

بررسی غلظت و منشأ عناصر سنگین در رسوبات بستر رودخانه شیروود

مرجان خراط صادقی

عضو هیأت علمی دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد قائم شهر

عبدالرضا کرباسی

استادیار دانشکده محیط زیست، دانشگاه تهران

چکیده

در این نوشتار سعی بر آن است تا آلودگی معدنی این رودخانه از طریق مطالعات ژئوشیمی زیست محیطی مورد بررسی قرار گیرد. بدین منظور، مجموعاً ۷ نمونه رسوبی از بالا دست رودخانه تا مصب جمع آوری شود. سپس، بخش اول نمونه مورد تجزیه کامل (با استفاده از آب اکسیژنه، اسید کلریدریک، اسید نیتریک و HClO_4) قرار گرفت. پس از تعیین غلظت، کل عناصر سنگین توسط جذب اتمی از روش تفکیک شیمیایی سه مرحله ای برای تعیین سهم انسان ساخت و طبیعی عناصر استفاده شد. در این سه مرحله، از مواد شیمیایی نظیر اسید استیک، هیدروکسیل آمین، هیدروکلراید و آب اکسیژنه استفاده شد. از دو نرم افزار **Explore** و **Cluster** برای انجام امور آماری استفاده شده و در نهایت، میزان آلودگی انسان ساخت بر حسب درصد (با احتساب ۱۰ درصد طبیعی) محاسبه شد. عناصر وانادیوم و نیکل، بالاترین درصد آلودگی را در مصب پائین داشته اند. نتایج فوق بیانگر شدت آلودگی رسوبات منطقه مصب پائین توسط عناصر ذکر شده از حد متوسط تا شدید است. میزان درصد عناصر سنگین که بصورت آلودگی در رسوبات رودخانه شیروود حضور دارند به شرح زیر است:

$$V (۱۹\%) > Ni (۱۵\%) > Zn \& Mn (۱۰\%) > Cu \& Pb (۹\%) > Fe (۴\%)$$

واژه های کلیدی: آلودگی، عناصر سنگین، تفکیک شیمیایی، رودخانه شیروود.

مقدمه

در سالهای اخیر، ژئوشیمی محیط زیستی، به طور گسترده ای در مطالعات وضعیت آلودگی پهنه های آبی مورد استفاده واقع شده است. بهره گیری از این علم بیشتر به دلیل دقت بالا و متعاقب آن اطمینان به نتایج است. شاید به جرأت می توان اظهار داشت، بهره گیری از علم ژئوشیمی رسوبات، مطمئن ترین روش در برآورد دقیق میزان آلودگی و منشأ یابی آن است. از سال ۱۹۶۰ کاربرد علمی ژئوشیمی در تشخیص انواع آلاینده های معدنی محیط زیستی افزایش یافت [۱ و ۲]. بدلیل ثبت آلاینده ها از یک طرف و عدم تغییرات فصلی در غلظت فلزات سنگین در رسوبات، بهره گیری از علم ژئوشیمی تحت عنوان ژئوشیمی محیط زیستی، بعنوان یک وسیله موثق و مطمئن در بین علوم زیست محیطی جایگاه

خاصی یافته است [۳ و ۴]. رودخانه مذکور به لحاظ شیلاتی و محیط زیستی، دارای اهمیت به سزایی است. این رودخانه جهت تکثیر و پرورش میلیونها بچه ماهی و بازگشت ماهیان مولد از قبیل ماهیان سفید، آزاد و ماهیان خاویاری جهت تخم ریزی و زاد و ولد در محلی که در گذشته رهاسازی شدند، از درجه اعتبار خاصی برخوردار است. لذا در تحقیق حاضر، سعی بر آن است تا آلودگی های معدنی و آلی رودخانه شیروود از طریق مطالعات ژئوشیمی محیط زیستی مورد بررسی قرار گیرد.

مواد و روش ها

نمونه برداری از رسوبات سطحی رودخانه شیروود، واقع

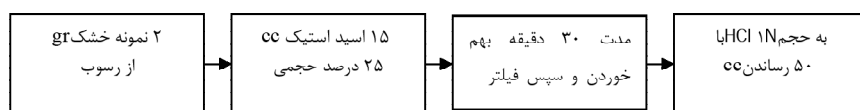
می توان نمونه ها را تجزیه شیمیایی نمود. برای تعیین بار آلی رسوبات، از روش احتراق یا L.O.I استفاده شد. بدین جهت، یک گرم از هر نمونه را داخل کروزه که قبلاً وزن و ثبت شده ریخته، و به مدت ۴ ساعت، در کوره الکتریکی با دمای CO ۴۵۰ حرارت داده شد. در این مطالعه، متعاقباً از تفکیک ۴ مرحله ای استفاده شد [۳]. شایان ذکر است که، مرحله اول تفکیک شیمیایی، نشان دهنده پیوند سست عناصر با رسوبات، مرحله دوم تفکیک شیمیایی نشان دهنده پیوند سولفیدی و نهایتاً مرحله سوم نشان دهنده پیوند آلی فلزی است. مجموع این سه پیوند، میزان آلودگی عناصر (انسان ساخت) و مرحله چهارم تفکیک شیمیایی- بخش زمینی عناصر سنگین را نشان می دهد [۱، ۳، ۵ و ۶].

