

\*

۵

اندازه‌گیری دقیق غلظت یونهای دریا علاوه بر توسعه دانش شیمی دریا در اکولوژی و فیزیولوژی آبزیان حایز اهمیت بسیار است. در مورد دریای خزر طی سده گذشته اندازه‌گیریهای بسیاری برای تعیین املاح و سایر عناصر موجود در آب بخشهای غیرایرانی به عمل آمده اما اطلاعات از سواحل ایران بسیار اندک است. در این پژوهش میزان شوری و شش یون اصلی در ترکیب آب خزر جنوبی در عمق ۲۰m منطقه نور و ۴m خلیج گرگان طی فصول بهار و تابستان اندازه‌گیری شد. شوری در منطقه نور ۱۳ و در خلیج گرگان ۱۶ در هزار بود. مقادیر یونها در نمونه‌های آب نور برای کلرید، سدیم، سولفات، منیزیم، کلسیم و پتاسیم بترتیب ۵۵۱۶، ۴۴۷۰، ۱۵۰۰، ۵۰۰، ۱۶۰، ۱۰۰ppm و در خلیج گرگان بترتیب ۶۹۰۰، ۵۵۳۳، ۲۲۵۰، ۷۳۷، ۲۴۹ و ۲۶۰ppm به دست آمد. نتایج اندازه‌گیریهای این تحقیق و مقایسه آن با نتایج کارهای دیگر که در دهه‌های گذشته صورت گرفته نشان دهنده موارد تشابه و تفاوت است. این تفاوتها را می‌توان به محل نمونه‌گیریها- که در تحقیق حاضر از آبهای مجاور ساحل و در کارهای گذشته غالباً خارج از قلمرو ایارن در خزر جنوبی بوده است- یا با تغییر رییم آب ورودی و تراز خزر مرتبط دانست.

: دریای خزر، شوری، ترکیب یونی، مازندران، خلیج گرگان، ایران.

به دلیل دارا بودن نمکهای سولفات بویژه سدیم سولفات و

منیزیم سولفات جزو آب‌های تلخ مزه به شمار می‌رود[۱].

مطالعه شوری دریای خزر اولین بار در سال ۱۸۹۷ به

وسیله لیبیدنسلف انجام شد[۲]. او با اندازه‌گیری نمکها در

نمونه خشک شده آب دریا ضریب کلر (ضریب محاسبه

شوری از مقدار کلر) را معادل با ۲/۳۸۶ بدست آورد. پس از

دریاچه خزر محیط آبی لب شور است که حجم قابل توجهی

آب شیرین از حوزه آبریز خود دریافت می‌کند. آب این

دریاچه دارای ترکیبات شیمیایی مخصوص به خود و متفاوت

با ترکیب آب دیگر دریاها و دریاچه‌هاست. آب دریای خزر

\* نویسنده عهده‌دار مکاتبات

او محققان متعددی، غالباً از شمال دریای خزر به صورت منفرد یا در غالب برنامه‌های دوره‌ای و پایشی ترکیب شوری خزر را مطالعه کرده‌اند [۲].

در یکی از گزارشهای منتشر شده از ده هزار اندازه‌گیری برای تعیین شوری دریای خزر استفاده شد، در همان گزارش محدوده آبهای نزدیک سواحل ایران دارای کمترین تراکم اندازه‌گیری دستگاهی ذکر شده است [۳].

میانگین شوری آب دریای خزر ppt ۱۲/۸۵ است [۴]. این مقدار حدود  $\frac{1}{3}$  املاح موجود در آب اقیانوسهاست. املاح کلرید خزر کمتر اما نمکهای سولفاتی و کربناتی آن بیشتر از مقادیر اقیانوسی گزارش شده است [۲]. دریای خزر در مقایسه با آبهای مجاور خود؛ دریای سیاه (ppt ۱۸/۵) کم نمکتر و نسبت به دریاهای آزوف (ppt ۱۲) و آرال (ppt ۱۰) شورتر است [۵].

