Archive of SID

بررسی پراکندگی و منشأ فلزات سنگین (Ni, Co, Mn, Ti, V) در رسوبات بستر دریاچه زریوار

بهروز رفیعی*[۱]، فروزان حسین‌پناهی[۱]، علی شکیبا آزاد[۲] و مجید صادقی‌فر[۳]

۱- گروه زمین‌شناسی، دانشگاه بوعلی‌سینا، همدان
۲- سازمان زمین‌شناسی و اکتشافات معدنی کشور، مدیریت زمین‌شناسی دریایی
۳- گروه آمار، دانشگاه بوعلی‌سینا، همدان

نویسنده مسئول: *b_rafiei@basu.ac.ir

دریافت: ۹۲/۲/۱۴ **پذیرش: ۹۲/۵/۲۷**

چکیده

دریاچه تالابی زریوار یکی از زیست بوم‌های مهم آبی ایران می‌باشد که در غرب ایران و در استان کردستان واقع شده است. هدف از انجام این تحقیق بررسی رسوبات بستر دریاچه زریوار جهت تعیین غلظت عناصر سنگین (Ni و Co, Mn, Ti, V) منشأ و پراکندگی عناصر می‌باشد. به این منظور نمونه‌های رسوب از ۳۱ ایستگاه جمع‌آوری شدند. فلزات نیکل، وانادیم، منگنز، تیتانیم و کبالت در رسوبات توسط دستگاه ICP-OES اندازه‌گیری شدند. برای تعیین ارتباط بین عناصر و پارامترهای فیزیکوشیمیایی نمونه‌ها از روش‌های آنالیز خوشه‌ای و همبستگی پیرسون استفاده شد. عناصر نیکل، وانادیم، کبالت و تیتانیم دارای همبستگی بالایی با یکدیگر هستند و با منگنز همبستگی منفی دارند. همچنین نقشه پراکندگی ۵ فلز سنگین نیکل، وانادیم، منگنز، تیتانیم و کبالت در محدوده مورد مطالعه با استفاده از نرم‌افزار ARC GIS 9.2 ترسیم شده است. نتایج نشان می‌دهد غلظت عناصر سنگین کم بوده و رسوبات توسط Ni, Co, Mn, Ti, V آلوده نشده‌اند. حضور این فلزات در رسوبات بستر دریاچه زریوار توسط واحدهای زمین‌شناسی منطقه کنترل می‌شود. تغییرات میانگین غلظت عناصر کل ایستگاه‌ها، به ترتیب Ti > Mn > V > Ni > Co تعیین گردید. نتایج شاخص زمین انباشت (I_{geo}) نشان می‌دهد که نمونه‌ها نسبت به این ۵ عنصر عملاً غیرآلوده می‌باشند. به نظر می‌رسد عنصر منگنز دارای منشأ متفاوتی نسبت به سایر فلزات مورد مطالعه باشد. نتایج فاکتور غنی‌شدگی برای این ۵ عنصر پایین‌تر از حد آلودگی بوده و غنی‌شدگی کمی را نشان می‌دهد. نتایج ضریب آلودگی نشان دهنده آلودگی متوسط رسوبات نسبت به عناصر نیکل، کبالت، وانادیم و تیتانیم و عدم آلودگی نسبت به عنصر منگنز بوده که نشان‌دهنده تأثیر عوامل انسانی بر غلظت این فلزات می‌باشد.

واژه‌های کلیدی: فلزات سنگین، شاخص زمین انباشت، آلودگی، دریاچه زریوار، استان کردستان

مقدمه

توسعه صنایع و افزایش بی‌رویه جمعیت شهرها، روستاها و در پی آن توسعه مناطق کشاورزی، استفاده از کودها و سموم دفع آفات موجب می‌گردد تا میزان زیادی فاضلاب شهری، کشاورزی و صنعتی و همچنین پساب‌های کشاورزی که دارای ترکیبات شیمیایی مختلف مخصوصاً عناصر سنگین است وارد اکوسیستم‌های آبی گردد [۱۶]. رسوبات، مخزنی جهت تجمع فلزات سنگین به شمار می‌روند به گونه‌ای که این فلزات ممکن است از جایی که منشأ می‌گیرند در رسوبات ذخیره شوند و از این طریق به زنجیره غذایی راه یابند [۱۷]. دریاچه زریوار نیز تحت تأثیر افزایش جمعیت قرار گرفته و موقعیت نگران کننده‌ای از لحاظ میزان آلاینده پیدا نموده است. آلودگی‌های انسانی و غیر انسانی وارد شده به اکوسیستم‌های آبی نهایتاً منجر به افزایش میزان آلاینده‌های آلی و معدنی و به ویژه فلزات سنگین در آب و رسوبات به تبع آن در آبزیان خواهد شد. دریاچه زریوار نیز از این قاعده مستثنی نبوده و به دلیل عدم سیستم تصفیه فاضلاب‌های روستایی و همچنین ورود مستقیم پساب‌های کشاورزی حاوی کودها و سموم کشاورزی، در معرض خطر می‌باشد. لذا مواد مغذی ورودی به دریاچه باعث رویش بیش از حد گیاهان آبزی شده و مشکل یوتریفیکاسیون را ایجاد نموده‌اند. اگرچه آلاینده‌ها برای مدت طولانی در رسوبات، باقی می‌مانند، ولی در اثر فعالیت‌های زیست‌شناختی و تغییر شرایط فیزیکی و شیمیایی، وارد آب‌های فوقانی می‌شوند. لذا اندازه‌گیری غلظت کل عنصر سنگین نمی‌تواند تصویر واقعی از

