



مطالعه غلظت‌های کل و قابل تبادل عناصر Cd و Co, Pb, Zn در رسوبات دانه ریز پلاهای گاوخونی (جنوب شرق اصفهان)

هاجر رحیمی^۱، حمیدرضا پاکزاد^{۱*}، مهرداد پسندی^۲

۱- استادیار گروه زمین شناسی، دانشکده علوم، دانشگاه اصفهان

۲- دانشجوی کارشناسی ارشد زمین شناسی، دانشگاه اصفهان

تاریخ پذیرش: ۹۱/۴/۱۲

تاریخ دریافت: ۹۰/۱۲/۷

Studies on the Total and Exchangeable Concentrations of Zn, Pb, Co and Cd in Fine-Grained Sediments of Gavkhuni Playa Lake (Southeast of Isfahan)

Hajar Rahimi,² Hamid Reza Pakzad^{1*} and Mehrdad Pasandi¹

1- Assistant Professor, Department of Geology, Science Faculty, University of Isfahan

2- MSc. Student of Geology, University of Isfahan

Abstract

The fine grained sediments of Gavkhoni Playa Lake have the potential for concentrations of heavy metals due to climatic conditions, petrology and the presence of lead and zinc ores in the drainage basin and the passage of Zayandehrud River through industrial and agricultural regions. In this research, muddy sediments from the delta and playa of Gavkhuni Playa Lake were sampled to determine the levels of concentration of heavy metals and the geochemical/sedimentological parameters. Calcium carbonate, pH and organic matter increase while clay and Eh decrease from North to South of the playa. Clay minerals of muddy sediments in their order of frequency include, respectively, illite, chlorite, kaolinite and montmorillonite and the amount of these minerals does not vary from the delta to the south of the playa. Average concentrations of the heavy metals in ppm in order of abundance are: Zn (46.96), Pb (39.25), Co (8.14) and Cd (3.53). Cd and Pb concentrations are greater than normal while the Co and Zn concentrations are almost equal to the usual concentrations of these elements in shale. The Geoaccumulation index shows that the sediments are highly polluted by Cd, slightly to unpolluted polluted by Pb and not polluted to the other heavy metals. Exchangeable cation contents are much lower than the total concentrations. Organic matters play a more important role in the exchangeable concentration of the heavy metals relative to the type and content of clay minerals and their increase has augmented the exchangeable concentrations.

Keywords: Exchangeable concentration, Clay minerals, Mud sediments, Heavy metals, Gavkhuni Playa.

چکیده

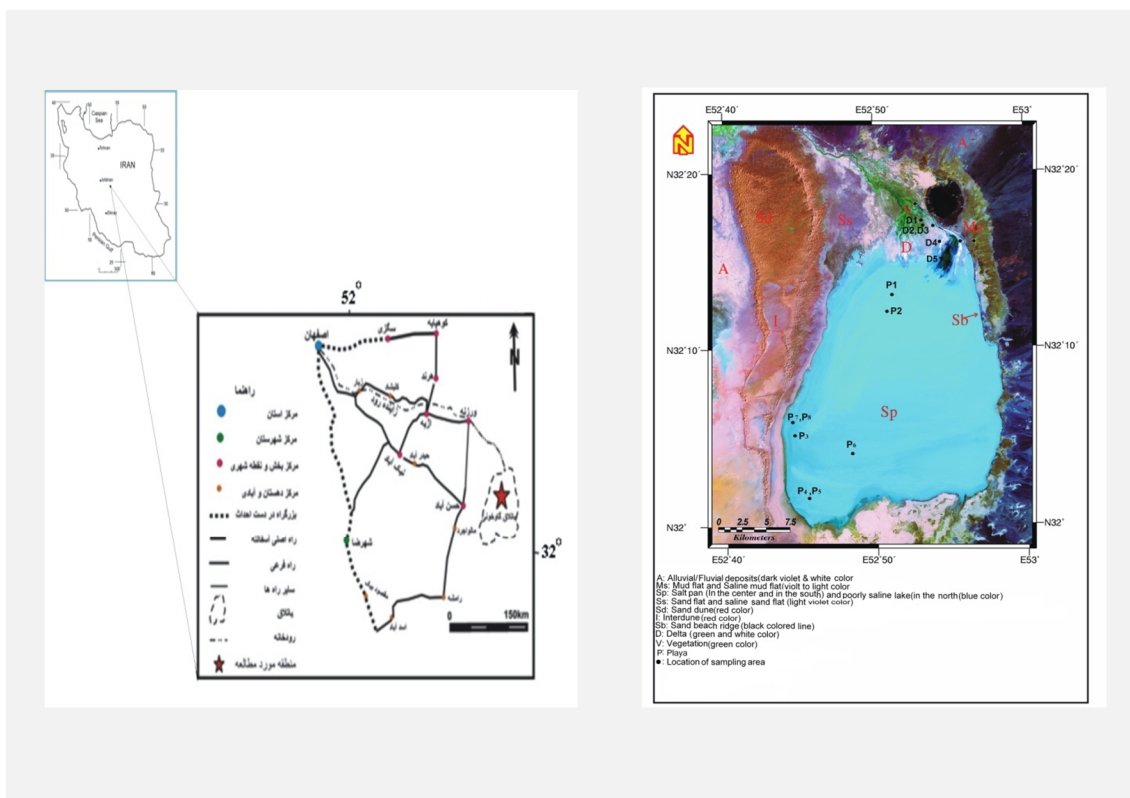
معادن سرب و روی در حوضه آبریز گاوخونی، شرایط آب و هوایی، عبور رودخانه زاینده رود از مناطق صنعتی و کشاورزی و همچنین سازندهای زمین شناسی باعث تمرکز نسبتاً بالای فلزات سنگین بالقوه سمی در نهشته‌های دانه ریز پلاهای گاوخونی گردیده‌اند. در این تحقیق از رسوبات گلی دلتا و پلاهای گاوخونی نمونه برداری شده و پارامترهای ژئوشیمیایی، رسوب شناسی و غلظت فلزات سنگین اندازه گیری گردیده‌اند. مقادیر کربنات کلسیم، pH و ماده آلی در رسوبات گلی از شمال به جنوب پلاهای افزایش یافته و مقادیر رس و Eh کاهش می‌یابند. این رسوبات دانه ریز به ترتیب فراوانی شامل ایلیت، کلریت، کائولینیت و مونت مورینیت هستند. فراوانی این کانی‌ها از شمال به جنوب پلاهای دارای تغییرات زیادی نمی‌باشد. میانگین غلظت فلزات سنگین بر حسب ppm به ترتیب فراوانی به صورت روی (۴۹/۹۶)، سرب (۳۹/۲۵)، کبالت (۸/۱۴) و کادمیوم (۳/۵۳) است. محاسبه شاخص زمین انباشتگی نشان‌دهنده آن است که رسوبات از نظر آلایندگی به عنصر کادمیوم خیلی آلوده، نسبت به سرب غیر آلوده تا کمی آلوده و از لحاظ سایر عناصر غیر آلوده می‌باشند. غلظت قابل تبادل فلزات سنگین در رسوبات از غلظت کل این عناصر بسیار کمتر است. ماده آلی در مقایسه با میزان رس و نوع کانی‌های رسی در تبادل کاتیونی فلزات سنگین نقش مهم‌تری داشته و با افزایش ماده آلی در رسوبات، تبادل فلزات سنگین نیز افزوده می‌گردد.