شوری آب در دریاهای آزاد از شرایط و عرض جغرافیایی، ورود آب رودخانه‌ها و عوامل دیگری تأثیر می‌پذیرد. متوسط شوری دریاها حدود ppt ۳۵ در نظر گرفته می‌شود (۵، ۶). نسبت یون کلرید در آب دریا ۵۵٪، یون سدیم ۳۰/۶٪، یون سولفات ۷/۷٪، یون منیزیم ۳/۷٪، یون کلسیم ۱/۲٪، یون پتاسیم ۱/۱٪ و سایر املاح و یونها ۰/۷٪ است [۷] اما جیمز<sup>۱</sup> با کمی اختلاف نسبت ۶ یون اصلی را حدود ۹۸٪ و سایر یونها را کمتر از ۲٪ اعلان کرده است.

میزان شوری یا مقدار املاح محلول آب در بخشهای مختلف دریای خزر، متفاوت است به طوری که در بخش جنوبی دریا شوری بیشتر از بخشهای میانی و شمالی است.

خزر شمالی ۵- ppt ۱۰، خزر میانی ppt ۱۲/۷ و خزر جنوبی ppt ۱۳ نمک دارد [۴]. علل متفاوت بودن میزان شوری یا املاح محلول آب در بخشهای مختلف دریا عبارت است از: ورود بمراتب بیشتر آب شیرین از رودها در شمال و در سواحل غربی که موجب رقت آب در بخش شمالی می‌شود. ویژگیهای جریان آب در سطح دریا و تبخیر زیاد آب در

سواحل شرقی و جنوبی که در افزایش مقدار املاح در این قسمتها مؤثر است [۳].

میزان شوری آب نه تنها در بخشهای مختلف دریا بلکه حتی در فصول مختلف سال نیز متفاوت است دلیل آن را می‌توان بر اثر عوامل زیر بیان کرد:

- نوسانات جریانهای داخلی سالیانه؛

- پیدایش یخ و آب شدن آن در بخش شمالی؛

- شدت و ضعف تبخیر آب در فصول سال

توزیع مقدار املاح و انتشار آن در طبقات مختلف دریا، از سطح به قعر، تقریباً یکنواخت است. تغییراتی بسیار جزئی و به مقدار ناچیزی در میزان املاح در اعماق دریا، مشاهده می‌شود. غالباً با افزایش عمق، مقدار املاح آب هم اندکی افزایش می‌یابد. هرچند در مواردی مقدار املاح در آب سطحی دریا نسبت به طبقات پایتتر بیشتر است، به هر حال این تفاوتها اندک می‌باشند. بخش شمالی به علت ورود آب شیرین زیاد از رودها به دریا، بیشتر با تغییرات مقدار املاح از سطح به عمق همراه است اما در بخش جنوبی و میانی مقدار املاح حتی در اعماق تغییرات بسیار کمی دارد و این خود از ویژگیهای این دریاست. این پدیده نشان دهنده اختلاط خوب طبقات مختلف آب (از سطح به عمق) می‌باشد [۳].

اندازه‌گیری دقیق غلظت یونهای دریا علاوه بر توسعه دانش شیمی دریا در اکولوژی و فیزیولوژی آبزیان حایز اهمیت بسیار است.

این تحقیق در بهار و تابستان ۱۳۸۱ صورت گرفت. نمونه‌برداریه‌ها از دو ایستگاه و در سه تکرار از هر ایستگاه انجام شد.

الف- ایستگاه اول؛ سواحل جنوبی دریای خزر در شهرستان نور از عمق ۲۰m؛

ب- ایستگاه دوم؛ خلیج گرگان از عمق ۴m؛

1. James

در جریان کارهای آزمایشگاهی از مواد زیر به عنوان مواد مصرفی استفاده شد:

آب دیونیزه، سدیم کلرید، پتاسیم کلرید، منیزیم هیدروکسید، کلسیم کلرید، سدیم سولفات، نیتریک اسید، فتالیک اسید، تریس هیدروکسی متیل آمینومتان، نیتریک اسید، تارتاریک اسید، اتیلن دی آمین، کاغذ صافی، آب مقطر.

ابزارها و مواد غیرمصرفی به کار رفته در این پژوهش عبارت بودند از: قایق موتوری، طناب، ظروف پلی اتیلنی، تور ۵۰۰ میکرونی، قیف، ظروف شیشه‌ای درب دار، صافی‌های ۰/۴۵ میکرونی، دستگاه یون کروماتوگراف، ترازو، رفراکتومتر، ارلن مایر، لوله آزمایش، بشر، پیپت.

