



سازمان حفاظت محیط زیست  
Department of the Environment  
I.R.IRAN

## حوزه معاونت محیط زیست دریایی

دفتر بررسی آلودگی های دریایی

# تدوین شاخص شدت آلودگی عناصر سنگین و سمی در دریای خزر

این طرح با تصویب و حمایت مالی حوزه معاونت محیط زیست دریایی سازمان  
حفاظت محیط زیست اجرا گردیده است.

اسفند ماه ۱۳۹۱



## تقدیر و تشکر:

لازم است از تمامی بزرگوارانی که در اجرای این طرح مساعدت نموده اند سپاسگزاری نماییم.

از جناب آقای دکتر عبدالرضا کرباسی معاونت محترم محیط زیست دریایی و نیز جناب آقای دکتر پورنگ مدیر کل دفتر بررسی آلودگی‌های دریا برای همکاری و توجهاتشان کمال تشکر و قدردانی می‌گردد.

همچنین از سرکار خانم مهندس شکری و جناب آقای مهندس فرزاد زندی ناظرین این طرح از معاونت محیط دریایی به دلیل ارایه نظرات ارزشمند در مراحل داوری و در اختیار قرار دادن اطلاعات مفید سپاسگزاریم. از جناب آقای مهندس تیموری نیز به دلیل پی گیریهای اداری، ارائه اطلاعات مفید و انجام هماهنگیهای لازم تشکر و قدردانی می‌گردد.

## فهرست مطالب

صفحه	عنوان
۱	<b>فصل اول: کلیات</b>
۲	۱-۱- کلیات و طرح مسئله
۴	۱-۲- اهمیت و ضرورت انجام کار
۶	۱-۳- هدف
۶	۱-۴- محدوده تحقیق
۷	۱-۵- روش کار
۷	۱-۶- محدودیتها و مفروضات
۸	<b>فصل دوم: منطقه مورد مطالعه</b>
۹	۲-۱- دریای خزر
۱۵	<b>فصل سوم: عناصر سنگین و سمی در رسوبات</b>
۱۶	۳-۱- فلزات
۱۷	۳-۱-۱- فلزات سنگین
۱۹	۳-۱-۲- خواص و اثرات فلزات سنگین
۲۳	۳-۲- منابع انتشار فلزات سنگین به محیط زیست
۲۷	۳-۳- رفتار فلزات سنگین در محیط زیست
۲۹	<b>فصل چهارم: رسوبات و کیفیت آنها</b>
۳۰	۴-۱- مقدمه
۳۱	۴-۲- ویژگیهای رسوبات
۳۵	۴-۳- عوامل موثر بر تحرک و آزادسازی فلزات سنگین در رسوبات
۳۶	۴-۳-۱- اندازه ذرات رسوب
۳۶	۴-۳-۲- ترکیب زمینه رسوب
۳۷	۴-۳-۳- pH
۳۹	۴-۳-۴- پتانسیل اکسایش و کاهش (رداکس)
۴۲	۴-۳-۵- دما
۴۲	۴-۳-۶- شوری
۴۳	۴-۳-۷- شرایط هوازی، بی هوازی
۴۴	۴-۳-۸- فعالیتهای باکتریایی
۴۵	۴-۳-۹- مواد آلی
۴۶	<b>فصل پنجم: شاخصهای سنجش آلودگی فلزات در رسوبات</b>
۴۷	۵-۱- مقدمه