روش کار در شکل شماره (۲)، به صورت شماتیک ارائه شده است. غلظت کلیه عناصر سنگین، توسط جذب اتمی مدل Perkin-Elmer ۲۱۰۰ اندازه گیری شد. دقت اندازه گیری دستگاه جذب، برای کلیه عناصر، بیش از ۵۰ میکرو گرم بر لیتر است که در مقایسه بامیانگین غلظتهای میلی گرم در لیتر فراتر است، بنابراین دقت لازم در اندازه گیریها رعایت شده است. مراحل تفکیک شیمیایی به شرح زیر انجام گرفت.

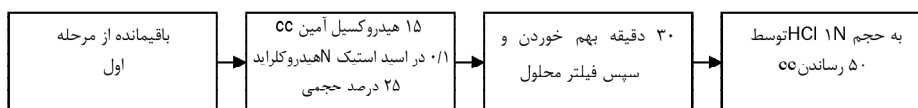
هم چنین در تحقیق حاضر از نرم افزار Explore برای

در غرب استان مازندران، در مهر ماه سال ۱۳۸۰ انجام گرفت و مجموعاً ۷ نمونه رسوبی از بالا دست رودخانه تا مصب جمع آوری شد. محل ایستگاه های نمونه برداری در شکل شماره (۱) ارائه شده است. در این تحقیق، سعی شد تا ملاک نمونه برداری بر انواع فعالیت های اطراف رودخانه استوار شود. لذا، نمونه شماره ۷، بعنوان شاهد با مقدار کمترین آلودگی، برداشت شد. نمونه های دیگر به ترتیب شماره، از مدل های شن برداری، دامداری و تعویض روغنی و نهایتاً مصب برداشت شد. به لحاظ عمق کم رودخانه، کلیه نمونه های رسوبی بستر رودخانه، مستقیماً توسط ظروف پلاستیکی جمع آوری شدند. بخش اول نمونه مورد تجزیه کامل (با استفاده از آب اکسیژنه، اسید کلریدریک، اسید نیتریک و $HClO_4$) قرار گرفت. پس از تعیین غلظت، کل عناصر سنگین از روش تفکیک شیمیایی سه مرحله ای، برای تعیین سهم انسان ساخت و طبیعی عناصر استفاده شد. در این سه مرحله، از مواد شیمیایی نظیر اسید استیک، هیدروکسیل آمین هیدروکلراید و آب اکسیژنه استفاده شد. نمونه های مورد بررسی پودر شده (به اندازه ۲۳۰ مش) و به منظور بررسی بیشتر مورد استفاده قرار گرفت. پودر کردن نمونه ها موجب می شود، اسیدها راحت تر بر روی نمونه اثر گذاشته و بنابراین با حداقل اسید

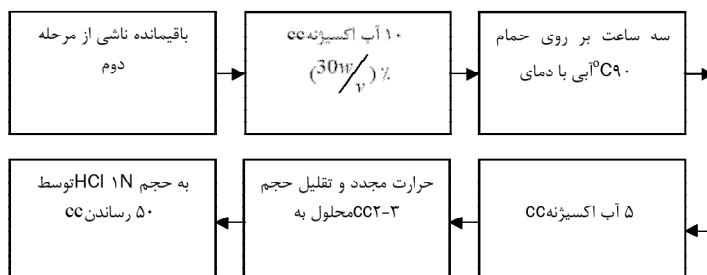
۱- مرحله اسید استیک:

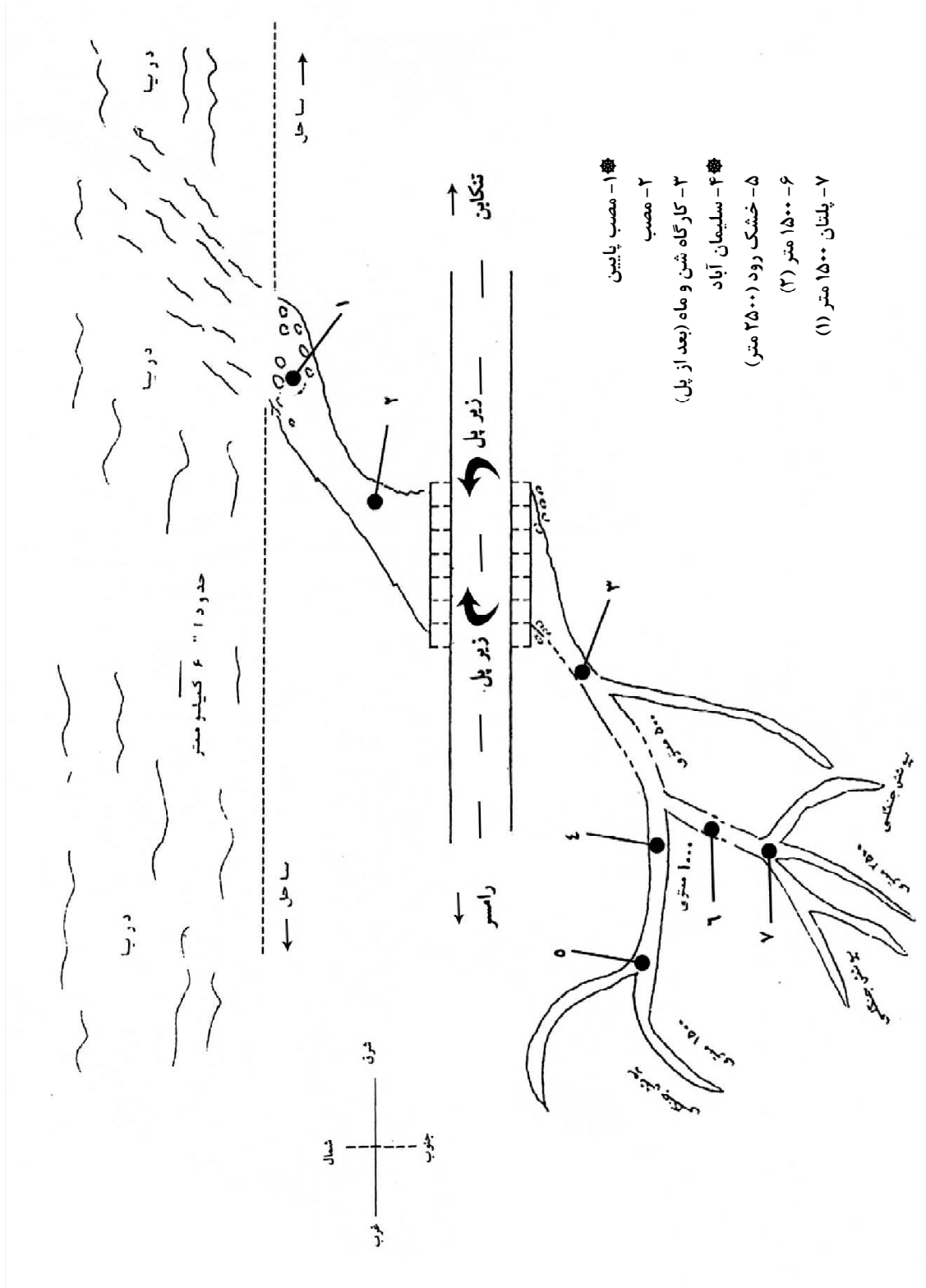


۲- مرحله هیدروکسیل آمین هیدروکلراید:

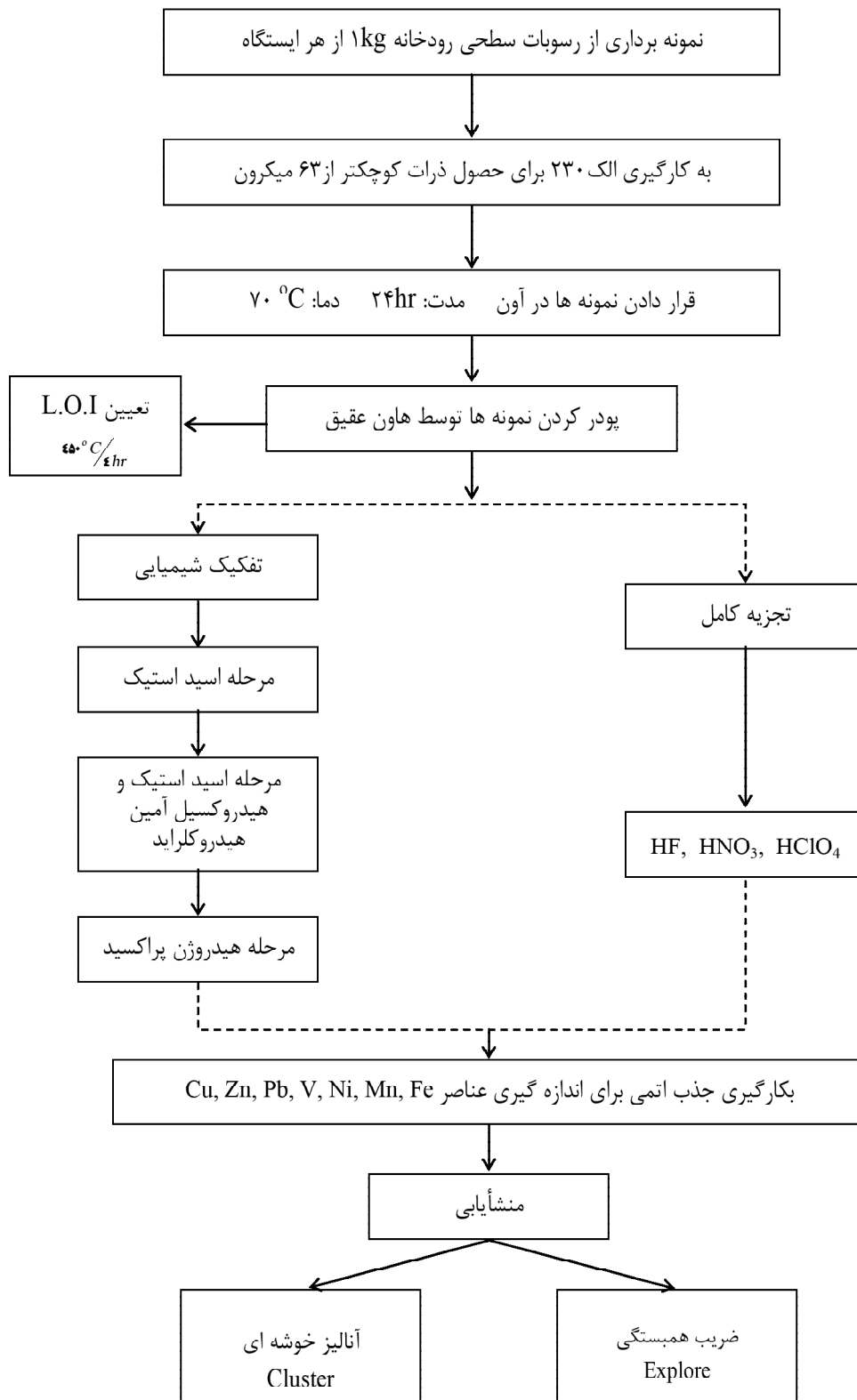


۳- مرحله آب اکسیژنه:





شکل ۱: موقعیت نقاط نمونه برداری از بالا دست رودخانه شیرود تا مصب ۱۳۷۵



شکل ۲- فلوجارت روش مطالعه رسوب

جهانی روش صحیحی نمی باشد. در جداول شماره (۳) و (۴)، نتایج حاصل از تفکیک شیمیایی نمونه های رسوب در دو ایستگاه مصب پائین و سلیمان آباد بر حسب مقدار عناصر و درصد کل عناصر در فازهای مختلف، ارائه شده است. اصولاً، عناصر سنگین با رسوب، در ۵ پیونده عمده یافت می شوند. مجموع پیوندهای سست، سولفیدی و آلی نمایانگر بخش انسان ساخت عناصر در محیط زیست است. دو پیوند دیگر، تحت عناوین پیوند مقاوم و پیوند میان بطنی، نمایانگر بخش طبیعی عناصر سنگین در رسوبات است. در ادامه تحقیق، روابط حاکم بر عناصر، از طریق آنالیز خوشه ای مورد بررسی قرار گرفت که از دو شاخه A و B تشکیل شده است (شکل ۳). براساس ش

محاسبه ضرایب همبستگی به روش پیرسون استفاده شد. سپس ضرایب همبستگی وارد برنامه Cluster Analysis شد تا آنالیز خوشه ای عناصر بدست آید. آنالیز خوشه ای، بر اساس جفت های هم وزن استوار بوده که بصورت دندوگرام قابل نمایش است.