واژه‌های کلیدی: غلظت قابل تبادل، کانی‌های رسی، نهشته‌های گلی، فلزات سنگین، پلاهای گاوخونی.

مقدمه

فلزات سنگین از مهم‌ترین آلاینده‌های محیط‌زیست به شمار می‌روند. این عناصر بالقوه سمی معمولاً توسط فرآیندهای تبادل یونی، رسوب‌گذاری، جذب، هیدرولیز، تشکیل کمپلکس و انعقاد به رسوبات منتقل می‌گردند (Zhong *et al.*, 2006) و بیشتر در رسوبات ریزدانه حاوی کانی‌های رسی تمرکز می‌یابند (Salomons and Forstner, 1984). فلزات قابل تبادل و فلزات دارای پیوند با کربنات‌ها، فاز قابل حل در اسید را تشکیل می‌دهند. این فلزات با تغییر شرایط محیطی مثل کاهش pH به آسانی از رسوبات آزاد می‌گردند (Morillo *et al.*, 2007). به دلیل شرایط خاص رسوب‌گذاری در محیط‌های پلایایی، فلزات سنگین پس از ورود به این محیط‌های آب ساکن که

واجد شرایط فیزیکوشیمیایی مناسب می‌باشند، جذب رسوبات شده و با تغییر شرایط محیطی مانند شوری، pH و Eh، غلظت آن‌ها در آب نیز تغییر خواهد کرد. رودخانه دائمی زاینده رود تغذیه کننده عمده پلایای گاوخونی بوده و از سمت شمال وارد این پلایا می‌گردد. در حوضه آبریز پلایای گاوخونی انواع سنگ‌های رسوبی، دگرگونی و آذرین رخمون دارند. کانسارهای سرب و روی در این حوضه در سنگ‌های رسوبی شیلی ژوراسیک و آهکی کرتاسه تشکیل شده‌اند. پلایای گاوخونی علاوه بر نهشته‌های بخش انتهایی مخروط افکنه دارای ۴ پهنه است که عبارتند از: ماسه‌ای - ماسه‌ای شور، گراولی - ماسه‌ای ساحلی، گلی، پهنه گل نمکی و پهنه نمکی (شکل ۱). قشر نمکی قسمت اعظم



شکل ۱- موقعیت نقاط نمونه‌برداری و راه‌های اصلی منطقه به همراه پهنه‌های اصلی پلایای گاوخونی

سطح پلایا را می‌پوشاند (Pakzad and Fayazi, 2003; Pakzad, 2007). نهشته‌های گلی پلایا عمدتاً در دلتای زاینده‌رود و نیز در زیر لایه نمکی گسترش دارند. این منطقه دارای آب و هوای خشک با میانگین بارندگی سالانه ۸۰ میلی‌متر و میانگین درجه حرارت حدود ۱۷- درجه سانتی‌گراد در زمستان تا ۴۲+ درجه در تابستان می‌باشد.

هدف اصلی این پژوهش بررسی میزان غلظت کل و قابل تبادل عناصر سنگین Cd, Co, Pb, Zn در نهشته‌های گلی پلایای گاوخونی، تعیین آلایندگی این عناصر و همچنین مطالعه عوامل موثر بر تمرکز آن‌ها در این رسوبات می‌باشد.

مواد و روش‌ها

به منظور تعیین غلظت کل و قابل تبادل فلزات سنگین و پارامترهای مؤثر بر آن، نمونه‌های رسوبی از ۱۳ ایستگاه قابل نمونه‌برداری به صورت نامنظم از شمال به جنوب بخش غربی پلایا و دلتای زاینده‌رود در فصل پاییز برداشت گردید (شکل ۱). با توجه به این که رسوبات پلایا عمدتاً به صورت تناوبی از نمک، گل و ماسه می‌باشند، بنابراین جهت نمونه‌برداری از لایه گلی، حفاری‌هایی تا عمق ۱/۵ متر توسط آگر مکانیکی انجام شد.

برای اندازه‌گیری Eh و pH رسوبات از روش الکتریکی استفاده گردید (Eckert and Sims, 1995; The Non-Affiliated Soil Analysis Work Committee, 1990). ماده آلی موجود در نمونه‌ها نیز با استفاده از سوزاندن به روش Storer (1984) اندازه‌گیری شد. جهت تعیین درصد کربنات کلسیم از روش وزن سنجی استفاده گردید

(Carver, 1971) و درصد رس و سیلت نمونه‌ها نیز توسط روش هیدرومتری تعیین شد (Tucker, 1991). برای تعیین نوع کانی‌های رسی ابتدا ذرات کوچک‌تر از ۲ میکرون با استفاده از روش پیت‌سنجی (Tucker, 1991) جداسازی شده و پس از آماده‌سازی اولیه تعداد ۵ عدد پلاک در شرایط مختلف (دمای عادی، دمای ۵۵۰ و ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد، در مجاورت اتیلن گلیکول و HCl) تهیه گردید. این پلاک‌ها در آزمایشگاه مرکزی دانشگاه اصفهان توسط دستگاه XRD با مشخصات (Bruker, D8ADVANCE, Germany, Tube Anode: Cu, Wavelength: 1.5406Å (Cu Kα), Filter: Ni) تحت زاویه $2\theta < 30^\circ$ و $2\theta < 2^\circ$ مورد آنالیز قرار گرفتند (Bühmann *et al.*, 1985) و بر اساس تفسیر پیک‌های حاصله، نوع کانی‌های رسی تشخیص داده شد. درصد این کانی‌ها نیز با استفاده از روش Schultz (1964) محاسبه گردید.