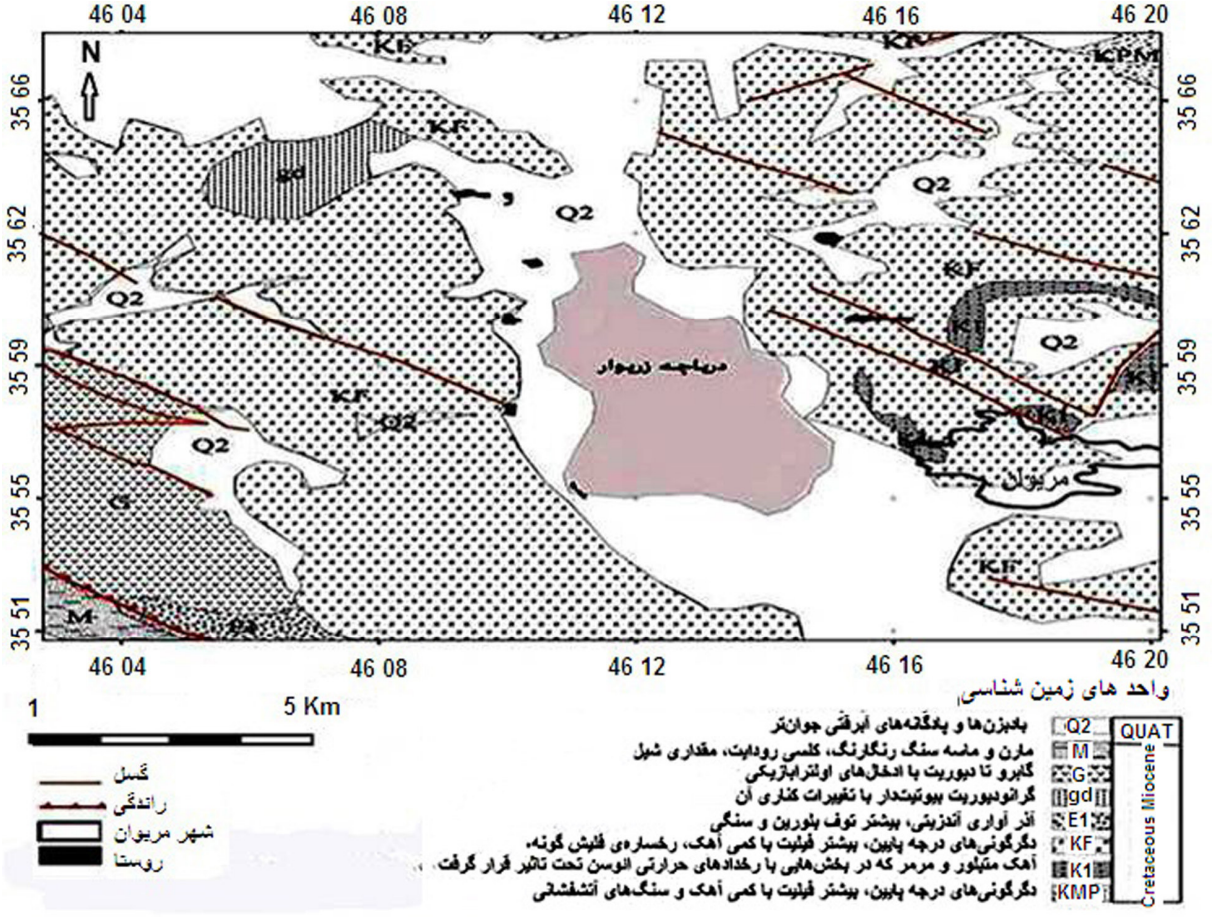
www.SID.ir

Archive of SID

آلودگی یک محیط آبی به دست دهد [۱۵ و ۱۳]. این مسأله، لزوم انجام مطالعات تفکیک شیمیایی را به منظور دستیابی به منشأ و نوع پیوندها، ضروری می‌سازد [۱۲ و ۹]. هدف از این مطالعه تعیین میزان فلزات سنگین، نحوه توزیع آن‌ها و خصوصیات فیزیکوشیمیایی رسوبات در بخش‌های مختلف دریاچه زریوار می‌باشد.

موقعیت و زمین‌شناسی منطقه‌ی مورد مطالعه

دریاچه‌ی زریوار در ۳ کیلومتری شمال‌غرب مریوان در استان کردستان، در ارتفاع ۱۲۹۰ متری از سطح آزاد دریا و در زون سنندج – سیرجان قرار دارد. دریاچه زریوار در بین ″۵۱ ´۴ °۴۶ تا ″۳۰ ´۱۵ °۴۶ عرض شرقی و بین ″۲۳ ´۲۸ °۳۵ تا ″۳۰ ´۳۶ °۳۵ طول شمالی واقع شده است (شکل۱). بر اساس تفاوت‌های مشهود، قلمرو سنندج – سیرجان را به ۳ زیر زون سنگ‌های دگرگونی قدیمی، سنگ‌های رسوبی ناحیه پلاتفرمی (کرتاسه تا ائوسن) و رسوبات فلیشی با دگرگونی کم (کرتاسه تا ائوسن) تقسیم‌بندی کرده است. قدیمی‌ترین سنگ‌های حاشیه دشت مریوان شامل سری دگرگون شده پالئوزوئیک (احتمالاً قدیمی‌تر از آن) است که منشاء آذرین داشته و در جنوب غرب ناحیه در مجاور روراندگی زاگرس قرار گرفته است. اطراف دریاچه‌ی زریوار را سنگ‌های دگرگونی درجه پایین (رخساره آن در حد شیست سبز) و هم‌چنین سنگ‌های آهکی کرتاسه به شدت تکتونیزه و متبلور شده می‌پوشانند [۱]. دریاچه در داخل دشت مریوان و بر روی رسوبات کواترنری قرار گرفته، که ضخامت این رسوبات در وسط دریاچه بیش از ۲۰۰ متر می‌باشد [۲]. این رسوبات بیش‌تر سیلت و رس بوده که از فرسایش ارتفاعات آهکی دگرگون شده به وجود آمده‌اند.



شکل ۱. موقعیت جغرافیایی و زمین‌شناسی دریاچه زریوار (برگرفته از نقشه ۱/۲۵۰۰۰۰ زمین‌شناسی مریوان-بانه، ابراهیم‌پور [۳])

www.SID.ir

Archive of SID

مواد و روش‌ها

برای برررسی آلودگی فلزات سنگین رسوبات دریاچه زریوار، از رسوبات سطحی (۳۱ نمونه) توسط نمونه‌گیر دستی نمونه‌برداری شد (شکل ۲). بر روی هر یک از نمونه‌ها، مشخصات آن درج گردید. سپس نمونه‌ها با استفاده از الک‌های استاندارد دانه‌بندی شده و ذرات کمتر از ۶۳ میکرون آن‌ها برای انجام آزمایش‌های شیمیایی جدا گردید. به منظور تعیین اندازه ذرات رسوبی نمونه‌ها، از دستگاه شیکر تر مدل Analysettec 3 استفاده و به روش تر [۲۴] به مدت ۳۰ دقیقه اندازه‌های مختلف دانه‌ها از هم جدا گردیدند. این نمونه‌ها پس از خشک شدن، وزن شده و ذرات ریزتر از ۶۳ میکرون توسط دستگاه دانه‌بندی لیزری (Laser Particle Sizer 22) مورد آنالیز قرار گرفتند [۲۲]. بر اساس نتایج آنالیز دانه‌بندی، تیپ رسوبات بر مبنای مثلث‌های نام‌گذاری فولک (۱۹۷۴)، مشخص گردید. جهت تعیین میزان مواد آلی از روش کوره [۲۰] استفاده شد و درصد مواد آلی برای هر نمونه تعیین گردید. جهت تعیین میزان کربنات کلسیم از روش تیتراسیون [۷] استفاده شد و درصد کربنات کلسیم برای تمامی نمونه‌ها محاسبه شد.

غلظت کل عناصر سنگین با هضم اسیدی نمونه رسوبی خشک به روش ICP-OES در سازمان زمین‌شناسی کشور تعیین شد. روش هضم با استفاده از HF- HCl- HNO_3- $HClO_4$ صورت گرفته است. برای تعیین هم‌بستگی بین عناصر، از روش مرتبه‌ای پیرسون برای تطابق بین داده‌ها استفاده شده است. برای منشأ یابی فلزات سنگین، از آنالیز آماری عناصر [۱۵] و نرم افزار SPSS استفاده شده است.

به منظور تعیین شدت آلودگی منطقه مورد مطالعه از شاخص زمین‌انباشت استفاده گردید که اساس آن بر فرمول زیر استوار است [۱۹]:

$$I_{geo} = \log_2 [Cn/1.5 \times Bn]$$

I_{geo}: شاخص زمین‌انباشت و یا شاخص شدت آلودگی در رسوبات، Cn: غلظت فلزات سنگین و سمی در رسوبات ریز با قطر کمتر از ۶۳ میکرون متر، Bn: غلظت فلزات سنگین در شیل یا غلظت پیشین و اولیه در زمانی که آلودگی وجود نداشته است. فاکتور ۱/۵ به دلیل احتمال اختلاف در غلظت اولیه رسوبات به دلیل تأثیر عوامل زمینی در معادله فوق گنجانده شده است. شاخص زمین انباشت دارای ۷ رده یا کلاس می‌باشد: ۰> عملاً غیر آلوده، ۰-۱ غیرآلوده تا آلودگی متوسط، ۱-۲ آلودگی متوسط، ۲-۳ آلودگی متوسط تا شدید، ۳-۴ آلودگی شدید، ۴-۵ آلودگی شدید تا بسیار شدید و ۵ < آلودگی بسیار شدید.