نتایج

در جدول شماره (۱) نتایج تحقیق حاضر در ایستگاههای مورد مطالعه و در جدول شماره (۲) میانگین بدست آمده با مقادیر جهانی مقایسه شده است. مقایسه غلظت های بدست آمده با مقادیر جهانی نشان دهنده آلودگی رودخانه شیروود نیست. اما، نتایج تفکیک شیمیایی ثابت خواهد نمود که استفاده از مقادیر

جدول ۱ - نتایج اندازه گیری غلظت عناصر سنگین در رسوبات رودخانه شیروود ۱۳۷۵

شماره ایستگاه		PPm								%
		L.O.I	Fe	Ca	Mn	Ni	V	Pb	Zn	
۱	مصب پائین	۳۵	۶۲	۲۲	۷۴	۴۹	۴۵۰	۱/۱	۲	۵/۱
۲	مصب بالا	۳۶	۶۰	۲۲	۷۳	۴۹	۴۶۰	۱/۳	۲	۵
۳	کارگاه شن و ماسه	۳۷	۶۰	۲۲	۶۵	۴۰	۵۰۰	۰/۷	۲/۷	۲/۲
۴	سلیمان آباد	۳۹	۵۸	۲۱	۶۴	۴۲	۵۲۳	۰/۷	۲/۶	۲/۳
۵	خشکرود شاخه ۲۵۰۰	۳۸	۵۶	۲۲	۶۴	۴۱	۵۴۰	۰/۷	۲/۷	۲/۲
۶	۱۵۰۰ متر (۲)	۳۷	۵۶	۲۱	۶۳	۴۱	۵۵۵	۰/۷	۲/۵	۲/۴
۷	پلتان ۱۵۰۰ متر (۱)	۳۷	۵۶	۲۱	۶۳	۴۰	۵۵۰	۰/۷	۲/۷	۲/۲

جدول ۲ - مقایسه نتایج آنالیز رسوبات رودخانه شیروود با مقادیر جهانی

شماره ایستگاه		PPm								%
		L.O.I	Fe	Ca	Mn	Ni	V	Pb	Zn	
	حداقل	۳۵	۵۶	۲۱	۶۳	۴۰	۴۵۰	۰/۷۰	۲	۲/۳۰
	حداکثر	۳۹	۶۲	۲۲	۷۴	۴۹	۵۵۵	۱/۳۰	۲/۷۰	۵/۱۰
	میانگین مطالعه حاضر	۳۷	۵۸	۲۱/۶	۶۶/۶	۴۳	۵۱۱	۰/۸۴	۲/۴۵	۲/۰۵
	انحراف معیار (±)	۱/۳۰	۲/۴۰	۰/۵۰	۴/۸۰	۴/۱۰	۴۲/۶۰	۰/۲۵	۰/۳۲	۱/۳۶
	پوسته زمین	۵۰	۵۷	۱۴	۱۳۰	۸۰	۸۵۰	۴/۱۰	۴/۱۰	—
	رسوبات جهانی	۳۳	۹۵	۱۹	—	۵۲	۷۷۰	۶/۶۰	۴/۶۰	—
	میانگین عناصر در خاک	۳۰	۹۰	—	۱۰۰	—	۱۰۰۰	۱/۵۰	۴	—

جدول ۳ - نتایج تفکیک شیمیایی در ایستگاه مصب پایین

عنصر	فاز سست (ppm)	%	فاز سولفیدی (ppm)	%	فاز آلی (ppm)	%	درصد انسان ساخت *	در صد طبیعی
Cu	۲/۵	۳۸	۰	۰	۴	۶۲	۹	۹۱
Zn	۴/۳	۳۵	۱	۸	۷	۵۷	۱۰	۹۰
Pb	۲	۱۰۰	۰	۰	۰	۰	۹	۹۱
V	۹/۲	۴۳	۰	۰	۱۲	۵۷	۱۹	۸۱
Ni	۶/۲	۵۱	۰	۰	۶	۴۹	۱۵	۸۵
Mn	۵۵	۶۱	۳۵	۳۹	۰	۰	۱۰	۹۰
Fe	۲۷۰	۳۵	۳۹۰	۵۰	۱۲۰	۱۵	۴	۹۶

* جمع فازهای سست ، سولفیدی ، آلی، منهای ده درصد کل غلظت عنصر

جدول ۴ - نتایج تفکیک شیمیایی در ایستگاه سلیمان آباد

عنصر	فاز سست (ppm)	%	فاز سولفیدی (ppm)	%	فاز آلی (ppm)	%	درصد انسان ساخت *	در صد طبیعی
Cu	۲	۵۰	۰	۰	۲	۵۰	۰/۵	۹۹/۵
Zn	۴	۵۷	۰	۰	۳	۴۳	۲	۹۸
Pb	۱	۱۰۰	۰	۰	۰	۰	۵	۹۵
V	۵	۷۱	۰	۰	۲	۲۹	۱	۹۹
Ni	۳	۶۰	۰	۰	۲	۴۰	۲	۹۸
Mn	۲۵	۱۰۰	۰	۰	۰	۰	۵	۹۵
Fe	۲۹۵	۷۳	۰	۰	۱۱۰	۲۷	۲	۹۸