نمونه برداری با استفاده از قایق موتوری و تور پلانکتون گیری و به صورت عمودی در سه تکرار از عمق انجام شد. شوری نمونه‌های آب با استفاده از رفراکتومتر اندازه‌گیری شد. برای تجزیه یونها، نمونه‌ها در ظروف پلی اتیلنی دردار به آزمایشگاه یون کروماتوگرافی منتقل گردیدند.

پس از انتقال نمونه‌ها به آزمایشگاه یون کروماتوگرافی، برای تزریق به دستگاه یون کروماتوگراف، مراحل زیر بترتیب انجام شد:

- با استفاده از صافی های ۵۰۰ میکرونی ضایعات آب گرفته شد.

- نمونه‌های آب با استفاده از کاغذ صافی واتمن، سپس به وسیله فیلترهای ۰/۴۵μL فیلتر شدند.

- بعد از مراحل فوق نمونه‌ها آماده تزریق به دستگاه یون کروماتوگراف، برای آنالیز یونی بودند.

برای ساختن استانداردهای یونهای مورد مطالعه با غلظت مشخص از نمکهای آنها استفاده شد. نمکهای  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ،  $\text{KI}$ ،  $\text{NaCl}$ ،  $\text{CaCl}_2$ ،  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  بترتیب برای تهیه استانداردهای یونهای سولفات، منیزیم، کلسیم، پتاسیم، کلسیم و سدیم مورد استفاده قرار گرفت.

برای آنالیز یونها از دستگاه یون کروماتوگراف که دارای حساسیت بالایی نسبت به غلظت یونهاست، استفاده شد.

سنجش مقادیر آنیونها و کاتیونها با استفاده از ستونهای آنیونی و کاتیونی در دو مرحله انجام شد [۹۸].

در تجزیه و تحلیل آماری برای بررسی نرمال بودن داده‌ها از آزمون کالموگراف-اسمیرنف و برای بررسی همگن بودن داده‌ها از آزمون لیون<sup>۱</sup> استفاده شد. آزمونهای فوق در فضای نرم افزار SPSS انجام شد و نمودارها با استفاده از برنامه Excel ترسیم شد.

در بررسی شوری براساس میزان کلر از ضریب پیشنهاد شده به وسیله لبدینتسف معادل ۲/۳۸۶ و رابطه ترافیم اف برای میانگین شوری خزر؛ "  $2/36Cl + 0/14 = \text{شوری}$ " استفاده شد.

مقادیر یونها در نمونه‌های منطقه نور به شرح جدول ۱ به دست آمد.

مقادیر یونها (ppm) در ایستگاه شماره ۱

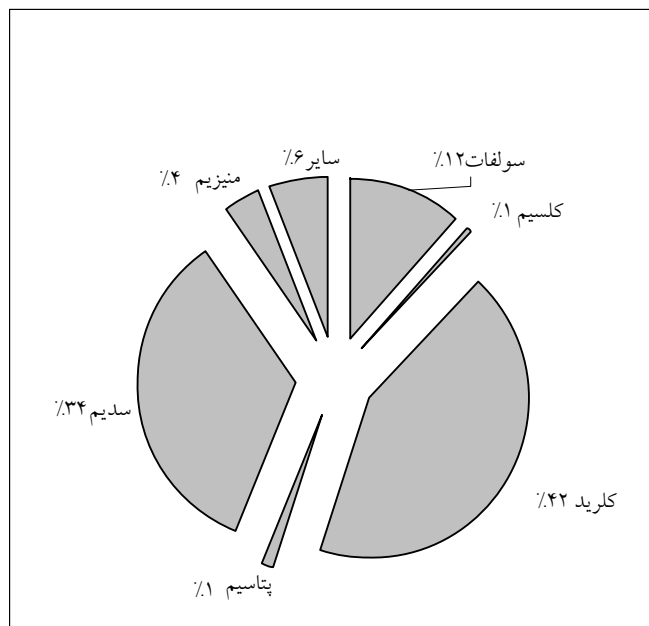
کلرید	۵۵۱۶±۷۶	-
سدیم	۴۴۷۰±۷۰	۰/۸۱
سولفات	۱۵۰۰±۱۰۰	۰/۲۷
منیزیم	۵۰۰±۵۰	۰/۰۹
پتاسیم	۱۰۰±۲۰	۰/۰۲
کلسیم	۱۶۰±۳۱	۰/۰۳

آزمون لیون واریانس داده‌های تمام متغیرهای ایستگاه اول را همگن نشان داد ( $P > 0/05$ ).