ضریب آلودگی از تقسیم کردن غلظت عنصر در نمونه برداشت شده به غلظت همان عنصر در نمونه زمینه به دست می‌آید و بیانگر میزان آلودگی رسوبات به عناصر سنگین است [۵ و ۴]. نمونه زمینه از مقایسه رسوبات منطقه با رسوبات محلی که عوامل انسانزاد روی آن تأثیرگذار نبوده‌اند با روش‌های آماری در منطقه مورد مطالعه به دست آمده است.

$$CF = C_{Sample} / C_{Background}$$

که در آن، CF: ضریب آلودگی، C_{Sample}: غلظت عنصر در نمونه، $C_{Background}$: غلظت عنصر در نمونه زمینه است. اگر CF<1، نشان‌دهنده عدم آلودگی، 3 > CF> 1، نشان‌دهنده آلودگی متوسط و اگر CF > 3 نشان‌دهنده آلودگی زیاد می‌باشد.

فاکتور غنی‌شدگی بیانگر شدت تأثیر عامل خارجی بر رسوبات است [۲۷]. در فاکتور غنی‌شدگی معمولاً غلظت عناصر در نمونه آلوده با غلظت آن عنصر در نمونه زمینه مقایسه می‌گردد و برای حذف برخی غنی‌شدگی‌ها، عناصری مانند Fe، Ti، Y، Sc، Al [۲۵] و Sr [۲۱] را در رابطه غنی‌شدگی تأثیر می‌دهند.

رابطه فاکتور غنی‌شدگی مطابق معادله زیر است:

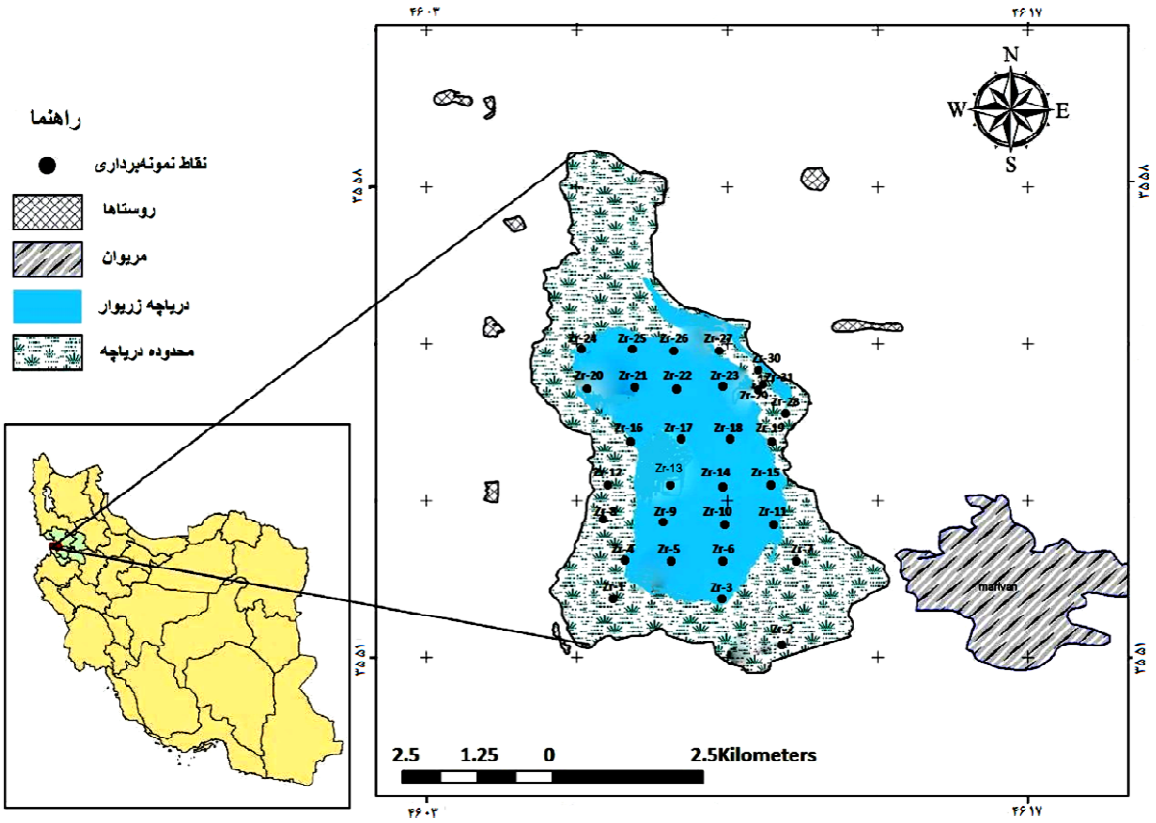
$$EF = [C_x / C_{ref}]_{Sample} / [C_x / C_{ref}]_{Background}$$

که در فرمول، EF فاکتور غنی‌شدگی، C_x غلظت عنصر اندازه‌گیری شده در نمونه‌های رسوب و C_{ref} غلظت عنصر مرجع است [۲۵، ۱۴، ۱۱، ۸]. طبق نتایج حاصل از بررسی‌های آماری، عنصر Sc به دلیل توزیع یکنواخت و نرمال در رسوبات منطقه مورد مطالعه، به عنوان عنصر مرجع در نظر گرفته شد. مقادیر فاکتور غنی‌شدگی به صورت زیر طبقه‌بندی می‌شوند [۸]:

EF < 1: غنی‌شدگی وجود ندارد، 3 > EF>1، غنی‌شدگی کم، EF: 3-5: غنی‌شدگی متوسط، EF: 5-10: غنی‌شدگی متوسط تا شدید، EF: 10-25: غنی‌شدگی شدید، EF: 25-50: غنی‌شدگی خیلی شدید و EF > 50: غنی‌شدگی بی‌نهایت شدید.

www.SID.ir

Archive of SID



شکل۲. موقعیت ایستگاه‌های نمونه‌برداری

نتایج و بحث

نتایج دانه‌بندی نشان می‌دهد که تیپ غالب رسوبات دریاچه گل ماسه‌ای می‌باشد (شکل ۳). مقادیر رس در نمونه‌ها بین ۸/۲۹ تا ۲۷/۸۶ درصد (با میانگین ۱۲/۷۴٪) تغییر می‌کند. نتایج به دست آمده از اندازه‌گیری کاهش وزن رسوبات سوزانده شده با استفاده از کوره نشان می‌دهد که مقدار مواد آلی در نمونه‌های دریاچه زریوار بین ۲۸ تا ۴۳ (با میانگین ۳۶/۰۶٪) درصد تغییر می‌کند. وجود این مقدار از مواد آلی بیانگر شرایط مناسب برای حفظ آن‌ها در رسوبات بستر دریاچه می‌باشد. نتیجه کلسی‌متری رسوبات بستر دریاچه زریوار نشان می‌دهد که این رسوبات به دلیل وجود سنگ‌های کربناته در منطقه دارای درصد متوسطی از کربنات کلسیم ($CaCO_3$) هستند به طوری که مقدار آن در محدوده مورد مطالعه از ۵ تا ۳۰ درصد (با میانگین ۲۳/۵۳٪) تغییر می‌کند.