* جمع فازهای سست ، سولفیدی ، آلی، منهای ده درصد کل غلظت عنصر

در مطالعه اخیر، مقادیر Igeo در دو ایستگاه مصب پایین و سلیمان آباد ، بر طبق رابطه.

$$I_{geo} = \log \left[\left(\frac{C_n}{1.5} \right) B_n \right]$$

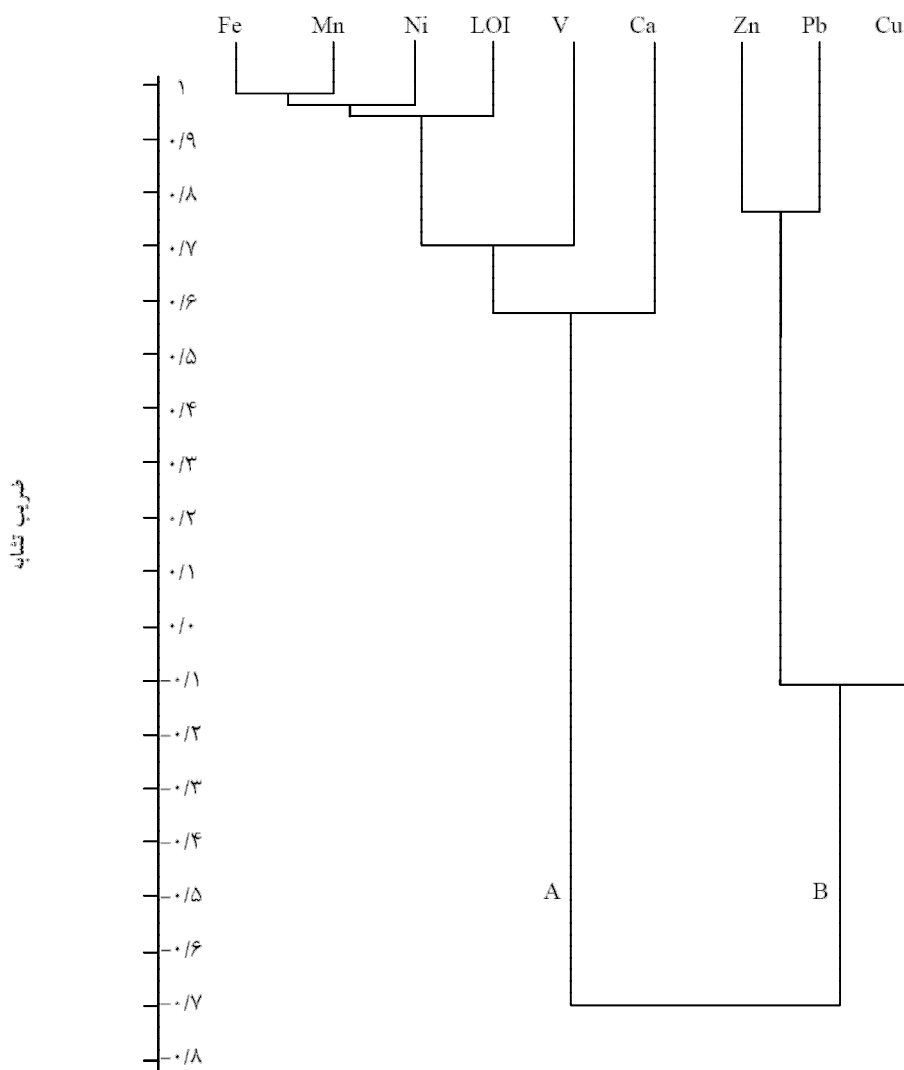
محاسبه شد و نتایج این محاسبات بصورت نمودار شدت آلودگی (Igeo) برحسب درصد در رسوبات مصب پایین و سلیمان آباد رودخانه شیرو در شکل های شماره (۵و۴) نمایش داده شده است. Igeo، نخستین بار توسط مولر در سال ۱۹۷۹ [۷]. برای غلظتهای فلزات در ذرات کوچکتر از ۲ میکرون بیان شد. در این فرمول، Cn ، غلظت عنصر در رسوبات مورد مطالعه ، Bn، غلظت پیشین عنصر و عامل ۱/۵ نیز، به علت گوناگونی اطلاعات پیشینه ناشی از متغیرهای سنگ شناسی بیان می شود [۸].