## ادامه فهرست مطالب

صفحه	عنوان
۴۹	۲-۵- شاخص غنی‌سازی (EF)
۵۰	۳-۵- شاخص انباشت ژئوشیمیایی
۵۳	۴-۵- درجه آلودگی
۵۴	۵-۵- درجه آلودگی اصلاح شده
۵۵	۶-۵- شاخص آلودگی فلزات
۵۶	۷-۵- شاخص آلودگی مخاطره آمیز
۵۶	۸-۵- شاخص جدید آلودگی PIN
۵۷	۹-۵- شاخص آلودگی رسوبات دریایی MSPI
۵۸	۱۰-۵- سمیت رسوبات و راهنمای کیفی رسوبات (SQGs)
۵۹	۱۱-۵- جمع‌بندی
۶۱	<b>فصل ششم: نمونه‌برداری و روش تحقیق</b>
۶۲	۱-۶- نمونه‌برداری از رسوبات
۶۲	۱-۱-۶- نمونه‌برداری سطحی
۶۲	۲-۱-۶- نمونه‌برداری عمقی (مغزه)
۶۳	۲-۶- آزمایشات فیزیکی بر روی نمونه‌های رسوب سطحی
۶۳	۱-۲-۶- دانه‌بندی
۶۳	۲-۲-۶- آزمایش تعیین میزان مواد آلی (LOI)
۶۳	۳-۶- آزمایشات شیمیایی بر روی نمونه‌های رسوب سطحی
۶۳	۱-۳-۶- آزمایش استخراج کل فلزات
۶۵	۲-۳-۶- آزمایش استخراج متوالی (تفکیک شیمیایی)
۶۶	۴-۶- روش توسعه شاخص‌ها در تحقیق حاضر
۶۶	۱-۴-۶- شاخص درجه آلودگی اصلاح شده با تفکیک شیمیایی ( $mC_{dsce}$ )
۶۹	۲-۴-۶- شاخص تجمعی ارزیابی خطر (a RAC)
۷۱	۳-۴-۶- شاخص شدت آلودگی لگاریتمی
۷۳	۴-۴-۶- تعیین غلظت زمینه
۷۵	<b>فصل هفتم: نتایج</b>
۷۶	۱-۷- نتایج آنالیز رسوبات سطحی و تفکیک شیمیایی
۸۲	۲-۷- نتایج آنالیز رسوبات مغزه و شاخص شدت آلودگی لگاریتمی
۸۶	<b>مراجع</b>

## فهرست جدول‌ها

صفحه	عنوان
۱۸	جدول ۱-۳: طبقه بندی عناصر در دو گروه A و B
۲۰	جدول ۲-۳: مقادیر سمی و کشنده فلزات سنگین در رژیم غذایی انسان
۲۲	جدول ۳-۳: بیماریهای ایجاد شده توسط فلزات سنگین و غلظت آنها در آب آشامیدنی
۲۴	جدول ۴-۳: کانیهای فلزات غیر آهنی و فلزات سنگین موجود در آنها (سعیدی، ۱۳۷۵)
۳۲	جدول ۱-۴: انواع مختلف آلاینده ها و رفتار آنها در رسوب
۳۸	جدول ۲-۴: مهمترین واکنشهای تولیدکننده اسید در محیط آبی (Calmano et al., 1993)
۳۹	جدول ۳-۴: مهمترین واکنشهای بافوری در محیط آبی (Calmano et al., 1993)
۴۰	جدول ۴-۴: مهمترین واکنشهای متداول اکسایش-کاهش در محیط زیست (Stumm and Morgan, 1981)
۵۱	جدول ۱-۵: شدت آلودگی رسوبات و مواد معلق از شاخص (Igeo) (Abraham and Parker, 2008)
۵۲	جدول ۲-۵: میانگین غلظت فلزات سنگین در پوسته زمین و انواع عمده سنگها (Alloway, 1995)
۵۴	جدول ۳-۵: طبقه بندی وضعیت آلودگی نمونه رسوبات بر اساس شاخص درجه آلودگی (Hakanson, 1980)
۵۵	جدول ۴-۵: طبقه بندی ارزیابی وضعیت آلودگی رسوبات بر اساس شاخص درجه آلودگی اصلاح شده (Abraham, 2005)
۶۸	جدول ۱-۶: طبقه بندی نتایج شاخص آلودگی اصلاح شده با تفکیک شیمیایی mCdsce
۷۰	جدول ۲-۶: طبقه بندی خطر آلودگی فلزات در رسوب بر اساس شاخص جدید RAC a
۷۲	جدول ۳-۶: طبقه بندی آلودگی فلزات در رسوب بر اساس شاخص IPI
۷۷	جدول ۱-۷: مختصات جغرافیایی نمونه های رسوبات بستر در حوزه مرکزی بخش جنوبی دریای خزر
۷۸	جدول ۲-۷: مختصات جغرافیایی نمونه های سطحی رسوبات بستر در تالاب انزلی
۷۹	جدول ۳-۷: نتایج تفکیک شیمیایی رسوبات بخش مرکزی حوزه جنوبی خزر
۸۱	جدول ۴-۷: نتایج تفکیک شیمیایی نمونه های رسوبات بستر تالاب انزلی
۸۳	جدول ۵-۷: غلظت فلزات سنگین در نمونه مغزی رسوبات تالاب انزلی و مقادیر شاخص IPI برای هر فلز
۸۴	جدول ۶-۷: نتایج ارزیابی وضعیت آلودگی رسوبات مورد مطالعه بر اساس شاخصهای پیشنهادی