مقادیر فلزات سنگین اندازه‌گیری شده در ۳۱ ایستگاه نمونه‌برداری در رسوبات بستر دریاچه زریوار، در جدول (۱) ارائه شده است. مقادیر عناصر تیتانیوم بین ۹۸۷ و ۴۱۰۳ mg/kg (میانگین، ۱۹۳۹ mg/kg)، وانادیم بین ۲۸/۷ و ۱۳۴ mg/kg (میانگین، ۵۹/۴ mg/kg)، نیکل بین ۲۹/۱ و ۱۱۰ mg/kg (میانگین، ۴۶/۸ mg/kg)، کبالت بین ۳/۶۹ و ۱۳/۲ mg/kg (میانگین، ۷/۰۳ mg/kg) و منگنز بین ۴۲۳ و ۱۲۶۵ mg/kg (میانگین، ۸۹۳ mg/kg) تغییر می‌کند. همان‌طور که در جدول (۱) نمایش داده شده است، میانگین غلظت فلزات تیتانیم، وانادیم، نیکل و کبالت از مقادیر این عناصر در پوسته، رسوبات جهانی و شیل کم‌تر است که حاکی از عدم تغلیظ این عناصر در محیط است. مقادیر Ti و V در تمام نمونه‌ها از مقادیر میانگین این عناصر در پوسته، رسوبات جهانی و شیل کمتر است.

غلظت عناصر سنگین در رسوبات برخی از مناطق مختلف دنیا با نتایج این تحقیق مورد مقایسه قرار گرفته است. به دلیل وجود تفاوت‌هایی از نظر دانه‌بندی، مقدار مواد آلی و نوع منابع آلاینده، مقایسه این مناطق با یکدیگر دشوار خواهد بود. میانگین غلظت فلزات سنگین در رسوبات سطحی خلیج فارس برای وانادیم، کبالت، نیکل و منگنز به ترتیب ۱۱۹، ۲۷، ۱۳۳ و ۵۴۷ میلی‌گرم بر گیلوگرم گزارش شده است که این مقادیر به جز غلظت منگنز، برای نیکل، کبالت و وانادیم بالاتر از نتایج حاصل از این

www.SID.ir

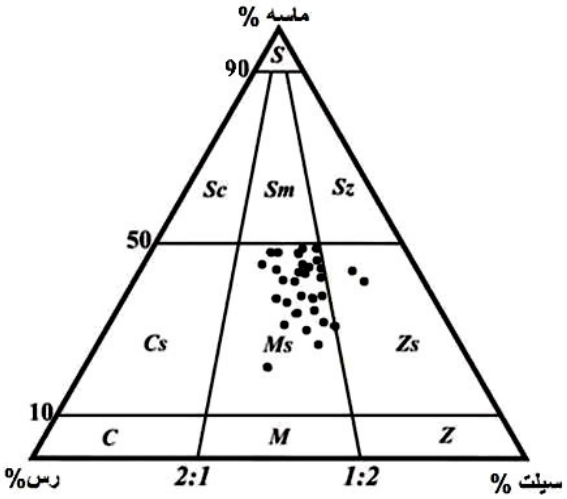
Archive of SID

تحقیق می‌باشد [۱۵]. میانگین فلزات منگنز و نیکل در رسوبات دریاچه گورکی در لهستان به ترتیب ۳۵۰ و ۱۳ mg/kg به دست آمده است [۲۶]. مقایسه داده‌های موجود نشان می‌دهد که غلظت عناصر مورد بررسی در نمونه‌های رسوب دریاچه زریوار نسبت به دریاچه گورکی بیش‌تر است. مینگ‌بیاو و همکاران [۱۸] میانگین فلزات کبالت و نیکل را به ترتیب ۱۶/۲۵ و ۲۰/۴۶ mg/kg به دست آوردند که این مقدار به جز برای نیکل برای کبالت بیش‌تر از نتایج این تحقیق می‌باشد.

تعداد ۶/۴۵ درصد از نمونه‌ها دارای مقادیر Ni بیش‌تری از میانگین این عنصر در پوسته زمین هستند. به ترتیب ۳/۲۲ و ۴۸/۳۸ درصد از نمونه‌های رسوبی بستر دریاچه زریوار مقادیر Co و Mn بیش‌تری از میانگین این عناصر در پوسته زمین دارند.

عدم تغلیظ فلزات Ti، Ni ، Co و V در رسوبات مورد مطالعه بیانگر عدم فعالیت‌های انسانی و ورود آلودگی‌های ناشی از این فعالیت‌ها به محیط دریاچه است. به نظر می‌رسد این عناصر ناشی از زمین‌شناسی اطراف دریاچه و کانی‌های موجود در سنگ‌های دگرگونی (بیوتیت) و سنگ‌های آذرین (پیروکسن) باشد. بیش‌ترین مقدار این عناصر در نمونه Zr -۲۷ واقع در شمال‌شرق دریاچه مشاهده شده است. وجود منگنز بیش‌تر از میانگین این عنصر در پوسته زمین در ۴۸/۳۸ درصد از نمونه‌ها نشانگر تجمع این عناصر در بخش‌هایی از رسوبات دریاچه است. بیش‌تر این نمونه‌ها در مرکز و جنوب دریاچه واقع شده‌اند. شکل (۴) توزیع فلزات مورد مطالعه در دریاچه زریوار را نشان می‌دهد. به نظر می‌رسد از نظر پراکندگی این فلزات در دریاچه زریوار، دو ناحیه مشخص را می‌توان متمایز نمود. بخش شمالی که بیش‌ترین تمرکز Ti، Ni ، Co و V را داراست و بخش مرکزی و جنوبی که Mn دارای بیش‌ترین مقدار می‌باشد. تفاوت در ناحیه منشأ می‌تواند چنین پدیده‌ای را به وجود آورد.

نتایج هم‌بستگی بین عناصر در جدول ۲ نشان داده شده است. پس از پردازش داده‌های شیمیایی ، مشخص گردید که بعضی عناصر و اجزاء رسوبی نسبت به بعضی شرایط محیطی، کم و بیش حساسیت مشابه نشان می‌دهند و شناخت ارتباط و هم‌بستگی ژنتیکی متقابل موجود بین عناصر، می‌تواند در شناخت دقیق‌تر تغییرات موجود در محیط‌های ژئوشیمیایی به کار گرفته شود. نیکل هم‌بستگی خوبی با وانادیم (۰/۹۷۲)، تیتانیم (۰/۹۸۱) و کبالت (۰/۹۷۶) دارد. به همین ترتیب وانادیم هم‌بستگی خوبی با تیتانیم (۰/۹۸۹) و کبالت (۰/۹۶۷) نشان می‌دهد. ضریب هم‌بستگی تیتانیم و کبالت نیز مقدار بالایی را نشان می‌دهد (۰/۹۷۶). بالا بودن مقادیر ضرایب هم‌بستگی این عناصر با هم بیانگر وجود منشأ مشترک برای این فلزات باشد. ارتباط نسبتاً خوب و معنی‌دار بین این عناصر و میزان کانی‌های رسی نشان‌دهنده‌ی حمل و جابجایی این عناصر توسط رس‌ها می‌باشد. هم‌بستگی بسیار کم و بی‌معنی این فلزات و مواد آلی، نقش مواد آلی در انتقال این عناصر را منتفی می‌سازد. ضمناً هم‌بستگی منفی بین این فلزات و مقدار کربنات کلسیم نیز بیانگر عدم ارتباط ژنتیکی این عناصر و سازندهای آهکی منطقه است. عنصر منگنز با سایر فلزات مورد مطالعه ارتباط نشان نمی‌دهد. به نظر می‌رسد منشأ این عنصر با سایر عناصر متفاوت باشد. منگنز فقط با مقدار فراوانی ذرات ماسه‌ای ارتباط مستقیم و معنی‌داری نشان می‌دهد.