جهت اندازه‌گیری غلظت کل فلزات سنگین ابتدا نمونه‌های رد شده از الک ۶۳ میکرومتر به روش شیمیایی آماده‌سازی شده (Micó *et al.*, 2008) و سپس توسط دستگاه جذب اتمی (AAS) مدل Phillips Pu9100 با شعله استیلن- هوا و هالوکاتند (لامپ کاتدی توگرد) مورد آنالیز قرار گرفتند. جهت صحت سنجی نتیجه آنالیز، حداقل دوبرار اندازه‌گیری هر عنصر تکرار گردید. برای اندازه‌گیری غلظت قابل تبادل فلزات سنگین از روش Gryschko *et al.*, 2005) استفاده شد

نتایج

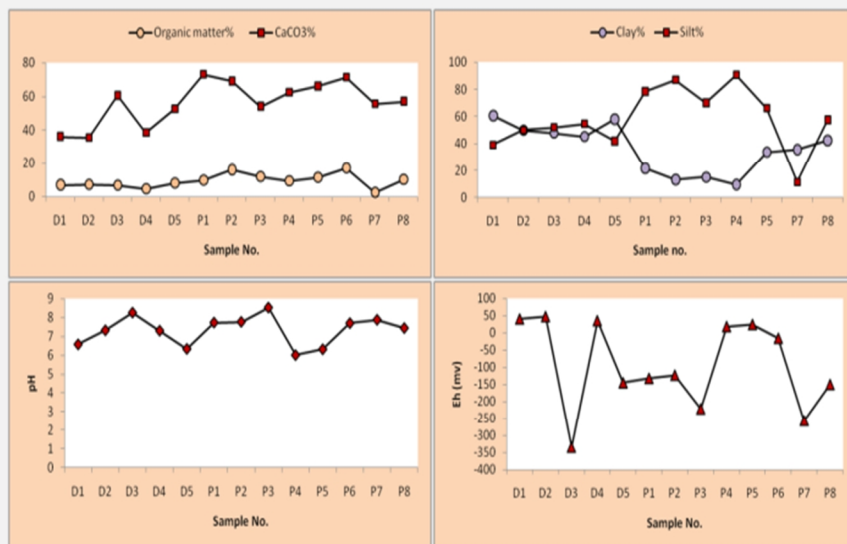
رسوب‌شناسی

بر اساس نتایج آزمایشات رسوب‌شناسی به طور کلی

تغییرات مقادیر کربنات کلسیم و ماده آلی از دلتا به سمت پلایا روند افزایشی دارند (شکل ۲). مقدار زیاد کربنات کلسیم در نمونه P₁ می‌تواند به وجود شرایط احیایی و قلیایی تر در پلایا نسبت به دلتا نسبت داده شود. روند قابل توجهی در تغییرات مقدار pH از دلتا به پلایا مشاهده نمی‌شود ولی به طور کلی مقادیر pH به میزان بسیار کمی افزایش یافته‌اند و تغییرات Eh و میزان رس از دلتا به پلایا روند کاهشی نشان می‌دهند (شکل ۲). بنابراین به طور کلی شرایط از حالت اکسیدان و اسیدی در دلتا به حالت احیایی و قلیایی در پلایا تغییر می‌یابد. کانی‌های رسی رسوبات گلی مورد مطالعه به ترتیب فراوانی شامل ایلیت، کلریت، کائولینیت و مونت مورینیت هستند (جدول ۱).

جدول ۱- نوع و درصد کانی‌های رسی موجود در رسوبات

شماره نمونه	مونت مورینیت	کلریت	کائولینیت	ایلیت
D ₃	۱/۹۲	۲۴/۷۲	۱۱/۳۰	۶۲/۰۵
P ₃	۰	۲۲/۷۴	۷/۹۰	۶۹/۳۴
P ₅	۳/۹۳	۳۰/۳۳	۶/۱۰	۵۹/۶۳
P ₈	۳/۱۶	۳۲/۹۴	۷/۱۹	۵۶/۶۹



شکل ۲- روند تغییرات مقدار ماده آلی، کربنات کلسیم، سیلت و رس، pH و Eh از دلتا به پلایا

جدول ۲- غلظت کل و میانگین فلزات سنگین در منطقه

مورد مطالعه بر حسب ppm

شماره نمونه	Cd	Co	Pb	Zn
D ₁	۲/۵۳	۱۳/۷۸	۶۳/۶	۴۴/۲۹
D ₂	۳/۶۳	۱۰/۸۳	۳۶/۶۷	۸۰/۹
D ₃	۳/۳۳	۱۳/۱۳	۹۱/۰۶	۲۳/۵۹
D ₄	۳/۶۳	۸/۷۳	۲۹/۳۳	۵۹/۹
D ₅	۳/۵۲	۶/۱	۳۷/۴	۴۹/۸۷
P ₁	۲/۳	۶/۰۳	۳۰/۸	۳۷/۵
P ₂	۳/۶۳	۶/۶۳	۳۹/۶	۴۰/۵
P ₃	۵/۵	۷/۵۳	۳۶/۶۶	۴۸/۱
P ₄	۳/۱	۷/۲۳	۳۲/۲۶	۴۴/۹
P ₅	۴/۹۶	۶/۹۳	۱۴/۶۶	۶۹/۹
P ₆	۳/۶۳	۵/۷۳	۳۲/۲۶	۴۱/۵
P ₇	۳/۹	۶/۳۳	۲۹/۳۳	۵۱/۳
P ₈	۲/۳	۶/۹۳	۳۶/۶۶	۷۸/۳
میانگین	۳/۵۳	۸/۱۴	۳۹/۲۵	۴۹/۹۶