شوری آب در منطقه نور ۱۳ ppm به دست آمد.

نسبت یونهای آب در نمونه های برداشت شده در منطقه نور بصورت تقریبی در نمودار ۱ نشان داده شده است.

1. Levene



نسبت تقریبی یونها در نمونه‌های آب منطقه نور

مقادیر یونها (ppm) در ایستگاه شماره ۲

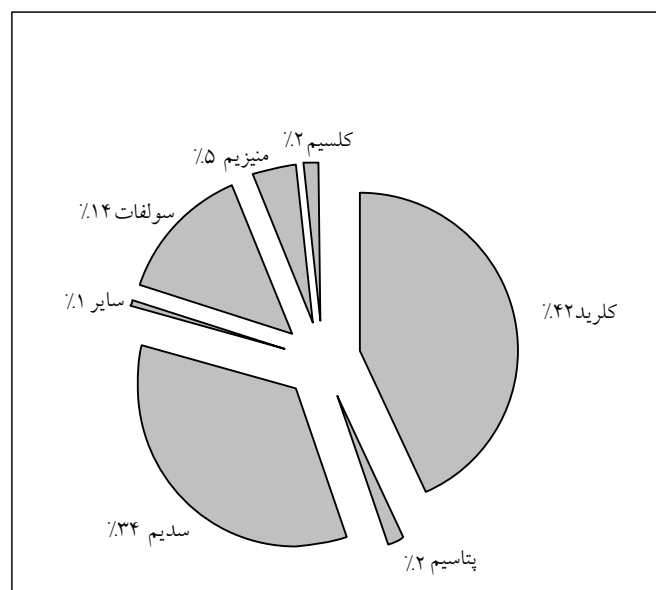
	۶۹۰۰±۱۰۰	کلرید
۰/۸	۵۵۳۳±۴۱۶	سدیم
۰/۳۳	۲۲۵۰±۵۰	سولفات
۰/۱۱	۷۳۷±۲	منیزیم
۰/۰۴	۲۶۰±۵	پتاسیم
۰/۰۴	۲۴۹±۶	کلسیم

نتیجه بررسی شوری آب خلیج گرگان، این میزان را معادل ۱۶ppm نشان داد.

نسبت یونها در نمونه‌های آب خلیج گرگان به طور تقریبی در نمودار ۲ نشان داده شده است.

مقادیر یونها در نمونه‌های منطقه خلیج گرگان به شرح جدول ۲ به دست آمد.

آزمون لیون واریانس داده‌های تمام متغیرهای ایستگاه اول را همگن نشان داد ( $P > 0.05$ ).



نسبت تقریبی یونها در نمونه‌های آب خلیج گرگان

مقدار کلرید در منطقه نور ۵۵۱۶ppm به دست آمد. در گزارشهای محققان روسیه مقدار کلر ۵۴۳۰ppm ذکر شده است که به نتایج این تحقیق کاملاً نزدیک می باشد. با اعمال ضریب کلر محاسبه شده به وسیله لبدیتسفس، شوری محاسبه‌ای این منطقه ۱۳/۱۶ppt و با اعمال معادله ترافیم اف [۲] ۱۳/۱۵ppm به دست می آید. اختلاف در این دو رقم و شوری اندازه‌گیری شده (۱۳ppt) به تفاوت ماهیت اندازه‌گیری در رفاکتومتری و کلریمتری مربوط است. سنجش یون کلرید در منطقه خلیج گرگان نشان دهنده ۶۹۰۰ppm از این یون بود. با اعمال ضریب کلر لبدیتسفس، شوری محاسبه‌ای این منطقه ۱۶/۴۶ppt و با اعمال معادله ترافیم اف [۲] ۱۶/۴۲ به دست می آید. اختلاف در این دو رقم و شوری اندازه‌گیری شده (۱۶ppt) علاوه بر تفاوت جزئی در نتایج حاصل از رفاکتومتری و کلریمتری می‌تواند با شرایط ویژه این بخش از دریای خزر مربوط باشد که آن را از شمول روابط کلی شوری خزر خارج می‌کند. یون کلرید در آبهای آزاد به میزان ۱۹۳۰۰ppm یافت می‌شود [۶].