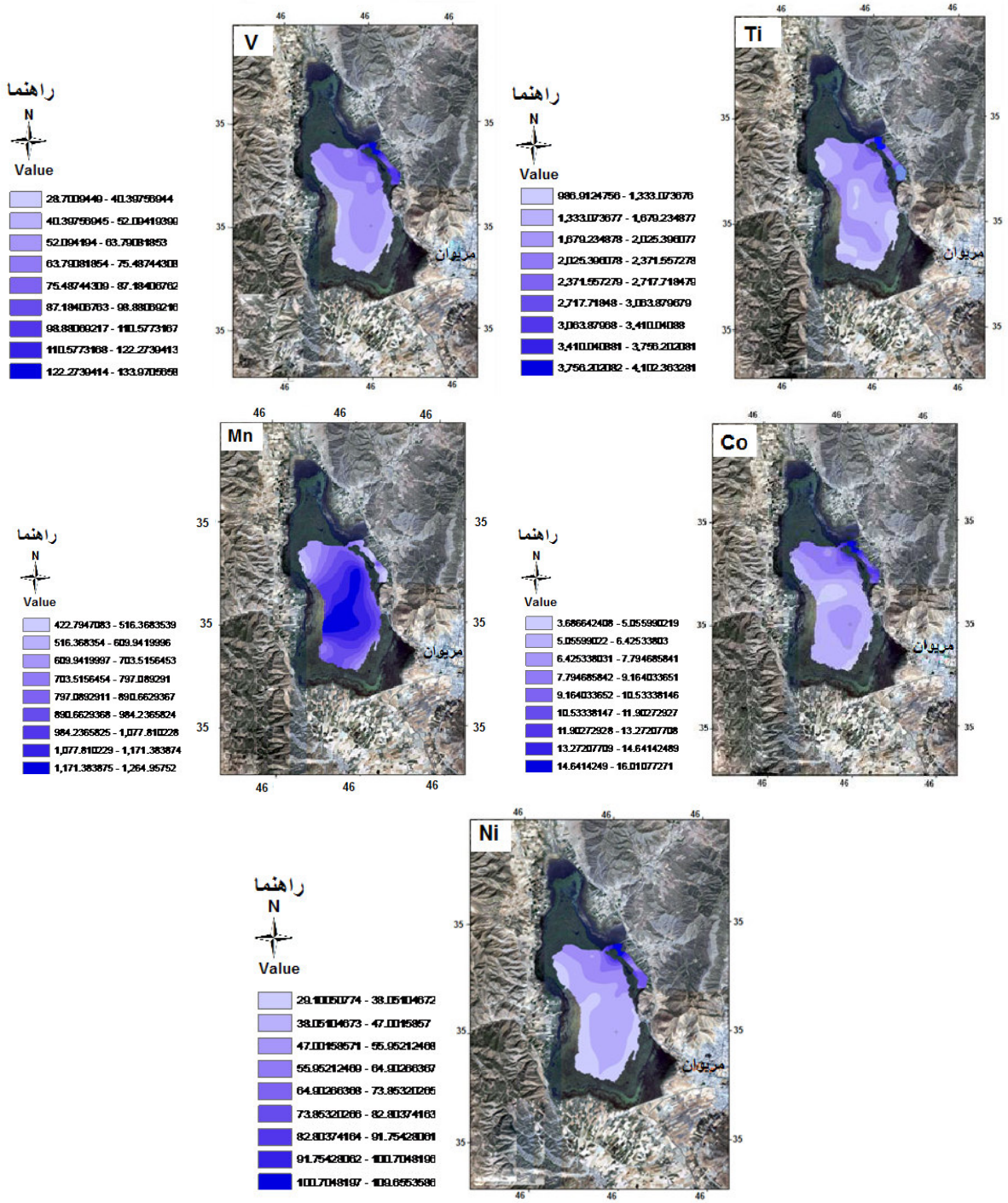


شکل ۳. رسم نقاط مربوط به دانه‌سنجی نمونه‌های رسوبی بستر دریاچه زریوار در مثلث ارائه شده توسط فولک [۱۰]. اغلب نمونه‌ها در محدوده گل ماسه‌ای قرار می‌گیرند. (S: ماسه؛ Cs: رس ماسه‌ای؛ Sz: ماسه سیلتی؛ Ms: گل ماسه‌ای؛ Sm: ماسه گلی؛ Z: سیلت؛ Sc: ماسه رسی؛ M:گل؛ Zs : سیلت ماسه‌ای؛ C: رس)

www.SID.ir

Archive of SID

نتایج آنالیزخوشه‌ای در شکل (۵) ارائه شده است. دو خوشه اصلی (A, B) قابل مشاهده است. در خوشه A عناصر سنگین Ni، Co، Ti و V قرار گرفته‌اند. قرار گرفتن این عناصر در یک خوشه هم‌بستگی بالای آن‌ها را نشان می‌دهد و همگی در مرتبه دوم همبستگی خوبی را با رس نشان می‌دهند. در این خوشه میزان مواد آلی ارتباط مناسبی با مقادیر فلزات و کانی‌های رسی نشان نمی‌دهد. با توجه به زمین‌شناسی منطقه می‌توان نتیجه گرفت که حضور این عناصر مربوط به زمین‌شناسی منطقه می‌باشد. در خوشه B منگنز، مقادیر کربنات کلسیم و سیلت قرار دارند. ارتباط ضعیف این عوامل با یکدیگر در شکل مشخص است. نکته قابل توجه قرارگیری عنصر منگنز در خوشه‌ای جدا از خوشه فلزات سنگین است که بیانگر وجود منشأیی جداگانه برای عنصر منگنز می‌باشد. عنصر منگنز هم‌بستگی بالای با کربنات کلسیم دارد.



شکل ۴. پراکندگی عناصر (Ni, Cu, Ti, Co, Mn) بر حسب mg/kg در رسوبات بستر دریاچه زریوار

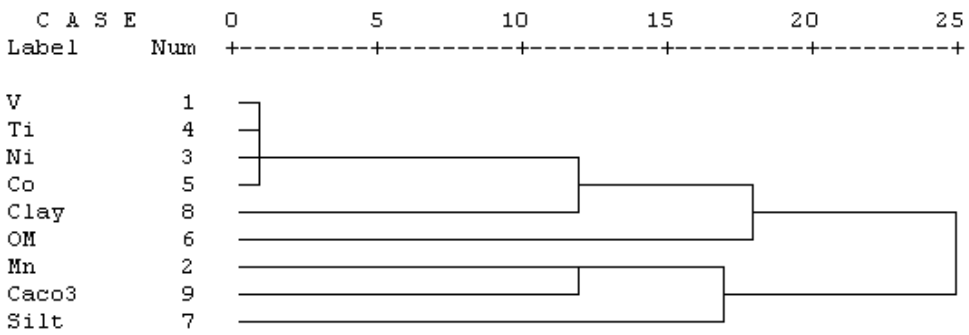
www.SID.ir

Archive of SID

جدول۱. نتایج آنالیز شیمیایی و فیزیکوشیمیایی رسوبات بستر دریاچه زریوار (مقادیر فلزات بر حسب mg/kg می‌باشد) (مواد آلی=OM)