بررسی غلظت کل فلزات سنگین کادمیوم

تغییر غلظت کبالت آن از دلتا به پلایا روند خاصی را نشان نمی‌دهد (جدول ۲). مقادیر pH و Eh رسوبات نشان می‌دهد که این فلز می‌تواند به صورت Cd^{2+} ، ترکیب سولفیدی و کمپلکس‌های کربناته باردار و خنثی تشکیل شود (شکل ۳) (Adriano, 2001)؛ Hirsch and Banin, 1990). بنابراین باید با افزایش کربنات کلسیم از دلتا به پلایا مقدار کادمیوم نیز زیاد شده باشد ولی این طور نیست. زیرا با وجود این که pH مهم‌ترین عامل کنترل کننده غلظت کادمیوم محسوب شده و به نظر می‌رسد در رسوبات آهکی و قلیایی غلظت کادمیوم محلول ناچیز باشد (Armienta et al., 2012)، اما نقش شوری در افزایش حلالیت آن مهم‌تر از pH است زیرا تشکیل کمپلکس‌های کلریدی کادمیوم و نیز تبادل سدیم با کادمیوم در موقعیت‌های تبادلی باعث افزایش حلالیت این عنصر می‌شود (Acosta et al., 2011). کادمیوم به دلیل رقابت با کلسیم در جذب به مواد آلی، کمتر با این مواد کمپلکس تشکیل می‌دهد. بنابراین می‌توان اظهار داشت که علی‌رغم افزایش ماده آلی از دلتا به پلایا کادمیوم جذب شده به مواد آلی کمتر است. یکی از عوامل دیگر موثر بر افزایش غلظت این عنصر در رسوبات میزان رس می‌باشد. افزایش مقدار زیاد رس در دلتا باعث شده تا کادمیوم در این بخش زیاد باشد.

کبالت

به طور کلی میزان کبالت در دلتا بیشتر از پلایا بوده و

جدول ۳- غلظت فلزات سنگین قابل تبادل و میانگین آنها

در منطقه مورد مطالعه بر حسب ppm

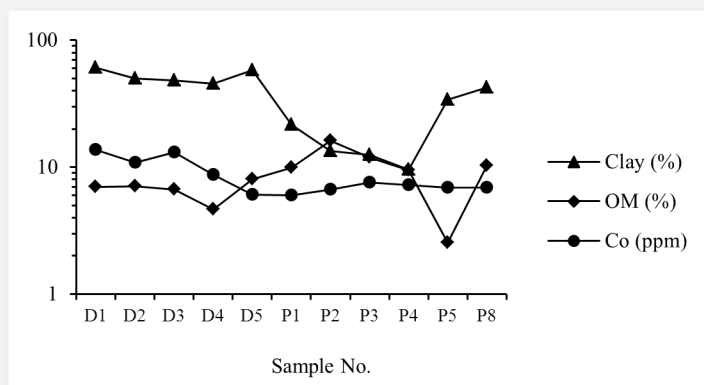
شماره نمونه	Cd	Co	Pb	Zn
D ₁	۰/۱۵۵	۰/۲	۰/۹۷	۰/۴۱۲
D ₂	۰/۲	۰/۳	۰/۹۷	۰/۳
D ₃	۰/۳۵	۰/۳	۱/۷۷	۰/۵۷
D ₄	۰/۱۸۵	۰/۲	۰/۹۷	۰/۳۲۲
D ₅	۰/۲۷۵	۰/۱	۱/۳۱	۰/۵۱۷
P ₁	۱/۲۵	۰/۶	۳/۹۶	۰/۶۷۵
P ₂	۰/۴۸۵	۰/۲	۲/۵۸	۰/۴۵۷
P ₃	۰/۶۲	۰/۳	۲/۳۵	۰/۴۲
P ₄	۰/۹۲	۰/۲	۲/۹۲	۰/۴۱۲
P ₅	۰/۷۴	۰/۵	۲/۵۸	۰/۳۶۷
P ₈	۰/۴۷	۰/۳	۲/۰۰۵	۰/۷۱۲
میانگین	۰/۵۱۳	۰/۲۹	۲/۰۳۵	۰/۴۶۹

به استثنای نمونه‌های D_5 و P_7 ، با افزایش مواد آلی به سمت پلایا، کبالت در نمونه‌های پلایا نسبت به نمونه‌های دلتا بیشتر به صورت محلول در آمده و میزان آن در رسوب کاهش یافته است. در بیشتر نمونه‌ها نیز ارتباط منفی بین مقدار کبالت و ماده آلی مشهود می‌باشد (شکل ۳).

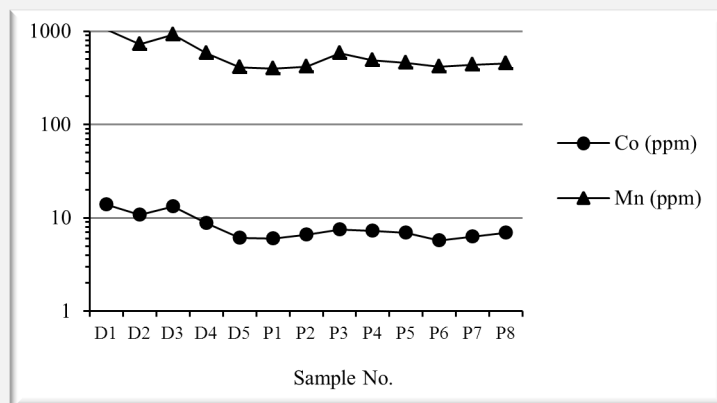
کبالت ترجیحاً مرتبط با اکسیدهای آهن و منگنز بوده و این ارتباط به صورت جذب شیمیایی بر روی این اکسیدها و هم رسوبی با آن‌ها می‌باشد (McBride, 1994). در pHهای بالاتر از ۶ (pH نمونه‌های منطقه مورد مطالعه)، گوئیت با مساحت سطحی کم می‌تواند آن را جذب نماید (Backes *et al.*, 1995). بررسی‌ها نشان‌دهنده ارتباط مثبت بین منگنز و کبالت می‌باشد و لذا با کاهش مقدار منگنز از دلتا به پلایا، میزان کبالت نیز کم شده است (شکل ۴).