نمکها و یونهای آب دریا نقش تعیین کننده‌ای در خواص زیستی و غیرزیستی آن دارند. علاوه بر آن مطالعه تغییرات شوری و یونها، بویژه برای دریاچه‌ای چون خزر می‌تواند نشان دهنده تأثیر دوره‌ای رودخانه‌های تغذیه کننده پهنه آبی یا وقایع زمین شناسی باشد.

این تحقیق با هدف کسب اطلاع از میزان شوری و مقادیر یونهای اصلی خزر جنوبی که بویژه در آبهای ساحلی ایران بسیار کم مطالعه شده و اطلاعات موجود نیز حاصل کار گروههای پژوهشی روسی در سالهای نسبتاً دور است [۲]، انجام گردید.

در این تحقیق شوری آبهای ساحلی منطقه نور ۱۳ppm به دست آمد که با نتایج تحقیقات انجام شده به وسیله محققان روسیه مطابقت دارد [۴]. شوری دریای خزر در منطقه خلیج گرگان (بخش شرقی خزر جنوبی) ۱۶ppm بود. به علت نبود آب رودخانه‌ای و همچنین شدت تبخیر در بخش خاوری شوری آب سطحی در همه فصول از بخشهای دیگر بیشتر است [۴].

مقدار یون سدیم در منطقه نور  $4470 \text{ ppm}$  و در خلیج گرگان  $5533 \text{ ppm}$  اندازه‌گیری شد، که در مقایسه با اطلاعات ارائه شده در منابع روسی بیشتر است. مقدار یون سدیم در منابع مذکور  $3160 \text{ ppm}$  ذکر شده است. نسبت یون سدیم به یون کلرید در نور  $0/81$  و در گرگان  $0/80$  محاسبه شد. نسبتهای به دست آمده در این تحقیق بیشتر از مقدار محاسبه شده در سال  $1933$  ( $0/59$ ) به وسیله محققان روسی است [۲]. مقدار یون سدیم در آبهای آزاد  $10600 \text{ ppm}$  و نسبت آن به یون کلرید  $0/55$  است [۶].

یون سولفات در آبهای نور  $1500 \text{ ppm}$  و در خلیج گرگان  $2250 \text{ ppm}$  اندازه‌گیری شد. اطلاعات ارائه شده در منابع روسیه مقدار این یون را در سالهای مختلف  $3040$  و  $3060 \text{ ppm}$  اعلان کردند. نسبت یون سولفات به یون کلرید در نور  $0/27$  و در خلیج گرگان  $0/33$  محاسبه شد. نسبتهای به دست آمده در این تحقیق کمتر از مقدار محاسبه شده به وسیله محققان روسی در سال  $1933$  ( $0/567$ ) و  $1962$  ( $0/56$ ) است [۲]. مقدار یون سولفات در آبهای آزاد  $2700 \text{ ppm}$  و نسبت آن به کلرید  $0/14$  است [۶]. بنابراین در هر حال مقدار نسبی سولفات در دریای خزر بمراتب بیشتر از آبهای آزاد می باشد.

مقدار یون منیزیم در منطقه نور  $500 \text{ ppm}$  و در خلیج گرگان  $737 \text{ ppm}$  به دست آمد. طبق بررسیهای انجام شده در سال  $1933$  این یون در خزر جنوبی  $740 \text{ ppm}$  و در سال  $1962$ ،  $750 \text{ ppm}$  بوده است [۲]. نسبت یون منیزیم به کلرید در نور  $0/09$  و در گرگان  $0/11$  محاسبه شد. نسبتهای به دست آمده در این تحقیق کمتر از مقدار محاسبه شده به وسیله محققان روسی؛  $0/138$  و  $0/136$  می باشد [۲]. مقدار یون منیزیم در آبهای آزاد  $1300 \text{ ppm}$  و نسبت آن به یون کلرید  $0/067$  است [۶]. بنابراین میزان نسبی یون منیزیم به یون کلرید در خزر در مقایسه، نصف آن در دریای آزاد است. یون پتاسیم در منطقه نور  $100 \text{ ppm}$  و در خلیج گرگان  $260 \text{ ppm}$  اندازه‌گیری شد. سنجش انجام شده در خزر جنوبی

در سال  $1933$  مقدار این یون را  $100 \text{ ppm}$  نشان داده [۲] که برابر مقدار به دست آمده در این تحقیق است. نسبت یون پتاسیم به کلرید در نور  $0/02$  و در خلیج گرگان  $0/04$  محاسبه شد. این نسبت به وسیله محققان روسی  $0/19$  ذکر شده است [۲]. یون پتاسیم در آبهای آزاد به میزان  $400 \text{ ppm}$  و نسبت آن به یون کلرید  $0/02$ ، برابر با این نسبت در دریای خزر می باشد [۶].