شماره نمونه	$\%CaCO_3$	%Clay	%OM	Mn	V	Co	Ni	Ti
Zr-۱	۲۵/۰۰	۱۰/۲۴	۳۶	۹۲۴	۳۶/۷	۴/۸۸	۳۶/۱	۱۴۰۵
Zr-۲	۲۵/۰۰	۸/۲۹	۴۰	۸۶۹	۴۳/۹	۶/۵۲	۳۸/۴	۱۵۵۳
Zr-۳	۳۰/۰۰	۱۰/۱۲	۳۰	۶۴۰	۲۸/۷	۳/۷۱	۲۹/۱	۹۸۷
Zr-۴	۲۲/۵۰	۱۰/۳۶	۳۵	۷۶۳	۴۳/۹	۵/۴۹	۳۷/۳	۱۵۶۳
Zr-۵	۲۷/۵۰	۴۱/۱۰	۳۱	۹۶۷	۴۶/۶	۵/۴۰	۳۸/۴	۱۵۷۵
Zr-۶	۲۳/۷۵	۱۲/۵۱	۳۶	۹۸۰	۵۴/۱	۵/۸۱	۴۲/۱	۱۷۳۹
Zr-۷	۲۲/۵۰	۱۷/۰۴	۳۸	۴۲۳	۲۹/۹	۳/۶۹	۲۹/۴	۱۰۴۲
Zr-۸	۲۵/۰۰	۱۰/۸۳	۴۰	۱۲۶۵	۳۸/۸	۵/۰۲	۳۵/۴	۱۴۷۸
Zr-۹	۲۷/۵۰	۹/۳۲	۳۹	۱۲۴۷	۴۴/۳	۵/۲۶	۳۷/۵	۱۵۷۳
Zr-۱۰	۲۰/۰۰	۱۲/۷۱	۳۷	۱۱۸۸	۶۱/۸	۶/۷۷	۴۵/۲	۱۸۷۹
Zr-۱۱	۲۶/۲۵	۱۰/۷۶	۴۰	۱۰۸۰	۴۷/۸	۶/۰۴	۳۸/۲	۱۵۶۳
Zr-۱۲	۲۲/۵۰	۷/۶۸	۳۸	۱۰۲۳	۳۵/۹	۴/۲۲	۳۴/۷	۱۳۹۷
Zr-۱۳	۲۲/۵۰	۹/۹۴	۳۲	۱۲۴۴	۵۰/۸	۶/۶۶	۴۰/۱	۱۶۵۸
Zr-۱۴	۲۳/۷۵	۸/۸۵	۳۶	۱۱۷۳	۶۲/۹	۶/۸۳	۴۶/۵	۱۹۲۷
Zr-15	۲۶/۲۵	۱۰/۶۷	۳۲	۹۶۵	۵۱/۲	۶/۲۱	۳۹/۴	۱۷۲۷
Zr-۱۶	۲۵/۷۵	۹/۲۴	۴۰	۱۰۴۱	۴۵/۳	۵/۶۹	۴۲/۳	۱۶۹۵
Zr-۱۷	۲۵/۲۶	۱۲/۵۱	۳۵	۱۰۹۶	۵۱/۰	۵/۴۶	۳۶/۵	۱۵۵۶
Zr-۱۸	۲۳/۷۵	۹/۶۲	۳۵	۱۲۰۰	۶۵/۶	۷/۹۷	۴۹/۷	۲۱۳۸
Zr-۱۹	۲۷/۵۰	۱۳/۲۷	۳۸	۸۳۳	۵۱/۸	۶/۲۴	۴۰/۲	۱۹۴۷
Zr-۲۰	۲۸/۷۵	۱۱/۲۳	۴۰	۴۶۰	۴۶/۴	۴/۷۵	۲۹/۹	۱۴۷۳
Zr-۲۱	۲۵/۰۰	۱۳/۰۲	۳۸	۷۷۴	۶۱/۳	۷/۴۹	۴۴/۴	۱۹۰۶
Zr-۲۲	۲۲/۵۰	۱۲/۰۸	۳۵	۱۰۰۷	۷۴/۳	۸/۳۳	۵۶/۴	۲۳۹۵
Zr-۲۳	۲۳/۷۵	۱۴/۶۱	۲۸	۱۲۱۳	۶۱/۹	۷/۸۳	۵۲/۳	۲۰۶۶
Zr-۲۴	۲۱/۲۵	۱۱/۶۴	۳۵	۵۶۵	۵۷/۶	۷/۰۸	۴۳/۷	۱۹۱۲
Zr-۲۵	۳۰/۰۰	۱۱/۵۶	۳۵	۶۸۹	۶۸/۲	۸/۹۳	۵۱/۶	۲۳۰۴
Zr-۲۶	۲۵/۰۰	۲۰/۸۲	۲۸	۹۰۰	۶۲/۱	۸/۹۲	۵۰/۲	۱۹۸۷
Zr-۲۷	۲۱/۲۵	۱۱/۱۰	۳۵	۶۶۵	۱۳۴/۰	۱۶/۰۰	۱۱۰/۰	۴۱۰۳
Zr-۲۸	۱۲/۵	۲۷/۸۶	۳۵	۵۲۱	۱۰۸/۰	۱۰/۹	۷۶/۸	۳۰۵۲
Zr-۲۹	۲۱/۲۵	۲۵/۸۳	۴۰	۹۵۰	۷۷/۲	۸/۱۲	۵۱/۹	۲۳۸۵
Zr-۳۰	۲۰/۰۰	۱۶/۴۸	۳۸	۵۱۲	۸۴/۱	۸/۴۰	۵۸/۰	۲۵۵۳
Zr-۳۱	۵/۰۰	۱۴/۴۴	۴۳	۵۱۴	۱۲۱/۰	۱۳/۲۰	۸۸/۶	۳۵۷۹
میانگین	۲۳/۵۳	۱۲/۷۴	۳۶/۰۶	۸۹۳	۵۹/۴	۷/۰۳	۴۶/۸	۱۹۳۹
میانه	۲۳/۷۵	۱۱/۲۳	۳۶	۹۵۰	۵۱/۸	۶/۵۲	۴۲/۱	۱/۷۳
انحراف معیار	۴/۸۶	۴/۶۵	۳/۶۶	۲/۶۰	۲/۴۴	۲/۶۳	۱/۷۲	۶/۶۷
میانگین پوسته زمین*	-	-	-	۹۵۰	۱۶۰	۱۴	۸۰	۴۴۰۰
میانگین جهانی رسوبات*	-	-	-	۷۷۰	-	۱۴	۵۲	-
میانگین شیل**	-	-	-	۸۵۰	۱۳۰	۱۹	۶۸	۴۶۰۰

* (Bowen, [6]) ** (Siegel, [23])