به استثنای نمونه D_5 از دلتا به پلایا روند کاهشی نشان می‌دهد (جدول ۲). با توجه به pH و Eh رسوبات مشخص شد که کبالت بیشتر می‌تواند به صورت سولفیدی و کربناته رسوب کرده باشد و در نمونه‌های با pH کمی اسیدی تا تقریباً خنثی به صورت Co^{2+} نیز می‌تواند وجود داشته باشد (شکل (Adriano, 2001)).

جذب کبالت در رسوبات تا حد زیادی با مقدار کبالت و تا حد کمتری با میزان منگنز، رس و pH مطابقت دارد (Tiller *et al.*, 1969). در بیشتر نمونه‌ها با کاهش مقدار رس از دلتا به پلایا، کبالت نیز کاهش یافته است، به استثنای نمونه‌های D_5 , P_5 , P_8 که با وجود دارا بودن رس زیاد، کبالت آن‌ها کم است (شکل ۳). در این حالت شاید عوامل دیگری مانند مقدار مواد آلی، Eh و pH اهمیت بیشتری پیدا کرده و باعث مقدار کم کبالت در این نمونه‌ها شده باشند (Sracek *et al.*, 2010).



شکل ۳- روند تغییرات مقادیر کبالت، رس و ماده آلی از دلتا به پلایا



شکل ۴- روند تغییرات مقدار کبالت و منگنز از دلتا به پلایا

سرب

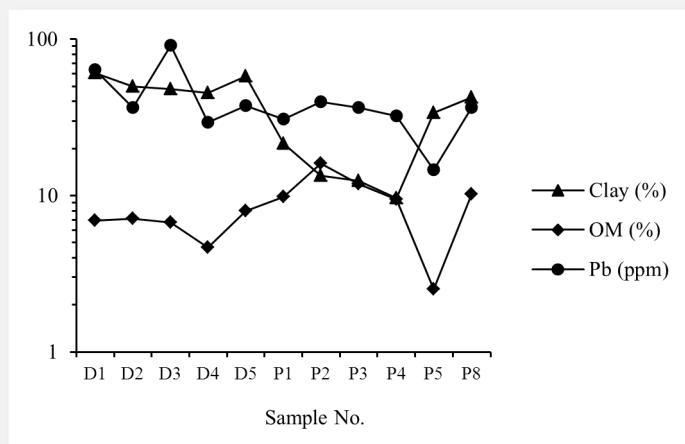
آلومینوسیلیکاته غنی از پتاسیم تجمع می‌یابد، چون سرب و پتاسیم شعاع یونی مشابهی دارند و یون‌های سرب موقعیت‌های پتاسیم را در فضای بین لایه‌ای ایلیت آسان‌تر از دیگر یون‌های فلزی اشغال می‌کنند و مشابه یون‌های پتاسیم پیوند قوی دارند، مقدار سرب در کانی ایلیت فراوان است (Edeltrauda and Kyziol, 1990; Goldsmith, 2001). بنابراین یکی از دلایل زیاد بودن مقادیر سرب می‌تواند وجود ایلیت زیاد در نمونه‌ها باشد.

از آن جایی که فلز سرب تحرک کمی دارد و با رسوبات پیوند محکمی برقرار می‌کند، لذا این فلز بیشتر رسوب می‌نماید (Jalali and Khanlari, 2006). بنابراین تحرک کم نیز عامل دیگری است که باعث زیاد بودن مقدار سرب و رسوب کردن این فلز شده است.

به طور کلی بیشترین مقدار سرب در دلتا بوده و تغییرات مقدار آن از دلتا به پلایا روند خاصی را نشان نمی‌دهد (جدول ۲). با قرار دادن مقادیر pH و Eh رسوبات در نمودار Eh-pH مربوط به سرب مشخص شد که این فلز می‌تواند بیشتر به صورت کربناته و سولفیدی رسوب نموده باشد (Adriano, 2001).

مواد آلی نقش مهمی در جذب سرب دارند و با جذب ویژه سرب را نامتحرک می‌کنند و اگر چه این فلز با مواد آلی محلول کمپلکس تشکیل می‌دهد ولی کمپلکس‌های محلول سرب حلالیت آن را زیاد تحت تأثیر قرار نمی‌دهند (Pinheiro et al., 1999; Liu and Gonzalez, 1999). بنابراین میزان غلظت این فلز در بیشتر نمونه‌ها ارتباط مستقیمی با مقدار مواد آلی نشان داده است (شکل ۵).

در بیشتر نمونه‌ها (چه در دلتا و چه در پلایا) ارتباط مستقیمی بین مقدار سرب و درصد رس مشاهده نمی‌شود (شکل ۵). سرب در کانی‌های



شکل ۵- روند تغییرات مقدار سرب، رس و ماده آلی از دلتا به پلایا

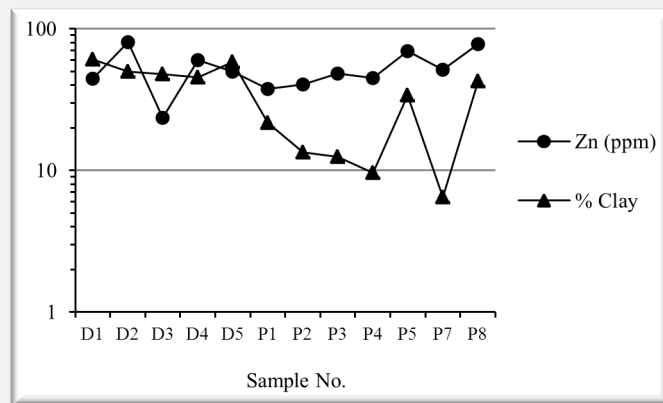
روی

کم بودن (۰ تا ۳ درصد)، اثر چندانی بر تمرکز روی ندارد (شکل ۶).

در رسوبات قلیایی و کربناته، وجود روی به دلیل جذب توسط کربنات‌ها، ته نشینی هیدروکسید یا کربنات روی و یا تشکیل زینکات کلسیم نامحلول $(ZnCa(OH)_4)$ می‌باشد (Adriano, 2001)، لذا میزان کربنات کلسیم نیز عاملی در تمرکز روی است.

از آنجایی که این فلز تحرک زیادی دارد و تحرک آن با تشکیل کمپلکس کلریدی افزایش می‌یابد و نیز جانشینی سدیم در موقعیت‌های تبادلی باعث عدم جذب روی و تحرک بیشتر این عنصر می‌شود (Edeltrauda and Kyziol, 1990; Micó *et al.*, 2008)، لذا می‌توان گفت میزان نمک، عامل بسیار مهم‌تری در تعیین مقدار روی می‌باشد و این عامل موجب شده تا میزان روی در اکثر نمونه‌های ایستگاه‌های واقع در پلایا کمتر از دلتا باشد.