بحث و نتیجه گیری

مطمئن ترین روش در برآورد آلودگی، پی بردن به منشأ عناصر و نوع پیوند آنها با فازهای مختلف رسوبی است که این امر، جز از طریق تفکیک شیمیایی میسر نخواهد بود. اولین مرحله، یعنی پیوند عناصر با فاز سست از لحاظ محیط زیستی بسیار حائز اهمیت است چرا که، با اندک تغییرات در خصوصیات فیزیکی و شیمیایی آبهای فوقانی، امکان آزاد شدن چنین عناصری و قرار گرفتن آنها در لایه آبهای فوقانی وجود دارد. در خصوص اهمیت مرحله دوم، یعنی پیوند عناصر با فاز سولفیدی، همان بس، که حضور سولفورهای آهن و منگنز حتی به مقدار بسیار کم، می تواند به عنوان زنگ خطری جهت تبدیل محیط اکسایش به محیط احیاء تلقی شود. تحت شرایط احیاء، دیگر اکسیژن کافی

امر میتواند غلظت کل عناصر را شدیداً تحت تأثیر قرار دهد. متأسفانه ۱۹ درصد از کل غلظت وانادیم و ۱۵ درصد از کل غلظت نیکل در فاز انسان ساخت قرار گرفته است. این دو عنصر نمایانگر آلودگی های نفتی است. علت آلودگی نفتی در مصب می تواند به دلیل انتشار نفت در دریاچه خزر و تا حدی فعالیتهای غیرقانونی در اطراف رودخانه باشد. خوشبختانه در فاز سولفیدی، عنصری قرار نگرفته است و این حاکی از شرایط اکسایش در محیط است ولی، براساس آمار موجود در جدولهای شماره (۳ و ۴) مشاهده می شود که، فاز سست در هر دو ایستگاه حاوی مقادیر متنابهی از دو عنصر نیکل و وانادیوم است که، در اثر تغییرات جزئی در خصوصیات فیزیکی و شیمیایی آبهای فوقانی می تواند

برای تخریب مواد آلی وجود نخواهد داشت و در دراز مدت، شرایط احیاء وسیع تر بر محیط دریایی حاکم خواهد شد و به طور کلی حیات دریایی را مورد تهدید قرار خواهد داد. در مورد مرحله سوم، یعنی پیوند عناصر با فاز آلی، نظریات مختلفی راجع به انواع عناصر سنگین و میل ترکیبی آنها با مواد آلی ارائه شده است [۴] و ۸]. این سه مرحله، نشان دهنده فعالیتهای انسانی و آلودگیهای ناشی از آن است. در مطالعه حاضر، مقایسه آمار بدست آمده با پوسته زمین و رسوبات جهانی، نشان دهنده عدم آلودگی در این رودخانه است، لیکن ذکر این نکته حائز اهمیت است که، مقایسه با آمارهای جهانی نمیتواند از صحت کافی برخوردار باشد چرا که، زمین شناسی هر منطقه با منطقه دیگر متفاوت است. این



شکل ۳- دندوگرام آنالیز خوشه ای در رسوبات رودخانه شیروود

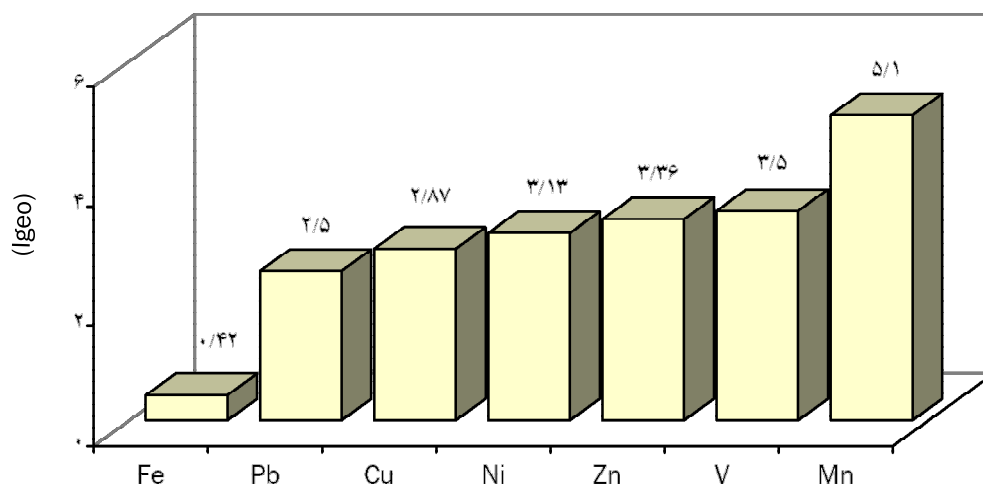
عناصر گروه A خواهند شد و این امر به صورت معکوس نیز صادق است.

اخص ژئوشیمیایی Igeo که شدت آلودگی را از صفر تا شش طبقه بندی می کند [۷] ، نتایج بدست آمده مشخص می نماید که، شدت آلودگی وانادیوم و نیکل در رسوبات بستر رودخانه شیروود، به ترتیب ۳/۲ و ۳/۵ است و در رده آلودگی های شدید تا متوسط قرار می گیرد.