شکل۵. دندوگرام آنالیز خوشه‌ای عناصر سنگین در رسوبات بستر دریاچه زریوار

www.SID.ir

Archive of SID

جدول ۲. هم‌بستگی بین عناصر و خصوصیات فیزیکوشیمیایی رسوبات دریاچه زریوار

	V	Mn	Ni	Ti	Co	OM	$CaCO_3$	Sand	Silt	Clay
V	۱									
Mn	-۰/۳۱۲	۱								
Ni	۰/۹۷۲**	۰/۲۸۰	۱							
Ti	۰/۹۸۹**	-۰/۲۸۳	۰/۹۸۱**	۱						
Co	۰/۹۶۷**	-۰/۲۶۴	۰/۹۷۶**	۰/۹۷۶**	۱					
OM	۰/۰۸۸	-۰/۱۵۳	۰/۰۴۰	۰/۰۹۹	۰/۰۰۲	۱				
$CaCO_3$	-۰/۷۲۸**	۰/۳۵۲	-۰/۶۸۸**	-۰/۷۰۲**	-۰/۶۶۶**	-۰/۲۶۵	۱			
Sand	-۰/۵۱۹**	۰/۳۷۵*	-۰/۴۴۴*	-۰/۴۹۹**	-۰/۴۹۵**	۰/۰۵۸	۰/۲۷۷	۱		
Silt	-۰/۳۷۲*	۰/۰۵۰	-۰/۴۹۰**	-۰/۳۸۸*	-۰/۴۰۳*	-۰/۰۱۳	۰/۱۶۲	-۰/۲۹۱	۱	
Clay	۰/۴۴۰*	-۰/۳۴۹	۰/۳۴۶	۰/۳۸۱*	۰/۳۵۹*	-۰/۰۵۷	-۰/۴۳۹*	-۰/۶۰۰**	-۰/۰۸۷	۱

* Correlation is significant at the 0.05 level
** Correlation is significant at the 0.01 level

برآورد شدت آلودگی فلزات

شاخص زمین‌انباشت

بر اساس فرمول ژئوشیمیایی، داده‌های حاصل از تحقیق حاضر و غلظت عناصر در شیل، شدت آلودگی عناصر در رسوبات بستر دریاچه زریوار محاسبه و در جدول ۳ نمایش داده شده است. مقادیر I_{geo} عناصر به این ترتیب تغییر می‌کند: ۱/۵۹- تا ۰/۰۱- برای Mn، ۱/۸۱- تا ۰/۱ برای Ni، ۲/۷۶- تا ۰/۵۴- برای V، ۲/۷۱- تا ۰/۷۵- برای Ti و ۲/۹۵- تا ۰/۸۳- برای Co. بر این اساس شدت آلودگی عناصر سنگین در رسوبات بستر دریاچه زریوار در محدوده زیر صفر در رده غیر آلوده قرار می‌گیرند. میانگین شدت آلودگی عناصر به شرح زیر است:

Mn > Ni > V > Ti > Co

ضریب آلودگی

برای رسوبات بستر دریاچه زریوار، غلظت میانگین و ضریب آلودگی محاسبه گردیده است که نتایج آن در جدول ۴ آمده است. ضریب آلودگی برای فلزات سنگین نیکل، تیتانیم، کبالت و وانادیم به ترتیب ۱/۰۴، ۱/۹۳، ۱/۴ و ۱/۰۵ می‌باشد که نشان دهنده‌ی وجود آلودگی متوسط در رسوبات می‌باشد و میانگین شاخص آلودگی برای منگنز ترتیب ۰/۹۹ می‌باشد که بیانگر عدم آلودگی نسبت به این فلز می‌باشد.

فاکتور غنی‌شدگی

در این پژوهش، مقادیر فاکتور غنی‌شدگی فلزات سنگین برای رسوبات منطقه مورد مطالعه محاسبه شده است که نتایج آن در جدول ۵ آمده است. مقدار فاکتور غنی‌شدگی ۵ فلز سنگین مورد مطالعه در رسوبات بستر دریاچه زریوار، نشان می‌دهد که فاکتور غنی‌شدگی برای این ۵ فلز سنگین (Mn, Co, V, Ni, Ti) غنی‌شدگی کمی (EF < ۳) را نشان می‌دهد. که این بیانگر منشأ طبیعی و زمین ساختی آن‌ها و عدم آلودگی رسوبات بستر دریاچه زریوار نسبت به این عناصر می‌باشد.

نتیجه‌گیری

با توجه به زمین‌شناسی منطقه، فعالیت‌های کشاورزی در اطراف دریاچه و استفاده از کودهای گوناگون و سموم آفت‌کش، مقدار زیادی مواد آلاینده وارد دریاچه می‌شود. علاوه بر آن به دلیل عدم سیستم جمع‌آوری فاضلاب و تصفیه خانه، فاضلاب روستاهای اطراف نیز به دریاچه می‌ریزند که آلاینده‌های زیادی از جمله فلزات سنگین را وارد دریاچه می‌نماید. بر این اساس بررسی کیفیت آب و رسوب دریاچه مورد توجه قرار گرفت. مطالعه رسوبات کف دریاچه نشان داد تیپ غالب رسوبات دریاچه ریزدانه و بیش‌تر از نوع گل ماسه‌ای است. عدم ورود رودخانه عمده و اصلی سبب ریزدانه بودن نهشته‌های بستر دریاچه است. غلظت عناصر سنگین خوشبختانه کمتر از حد آلایندگی می‌باشد و فلزات سنگین نیکل، کبالت، تیتانیم، وانادیم و منگنز در نمونه‌های رسوبات منطقه مورد مطالعه، غنی‌شدگی کمی را نشان می‌دهند. شاخص ژئوشیمیایی زمین‌انباشت محاسبه شده بیانگر این مهم می‌باشد که رسوبات بستر دریاچه زریوار نسبت به عناصر مورد مطالعه کاملاً غیر آلوده می‌باشند. ضریب آلودگی

www.SID.ir

Archive of SID

برای فلزات نیکل، کبالت، تیتانیم و وانادیم بالاتر از یک است که نشان‌دهنده غلظت‌های بالای این فلزات و تأثیر عوامل انسانی علاوه بر عوامل طبیعی بر غلظت این فلزات است. از عوامل انسانی موجود در منطقه می‌توان به ورود فاضلاب‌های خانگی و پساب‌های کشاورزی اشاره کرد. مقایسه مقدار این عناصر با مقادیر آن‌ها در پوسته زمین و رسوبات نشان‌دهنده‌ی عدم تغلیظ و تجمع این عناصر است. مطالعات آماری نشان می‌دهد که احتمالاً دو منشأ برای عناصر مورد مطالعه وجود دارد می‌باشند. یک منشأ برای عناصر نیکل، وانادیم، کبالت و تیتانیم که بیش‌تر تجمع آن‌ها در بخش شمالی و شمال شرق دریاچه مشاهده می‌شود. این عناصر ناشی از سنگ‌های دگرگونی دارای رخنمون در این بخش می‌باشند. عمده نمونه‌های دارای منگنز در بخش مرکزی و جنوبی دریاچه متمرکز شده‌اند، که این عنصر ناشی از سنگ‌های کربناته دارای رخنمون در این بخش می‌باشد. خوشبختانه رسوبات دریاچه نسبت به عناصر مطالعه شده آلودگی نشان نمی‌دهد اما باید در هر صورت راهکارهای پیشگیرانه برای جلوگیری از ورود عناصر سنگین توسط انسان پیش‌بینی شود. به نظر می‌رسد شمال شرق دریاچه نقطه آغاز آلودگی نسبت به فلزات سنگین باشد. بنابراین باید مطالعات دقیقی در مورد منشأ اصلی این فلزات و مسیر حرکت آن‌ها به دریاچه انجام گیرد.

