalioglu S. Fractionation of metals in street sediment samples by using chemical data for the Pierre Shale. U.S. Geological Survey Professional Paper; 1964;391-C: 1-31.

[14] Micó C, Recatala L, Peris M, Sanches J. Discrimination of lithogenic and anthropogenic metals in calcareous agricultural soils. Soil and Sediment Contamination; 2008;17: 467-485.

[15] McBride M B. Environmental chemistry of soils. New York: Oxford University Press; 1994. 411 p.

[16] McLean G W, Pratt P F, Page A L. Nickel-Barium exchange selectivity coefficients for montmorillonite. SSSA Proc; 1966;30: 804-805.

[17] Blaster P, Zimmermann S, Luster J, Shotyk W. Critical examination of trace element enrichment and depletion in soils: As, Cr, Cu, Ni, Pb and Zn in Swiss forest soil. Science Total Environment; 2000;249: 257-280.

[18] Bradl H B, Kim C, Kramar U, Stüben D. Interactions of heavy metals: in H. B. Bradl, Heavy metals in the environment. Germany: Elsevier; 2005;6: 28-148.

[19] Langmuir D, Chrostowski P, Vigneault B, Chaney R. Issue paper on the environmental chemistry of metals. U.S. Environmental Protection Agency Risk Assessment Forum 1200 Pennsylvania Avenue, NW Washington, DC; 2005. 113 p.

[20] Bolt G H, Bruggenwert M G M. Soil chemistry. New York: Elsevier; 1976. 297 p.

[21] Mynard J B. Geochemistry of sedimentary ore deposits. New York: Springer; 1983. 305 p.

[22] Usman A R A. The relative adsorption selectivities of Pb, Cu, Zn, Cd and Ni by soils developed on shale in New Valley, Egypt. Geoderma; 2008;144: 334-343.

[23] Hudson-Edwards A K, Wright K. Computer simulation of the interactions of the (0 1 2) and (0 0 1) surfaces of jarosite with Al, Cd, Cu and Zn. Geochim. Cosmochim. Acta; 2011;75(1): 52-62.

[24] Szefer P, Weiloszewska D, Warzocha J, Garbacik O, Ciesielski T. Distribution and relationships of mercury, lead, cadmium, copper and zinc in perch from the Pomeranian Bay and Szczecin Lagoon, southern Baltic. Food Chemistry; 2003;81(1): 73-83.

[25] Kossoff D, Hudson-Edwards A K, Dubbin W E. Major and trace metal mobility during weathering of mine tailing: Implications for floodplain soils. Applied Geochemistry; 2012;27: 562-576.

the BCR sequential extraction procedure and multivariate statistical elucidation of the data. J. Hazard. Mater; 2006;132: 80-89

[40] Yongming H, Peixuan D, Junji C, Posmentier E S. Multivariate analysis of heavy metal contamination in urban dusts of Xi'an, Central China. Sci. Total Environ.; 2006;355: 176-186.