به طور کلی غلظت عنصر روی از دلتا به سمت جنوب پلایا در نوسان بوده و روند خاصی را نشان نمی‌دهد (جدول ۲). با قرار دادن مقادیر pH و Eh رسوبات در نمودار Eh-pH مربوط به روی مشخص شد که این فلز بیشتر می‌تواند به صورت سولفیدی و Zn^{2+} و به مقدار کمتری به صورت کربناته وجود داشته باشد (Brookins, 1988). جذب روی به رسوبات تحت تأثیر کانی‌های رسی و ظرفیت تبادل کاتیونی آنها، pH و نوع رسوب می‌باشد. کانی‌های رسی ۲:۱ لایه مثل مونت مورینیت و ایلیت نسبت به رس‌های ۱:۱ لایه مانند کائولینیت، ظرفیت بیشتری برای جذب روی دارند که به دلیل دام افتادن Zn^{2+} در بین شبکه رس به هنگام انبساط آن می‌باشد (Reddy and Perkins, 1974). در نتیجه حضور ایلیت فراوان در منطقه (۵۶/۶۹ تا ۶۹/۳۴ درصد) یکی از عوامل مؤثر در تجمع روی در رسوبات می‌باشد در حالی که مقدار مونت مورینیت به دلیل



شکل ۶- روند تغییرات مقدار روی و رس از دلتا به پلایا

۶۰ درصد) نسبت به پلایا (۶ تا ۴۲ درصد) مقادیر تبدلی کمتری دارند و در بیشتر نمونه‌ها ارتباط معنی‌داری بین مقدار قابل تبادل فلز و میزان رس مشاهده نمی‌شود (شکل ۷). نوع کانی رسی نیز تأثیر زیادی در جذب سطحی نداشته است، زیرا مقدار کانی رسی مونت مورینیت بسیار کم بوده (۰ تا ۳ درصد) و کانی ورمیکولیت (دارای ظرفیت تبادل کاتیونی زیاد) نیز در منطقه مورد مطالعه وجود ندارد. بنابراین مونت مورینیت علی‌رغم دارا بودن ظرفیت تبادل کاتیونی زیاد، به دلیل کم بودن، تأثیر زیادی در جذب سطحی ندارد.

از آن جایی که مقادیر pH رسوبات اکثراً نزدیک به خنثی تا کمی قلیایی می‌باشند، لذا در این pHها به طور کلی جذب سطحی کم و جذب شیمیایی زیاد است (McBride, 1994) و در نتیجه مقادیر قابل تبادل فلزات کم می‌باشد. همچنین شرایط احیایی غالب در محیط احتمالاً باعث تشکیل ترکیبات سولفیدی و کاهش جذب سطحی این فلزات شده است.

بررسی‌ها نشان می‌دهند که مقدار زیاد رس و نیز میزان بسیار کم نمک در نمونه‌های دلتا نسبت به پلایا، نقش مهم‌تری نسبت به سایر عوامل داشته‌اند و باعث زیاد بودن روی در این بخش گردیده‌اند. البته موارد استثنا نیز وجود دارد (نمونه‌های D₁ و D₃). در این دو نمونه میزان روی کم است که در نمونه D₁، کربنات کلسیم کم، pH تقریباً خنثی (Armienta et al., 2012) و Eh اکسیدان باعث کم بودن مقدار روی شده‌اند. در نمونه D₃ نیز حضور پوسه‌های نمکی می‌تواند موجب کم بودن روی شده باشد. از شمال به جنوب پلایا نیز در نمونه‌هایی که مقدار روی زیاد شده میزان نمک کم، Eh احیا، pH کمی قلیایی و کربنات کلسیم زیاد بوده است.

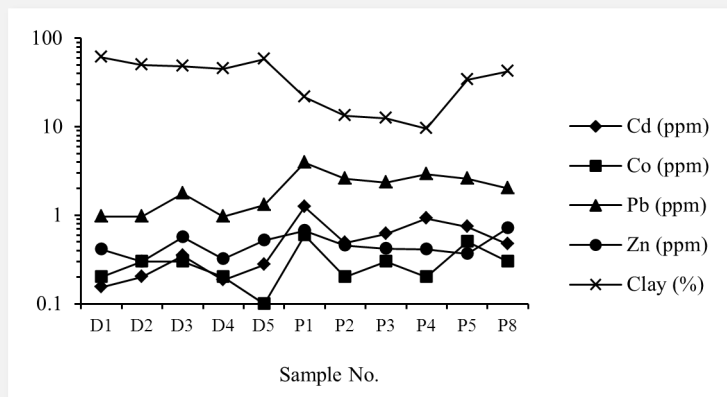
بررسی غلظت‌های تبدلی فلزات سنگین

نتایج نشان می‌دهند که مقادیر تبدلی فلزات از دلتا به پلایا روند افزایشی داشته (شکل ۷ و جدول ۳). نمونه‌های دلتا با وجود دارا بودن رس بیشتر (۴۵ تا

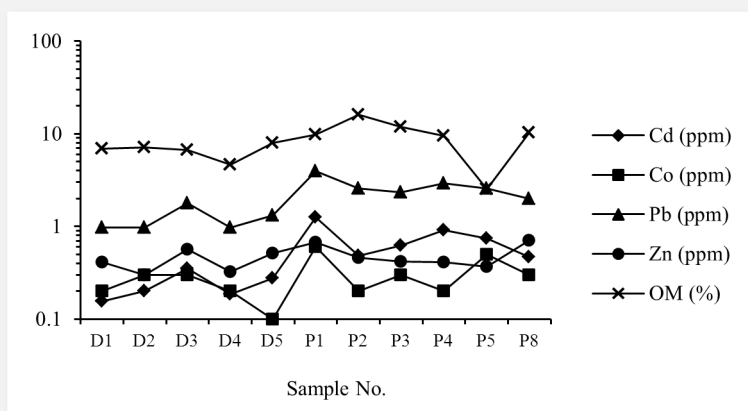
در این رابطه، Igeo شاخص زمین انباشتگی، C_n غلظت کل عنصر اندازه گیری شده در رسوب و B_n غلظت عنصر در ماده مرجع است. از محاسبه شاخص زمین انباشتگی (جدول ۴) نتیجه گرفته می شود که رسوبات منطقه مورد مطالعه از نظر آلاینده گی به عنصر کادمیوم خیلی آلوده، نسبت به سرب غیر آلوده تا کمی آلوده و از لحاظ سایر عناصر غیر آلوده می باشند.