جدول ۳. شدت آلودگی عناصر سنگین منگنز، وانادیم، کبالت، تیتانیم و نیکل در رسوبات بستر دریاچه زریوار بر اساس شاخص زمین‌انباشت [۱۹]

عنصر	I_{geo}	درجه آلودگی	شدت آلودگی
منگنز	-۰/۵۸	۰	غیرآلوده
وانادیم	-۱/۸	۰	غیرآلوده
کبالت	-۲/۱	۰	غیرآلوده
تیتانیم	-۱/۹	۰	غیرآلوده
نیکل	-۱/۲	۰	غیرآلوده

جدول ۴. غلظت میانگین و ضریب آلودگی فلزات سنگین در رسوبات منطقه مورد مطالعه (mg/kg)

	Ni	Ti	V	Co	Mn
غلظت میانگین عنصر	۴۶/۸	۱۹۳۹	۵۹/۶	۷/۰۳	۸۹۳
مقدار زمینه	۴۴/۶۶	۱۰۰۰	۵۶/۲۳	۵	۹۰۰
میانگین ضریب آلودگی	۱/۰۴	۱/۹۳	۱/۰۵	۱/۴	۰/۹۹

جدول ۵. مقادیر فاکتور غنی‌شدگی (EF) فلزات سنگین برای رسوبات منطقه مورد مطالعه

	Ni	Ti	V	Co	Mn
غلظت میانگین عنصر	۴۶/۸	۱۹۳۹	۵۹/۶	۷/۰۳	۸۹۳
مقدار زمینه	۴۴/۶۶	۱۰۰۰	۵۶/۲۳	۵	۹۰۰
میانگین فاکتور غنی‌شدگی	۱/۰۸	۱/۹۹	۱/۰۶	۱/۴۳	۱/۱۴

www.SID.ir

Archive of SID

منابع

[۱] درویش‌زاده، ع (۱۳۷۰) زمین‌شناسی ایران، نشر دانش امروز.

[۲] مهندسین مشاور آساراب (۱۳۸۶) مطالعات زیست محیطی، لیمنولوژیکی و حفظ تعادل اکولوژیک دریاچه زریوار – مریوان، استانداری کردستان.

[۳] ابراهیم‌پور، ص (۱۳۹۱) کاربرد ایزوتوپ‌های پایدار و هیدروژئوشیمی به منظور بررسی منشاء و تغییرات کیفی منابع آب حوضه‌ی آبریز دریاچه زریوار. ۱۰۳۱ -۱۰۱۸.

[4] Abrahim, G. M. S., Parker, R. J (2008) Assessment of heavy metal enrichment factors and the degree contamination in marine sediments from Tamaki. Estuary, Auckland, New Zealand, Environmental Monitoring and Assessment, v. 136, 227-238 pp.

[5] Adomako, D., Nyarko, B.J.B, Dampare, S.B., Serfor- Armah, Y., Osae, S., Fianko, J.R., Akaho (2008) Determination of toxic elements in waters and sediments from River Subin in the Ashanti Region of Ghana, Environmental Monitoring and Assessment, v. 141, 165-175 pp.

[6] Bowen, H.J.M. (1979) Environmental chemistry of the elements. Academic Press, 333 pp.

[7] Carver, R.E. (1971) Procedures in edimentary petrology, Wiley-Interscience, 653 pp.

[8] Cevik, F., Goksu, M., Derici, O., Findik, O (2009) An assessment of metal pollution in surface sediments of Seyhan dam by using enrichment factor, geoaccumulation index and statistical analyses, Environmental Monitoring Assessment, v. 152, 309-317 pp.

[9] Chester, R., and Hughes, M. (1967) A Chemical technique for the separation of ferromanganese minerals, carbonate minerals and adsorbed trace elements from pelagic sediments, J. Chemical Geology, v. 2, pp. 242-262.

[10] Folk, R.L. (1974) Petrology of sedimentary rocks: Hemphill Publishing Co, Austin, Texas, 182 pp.

[11] Gonzalez, A., Rodriguez, M., Sanchez, J.C., Espinosa, A.J. and La Rosa, F.J (2000) "Assessment of metals in sediments in a tributary of GUADALQUIVIR river (Spain). Heavy metal partitioning and relation between the water and sediment system water", Air and soil pollution, v. 121, 11-29 pp.

[12] Gupta, S.K., and Chen, K.Y (1975) Partitioning of trace metals in selective chemical fraction of near shore sediments, J. Environmental Letters, v. 10, 129-158 pp.

[13] Helling, D (1990) Sediments and environmental geochemistry, Springer Verlag. New York. 120 pp.

[14] Hernandez, L., Probst, A., Probst, J.L., Ulrich, E (2003) Heavy metal distribution in some French forest soils: evidence for atmospheric contamination, Science of The Toatal Environment, v. 312, 195-219 pp.

[15] Karbassi, A. R (1998) Geochemistry pf Ni, Zn, Cu, Pb, Co, Cd, V, Mn, Fe, Al and Ca in sediments of North Western part of the Persian Gulf , ntl. J. Env. Studies, v. 54, 205-212 pp.

[16] Lamanso, R., Cheung Y., Chan K.M (1991) Metal concentration in the tissues of rabbit fish collected from Tolo Harbour in Hong kong, Marine Pollution Bulletin, v. 39, 123-34 pp.

[17] Malakootian, M., Yaghmaeian, K., Meserghani, M., Mahvi, A.H., Danesh, P.M (2011) Detemination of Pb, Cd, Cr and Ni concentration in imported Indian rice to Iran, Iranian Journal of Health and Environment. v. 4(1), 77-84 pp.

[18] Mingbiao, L., Jianqiang, L., Weipeng, C., and Maolan, W. (2008) Study of heavy metal speciation in branch sediments of Poyang Lake. Journal of Environmental Sciences, 20, 161–166.

[19] Muller, G (1979) Schwermetalle in den sediment des Rheins, Veran- derungen seit 1971, Umschau v. 79, 778-783 pp.

[20] Nelson, D., and Sommers, L (1996) Total carbon, inorganic carbon and organiv matter" In: Sparks, D.L. (Ed.), Method of soil Analysis, Part 3. Chemical Methods.SSSA Book Series No. 5. Madison, WI, 961-1010 PP.

[21] Pekey, H., (2006) The distribution and sources of heavy metals in Izmit Bay surface sediments affected by a polluted stream, Marine Pollution Bulletin, v. 52, 1197-1208 pp.

[22] Siiro, P., Rasanen, M., Gingras, M., Harris, G (2005) Application of laser diffraction grain-size analysis tireveal depositional processes in tidally influenced systems, Fluvial Sedimentology VII, Special Publication Number 35 of the international Association of sedimentologists, 159-180 pp.

[23] Siegel, F.R. (2002) Environmental geochemistry of potentially toxic metals. Berlin, Springer, 218 pp.

[24] Tucker, M.E (1988) Techniques in sedimentology, Blackwells, Oxford, 394 pp.

[25] Valdes, J., Vargas, G., Sifeddine, A., Ortlieb, L., Guinez, M (2005) Distribution and enrichment evaluation of heavy metals in Mejillones Bay (23_S), Northern Chile:

www.SID.ir

Archive of SID

Geochemica and statistical approach, Marine Pollution Bulletin, v. 50, 1558-1568 pp.

[26] Zerbe, J., Sobczyński, T., Elbanowska, H. and Siepak, J. (1999) Speciation of Heavy Metals in Bottom Sediments of Lakes. Polish Journal of Environmental Studies 8 (5), 331-339.

[27] Zhang, W., Feng, H., Chang, J., Qu, J., Xie, H., Yu, L (2009) Heavy metal contamination in surface sediments of Yangtze River intertidal zone: An assessment from different indexes, Environmental Pollution, v. 157, 1533-1543 pp.

www.SID.ir