مقدار یون کلسیم در آبهای نور  $160 \text{ ppm}$  و در خلیج گرگان  $247 \text{ ppm}$  به دست آمد. طبق بررسیهای انجام شده در سال  $1933$  میزان این یون در خزر جنوبی  $330 \text{ ppm}$  و در سال  $1962$ ،  $360 \text{ ppm}$  بوده است [۲]. نسبت یون کلسیم به یون کلرید در نور  $0/03$  و در گرگان  $0/04$  محاسبه شد. نسبتهای به دست آمده در این تحقیق کمتر از مقدار ارائه شده در منابع محققان روسی؛  $0/062$  و  $0/066$  می باشد [۲]. مقدار کلسیم در آبهای آزاد  $400 \text{ ppm}$  و نسبت آن به یون کلرید  $0/021$  است [۶]. بنابراین، میزان نسبی یون کلسیم به یون کلرید در خزر اندکی بیشتر از نسبت آن در دریای آزاد است.

نتایج اندازه‌گیریهای این تحقیق و مقایسه آن با نتایج کارهای دیگر که در دهه‌های گذشته صورت گرفته نشان دهنده تشابه‌ها و تفاوت‌هایی است. این تفاوتها را می‌توان به محل نمونه‌گیریها که در تحقیق حاضر از آبهای مجاور ساحل و در کارهای گذشته غالباً خارج از قلمرو ایران در خزر جنوبی بوده، یا با تغییر رژیم آب ورودی و تراز خزر مرتبط دانست. به هر حال برای داشتن داده‌های بیشتر و بررسی روند تغییرات ترکیب آب خزر جنوبی، مطالعه مداوم و پایشی شوری و یونها پیشنهاد می شود.

از کارکنان بخشهای پژوهشی دانشکده منابع طبیعی و علوم دریایی و سرکار خانم غفاری به دلیل همکاریهای بیدریغ ایشان عنایت تشکر و قدردانی بعمل می‌آید.

- Paper 440, Washington, D. C.; U.S. Govt. Printing Ofc; 1963; p. 64.
- [6] Sumich, J. L. "An Introduction to the Biology of Marine Life, 7<sup>th</sup> ed. WBC/McGraw-Hill; 1999; pp. 20-23.
- [7] Gross, M.; Grant; "Principles of Oceanography, 7<sup>th</sup> ed"; Prentice-Hall, Inc; 1995; pp. 51-53.
- [۸] شفیع‌ی، ع؛ "کروماتوگرافی و طیف‌سنجی"; تهران: دانشگاه تهران؛ ۱۳۷۳.
- [9] Stock, R., Rice, C. B. F.; "Chromatographic Methods"; 3<sup>th</sup> ed., Chapman & Hall, 1974; p. 496.
- [۱] کردوانی، پ؛ "اکوسیستم‌های آبی ایران؛ دریای خزر؛ نشر قوس؛ ۱۳۷۱؛ ص. ۳۵۲.
- [2] Terziev F. S., Maksimova M. P., Jablinsko E. A.; "Gidrometeorologii i Hidrokhimia Morey, VI-Kaspiskoy More, Sant-Peterburg Gidrometeoizdat, 1996; pp. 12- 17, (Russian).
- [۳] لاهیجانی، ح؛ "معرفی پدیده‌های فیزیکی آب دریای خزر؛ مجموعه دروس ارائه شده در کارگاه آموزشی خزر (جلد اول)؛ مرکز ملی اقیانوس‌شناسی؛ ۱۳۸۰؛ ص. ۵۳.
- [4] Zonn, I. S.; "Kaspii: Illuzii i Realnost"; Moscow-Korkis; 1999; pp. 24-28, (Russian).
- [5] Livingstone, D. A.; "Chemical Composition of Rivers and Lakes. In Data of Geochemistry, 6<sup>th</sup> ed, (M. Fleischer, ed.), Geological Survey Professional

Archive of SID