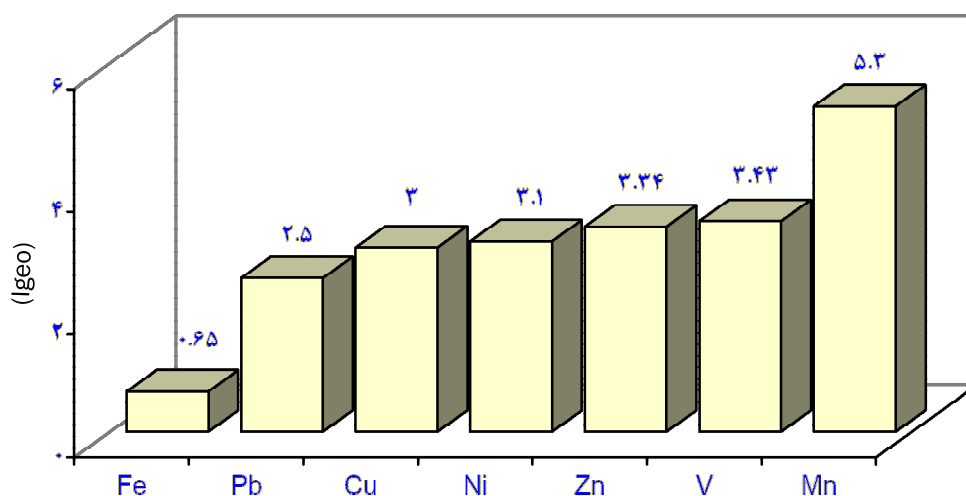
منابع

1. Forstner, U., Wittman, G.1981. Metal pollution in the aquatic environment. Springer verlag, N.Y.

آزاد شود. نگرانی زیادی راجع به فزونی وجود ندارد چرا که این نوع پیوند از پایداری قویتری در محیطهای آبی برخوردار است [۵ و ۱۰]. تجزیه خوشه ای نیز، از دو شاخه A و B تشکیل شده است (شکل ۳). شاخه A نشان دهنده منشأ عناصر Ni, Zn, Pb وابسته به سه منبع آلودگی نفتی، مواد آلی طبیعی و مواد بیوژنیک است. در شاخه B، با فرض اینکه Fe شاخص زمینی است، میتوان اظهار نظر کرد که منشأ Cu نیز، زمینی است. و در مورد Mn نمی توان قضاوتی کرد. نهایتاً دو شاخه A و B تحت ضریب تشابه بسیار پائین به هم متصل شده اند که نشان دهنده اثر منفی بر یکدیگر است. بدین منظور، حضور هر یک از عناصر گروه B موجب ترفیق غلظت



شکل ۴- شدت آلودگی (Igeo) عناصر سنگین در ایستگاه مصب پایین رودخانه شیروود



شکل ۵- شدت آلودگی (Igeo) عناصر سنگین در ایستگاه سلیمان آباد رودخانه شیروود

7. Muller, v. 1979. Geochemical index for pollution assessment in aquatic environment. Springer verlag, N.Y.
8. سامانی، نادر و کرباسی، عبدالرضا. ۱۳۷۴. محیط زیست و شاخص آلودگی رسوبات. ماهنامه آبریان، شماره ۳ و ۴، صفحات ۵۹ الی ۶۱
9. Karbassi, A. R. 1993. Geochemistry of a sediment core and applications of analysis in interpreting data. The 16 Th International Geochemical Exploration symposium, sep 1-5, Beijing china.
۱۰. کرباسی، عبدالرضا. ۱۳۷۲. مختصات نفت خام و اهمیت آن در اهداف زیست محیطی، مجله نفت و اقتصاد، شماره ۱۴۸، صفحات ۷۷ الی ۸۹
2. Alloway, B.J. 1990. The origin of heavy metals in soils. Springer verlag, N.Y.
3. Karbassi, A.R. 1989. Geochemistry & Magnetic susceptibility of Riverine, Estuarine & Marine sediments. Ph.D thesis, mangalore university, 196p.
4. Horowitz, A. 1985. A primer on sediment-trace metal chemistry. U.S. Geological survey water supply, paper No. 2277.
۵. کرباسی، عبدالرضا و جعفری زاده، مژگان. ۱۳۷۶. تفکیک شیمیایی عناصر سنگین در رسوبات بخش مرکزی خلیج فارس. اولین همایش زمین شناسی دریایی ایران، چابهار، اردیبهشت ماه.
6. RUBIO, B. 2000. Geochemistry of Major and Trace Elements in Sediments of the Ria de Vigo (NW Spain), Marine Pollution Bulletin Vol. 40, No. 11, pp. 968-980.