مقادیر تبدلی فلزات سنگین با میزان مواد آلی همبستگی مثبت دارند. زیرا با افزایش مواد آلی از دلتا به پلایا به دلیل تشکیل کمپلکس های محلول فلزات با مواد آلی، مقادیر تبدلی این فلزات نیز افزایش می یابند (شکل ۸).

محاسبه شاخص زمین انباشتگی فلزات سنگین
شاخص زمین انباشتگی توسط Muller (1979) طبق رابطه $Igeo = \log_2 (C_n / 1.5 B_n)$ محاسبه شده است.



شکل ۷- روند تغییرات غلظت فلزات سنگین قابل تبادل و رس از دلتا به پلایا



شکل ۸- روند تغییرات غلظت فلزات سنگین قابل تبادل و ماده آلی از دلتا به پلایا

جدول ۴ - مقادیر شاخص زمین انباشتگی فلزات مورد مطالعه

شماره	Cd	Co	Pb	Zn
D ₁	۲/۹۳	-۱/۰۴	۰/۸۸	-۲/۰۲
D ₂	۳/۴۵	-۱/۳۹	۰/۰۸۸	-۱/۱۵
D ₃	۳/۳۳	-۱/۱۱	۱/۴	۲/۹۳
D ₄	۳/۴۵	-۱/۷۰	-۰/۲۳	-۱/۵۸
D ₅	۳/۴۱	-۲/۲۲	۰/۱۱۶	-۱/۸۵
P ₁	۲/۸۰	-۲/۲۴	-۰/۱۶	-۲/۲۶
P ₂	۳/۴۵	-۲/۱۰	۰/۱۹	-۲/۱۵
P ₃	۴/۰۵	-۱/۹۲	۰/۰۸	-۱/۹۰
P ₄	۳/۲۳	-۱/۹۷	-۰/۰۹	-۲/۰۰۳
P ₅	۳/۹۰	-۲/۰۴	-۱/۲۳	-۱/۳۶
P ₆	۳/۴۵	-۲/۳	-۰/۰۹	-۲/۱۱
P ₇	۳/۵۶	-۲/۱۷	-۰/۲۳	-۱/۸۱
P ₈	۲/۸۰	-۲/۰۴	۰/۰۸	-۱/۲۰

بررسی ضرایب همبستگی

ضرایب همبستگی نشان می‌دهند که برای برخی فلزات یک عامل خاص نقش مهم‌تری نسبت به سایر عوامل داشته است (جدول ۵). فلز کادمیوم با مقدار Eh و کبالت با مقدار کربنات کلسیم همبستگی منفی بالایی نشان می‌دهند. همچنین فلز سرب با کبالت همبستگی مثبت بالا و با روی همبستگی منفی پایینی دارد. سایر فلزات با یکدیگر و با پارامترهای ژئوشیمیایی و رسوب‌شناسی همبستگی خاصی نشان نمی‌دهند.

جدول ۵ - ضرایب همبستگی بین عناصر و پارامترهای رسوب شناسی

	Clay	pH	Eh	TOC	CaCO ₃	Pb	Zn	Co	Cd
Cd	-۰/۲۷۹	۰/۱۹۴	-۰/۸۰۹	۰/۱۶۴	۰/۰۲۳	-۰/۳۰۴	۰/۱۱۴	-۰/۱۹۲	۱
Co	۰/۴۸۵	۰/۰۲۰	۰/۰۵۹	-۰/۴۱۳	-۰/۶۱۴	۰/۷۸۰	-۰/۱۲۷	۱	
Zn	۰/۳۳۱	-۰/۲۸۴	۰/۴۵۳	-۰/۱۴۰	-۰/۴۲۲	-۰/۵۴۸	۱		
Pb	۰/۳۷۵	۰/۲۸۸	-۰/۴۳۵	-۰/۲۰۵	-۰/۱۸۸	۱			
CaCO ₃	-۰/۷۰۴	۰/۱۶۷	-۰/۳۲۱	۰/۶۳۴	۱				
TOC	-۰/۵۵۵	۰/۱۰۰	۰/۱۳۴	۱					
Eh	۰/۲۰۷	-۰/۶۵۷	۱						
pH	-۰/۳۴۴	۱							
Clay	۱								

بحث

در رسوبات مورد مطالعه از شمال به جنوب پلایا مقادیر کربنات کلسیم، pH و ماده آلی افزایش و مقدار رس و Eh رسوبات کاهش می‌یابند. کانی‌های رسی رسوبات گلی به ترتیب فراوانی شامل ایلیت، کلریت، کائولینیت و مونت مورینیت می‌باشند و مقدار آن‌ها از شمال به جنوب پلایا تغییر چندانی نمی‌یابد. در رسوبات به طور کلی میزان رس کم می‌باشد و کانی رسی مونت مورینیت به مقدار کمی وجود داشته و کانی رسی ورمیکولیت نیز وجود ندارد. غلظت فلزات سنگین در بیشتر نمونه‌ها به ترتیب فراوانی شامل روی، سرب، کبالت و کادمیوم است. محاسبه شاخص زمین انباشتگی نشان می‌دهد که رسوبات منطقه مورد مطالعه از نظر آلاینده‌گی به عنصر کادمیوم خیلی آلوده، نسبت به سرب غیر آلوده تا کمی آلوده و از لحاظ سایر عناصر غیر آلوده می‌باشند. مقدار کاتیون‌های قابل تبادل در منطقه مورد مطالعه بسیار کمتر از غلظت کل آن‌ها می‌باشد که نشان می‌دهد وجود این کاتیون‌ها در رسوبات گلی به میزان کمتری مربوط به فرآیند جذب سطحی بر روی رسوب بوده است. کانی‌های رسی موجود در رسوبات مانند ایلیت، کلریت و کائولینیت، ظرفیت تبادل کاتیونی بسیار کمی داشته و جذب کاتیون‌ها توسط آن‌ها بسیار کم می‌باشد و می‌توان گفت که به طور کلی نوع رس نیز نقش مهمی در جذب سطحی کاتیون‌ها نداشته است. ارتباط مثبت بین درصد ماده آلی و مقدار کاتیون‌های قابل تبادل نشان می‌دهد که مواد آلی نقش مهم‌تری را نسبت به نوع و مقدار کانی‌های رسی در جذب سطحی و تبادل کاتیونی ایفا کرده‌اند.

تشکر و قدردانی

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

منابع

- Acosta, J.A., B. Jansen, K. Kalbitz, A. Faz and S. Martínez-Martínez (2011). Salinity increases mobility of heavy metals in soils. *Chemosphere*, 85(8):1318-1324.
- Adriano, D.C. (2001). Trace elements in terrestrial environments. Berlin: Springer.
- Armienta, M.A., G. Villaseñor, O. Cruz, N. Cenicerros, A. Aguayo and O. Morton (2012). Geochemical processes and mobilization of toxic metals and metalloids in an As-rich base metal waste pile in Zimapán, Central Mexico. *Applied Geochemistry*, in press.
- Backes, C.A., R.G. McLaren, A.W. Rate and R.S. Swift (1995). Kinetics of Cadmium and Cobalt desorption from Iron and Manganese oxides. *Soil Science Society of America Journal*, 59(3): 778-785.
- Brookins, D.G. (1988). Eh-pH diagrams for geochemistry. Berlin: Springer-Verlag.
- Buhmann, C., M.V. Fey and J.M. De Villiers (1985). Aspects of the X-ray identification of swelling clay minerals in soils and sediments South African. *Journal of Science*, 81(8):505 – 509.
- Carver, R.E. (1971). Procedures in Sedimentary Petrology. New York: Wiley.
- Edeltrauda, H. and J. Kyziol (1990). Clays and clay minerals as the natural barriers for heavy metals in pollution mechanisms

- Contamination, 17: 467-485.
- Morillo, J., J. Usero and I. Gracia (2007). Potential mobility of metals in polluted coastal sediments in two bays of southern Spain. *Journal of Coastal Research*, 23(2): 352-361.
- Muller, G. (1979). Schwermetalle in den sediments des rheins veränderungen seitt. *umschau*, 79(24): 773-778.
- Pakzad, H.R. (2003). Sedimentary facies associations of the lower reaches of the Zayandeh River and Gavkhoni playa lake basin (Esfahan province, Iran). Clausthal University: Doctoral dissertation.
- Pakzad, H.R. and F. Fayazi (2007). Sedimentology and stratigraphic sequence of the Gavkhoni playa lake SE Esfahan, Iran. *Carbonates and Evaporites*, 22: 93-100.
- Pinheiro, J.P., A.M. Mota and M.F. Benedetti (1999). Lead and Calcium binding to fulvic acids: Salt effect and competition. *Environmental Science and Technology*, 33(19): 3398-3404.
- Reddy, M.R., H.E. Perkins (1974). Fixation of Zinc by clay minerals. *Soil Science Society America Journal*, 38(2): 229-231.
- Salomons, W. and U. Forstner (1984). *Metals in the hydrocycle*. New York: Springer-Verlag.
- Schultz, L.G. (1964). Quantitative interpretation of mineralogical composition from X-ray and chemical data for the Pierre Shale, USA. *Geological Survey Professional Paper*, 391-C: 1-31.
- Šrček O., F. Veselovský, B. Kříbek, J. Malec and J. Jehlička (2010). Geochemistry, mineralogy and environmental impact of illustrated by polish rivers and soils. *Themenband Umweltgeologie*, 83: 163.
- Eckert, D. and J.T. Sims (1995). *Recommended soil pH and lime requirement tests*. New York: Agricultural Experiment Station.
- Goldsmith, S.L., M.D. Krom, A. Sandler and B. Herut (2001). Spatial trends in the chemical composition of sediments on the continental shelf and slope off the Mediterranean coast of Israel. *Continental Shelf Research*, 21: 1879-1900.
- Gryschko, R., R. Kuhnle, K. Terytze, J. Breuer and K. Stahr (2005). Soil extraction of readily soluble heavy metals and As with 1M NH_4NO_3 -solution. *Journal of Soils and Sediments*, 5(2): 101-106.
- Hirsch, D. and A. Banin (1990). Cadmium speciation in soil solution. *Journal of Environmental Quality*, 19: 366-372.
- Jalali, M. and Z.V. Khanlari (2006). Mobility and distribution of Zinc, Cadmium and Lead in calcareous soils receiving spiked sewage sludge. *Soil and Sediment Contamination*, 15: 603-620.
- Liu, A. and R.D. Gonzalez (1999). Adsorption/desorption in a system consisting of humic acid, heavy metals and clay minerals. *Journal of Colloid and Interface Science*, 218: 225-232.
- McBride, M. B. (1994). *Environmental chemistry of soils*. New York: Oxford University Press.
- Micó, C., L. Recatala, M. Peris and J. Sanches (2008). Discrimination of lithogenic and anthropogenic metals in calcareous agricultural soils. *Soil and Sediment*

- precipitated efflorescent salts at the Kabwe Cu-Co chemical leaching plant in Zambia. *Applied Geochemistry*, 25(12): 1815–1824.
- Storer, D.A. (1984). A simple high volume ashing procedure for determining soil organic matter. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 15(7): 759-772.
- The Non-Affiliated Soil Analysis Work Committee (1990). Handbook of standard soil testing methods for advisory purposes. Pretoria: Soil Science Society of South Africa.
- Tiller, K.G., J.L. Honeysett and E.G. Hallsworth (1969). The isotopically exchangeable form of native and applied Cobalt in soils. *Australian Journal of Soil Research*, 7(1): 43-56.
- Tucker, M. (1991). *Sedimentary Petrology: An Introduction to the Origin of Sedimentary Rocks*. Oxford: Blackwell Science.
- Zhong, A.P, S.H. Guo, F.M. Li, G. Li and K.X. Jiang (2006). Impact of anions on the heavy metals release from marine sediments. *Journal of Environmental Sciences*, 18 (6): 1216-1220.