## فهرست شکل‌ها

صفحه	عنوان
۱۰	شکل ۱-۲- موقعیت جغرافیایی و توپوگرافی سرزمین‌های حاشیه دریاچه خزر
۱۱	شکل ۲-۲- مقایسه خط ساحلی دریاچه خزر در سالهای ۱۹۳۴ و ۱۹۹۹ قبل و بعد از احداث سدهای موجود بر روی رودخانه ولگا (Caspian Environment Programme, 2002)
۱۶	شکل ۱-۳: جدول تناوبی عناصر
۳۱	شکل ۱-۴: منشا تشکیل ذرات و چگونگی توزیع آنها در اندازه‌های مختلف
۳۳	شکل ۲-۴: توزیع فلز مس در اندازه‌های مختلف ذرات، رودخانه فلای، گینه نو
۴۱	شکل ۳-۴: مقادیر Eh و pE به صورت تابعی از گونه‌های غالب رداکس در محیط (Hemond and Fechner, 2000)
۶۴	شکل ۱-۶: دستگاه جذب اتمی مدل Buck Scientific 210VGP
۶۴	شکل ۲-۶: مراحل هضم اسیدی و ترقیق نمونه‌های رسوب جهت آنالیز میزان فلزات سنگین
۷۶	شکل ۱-۷: موقعیت نمونه‌های رسوبات بستر در حوزه مرکزی بخش جنوبی دریای خزر
۷۷	شکل ۲-۷: موقعیت نمونه‌های رسوبات بستر در تالاب انزلی (جنوب غربی دریای خزر)
۸۰	شکل ۳-۷: میانگین نتایج تفکیک شیمیایی سه نمونه رسوب از بخش مرکزی جنوب دریای خزر
۸۲	شکل ۴-۷: موقعیت نقطه نمونه برداری مغزی رسوب در تالاب انزلی

## خلاصه اجرایی

تخلیه سالانه میلیونها تن مواد زائد خطرناک و پساب به دلیل روشهای نامناسب در کنترل و مدیریت آنها، سبب ورود فلزات سنگین، مواد آلی و سایر مواد زائد به محیطهای آبی و رسوبات می شود. افزایش مواد زائد در محیطهای آبی و رسوبات سبب ایجاد اختلال در زندگی موجودات زنده درون رودخانه ها و دریاها شده است، که این موضوع خود موجب تغییرات اکوسیستم ها می گردد.

از جمله آلاینده های مهم که بواسطه فعالیتهای انسانی (و همچنین منابع طبیعی) در محیط زیست و به خصوص خاک و محیطهای آبی یافت می شوند عناصر سنگین و سمی هستند. اثرات نامطلوب این عناصر بر سلامت موجودات و محیط زیست در صورتی که مقادیر آنها در حد آلودگی باشد بررسی و به اثبات رسیده است.

برخلاف مواد آلی، فرآیندهای طبیعی تجزیه منجر به حذف و یا خروج فلزات سنگین از محیطهای درگیر به خصوص خاک و رسوبات نخواهد شد. مشخص شده است که در غالب موارد بیش از ۹۰ درصد فلزات سنگین در پیکره های آبی در ترکیب با ذرات معلق و رسوبات هستند (Calmano et al, 1993). رسوبات به وسیله بسیاری از مواد سمی و خطرناک از جمله فلزات سنگین از طریق مسیرهایی مانند تخلیه پسابهای مایع، روانابهای زمینی، نشت حاصله از منابع صنعتی و کشاورزی و همچنین نزولات جوی آلوده می شوند (Rividal Da Silva et al, 1996; Karageorgies et al, 2002; Mucha et al, 2003). فلزات سنگین به صورت بالقوه خطر سمیت برای زندگی موجودات زنده و همچنین محیط زیست به همراه دارند. اثر آلودگی آنها در محیطهایی مانند خاک و رسوب به مشارکت شیمیایی آنها و فازهای پیوندی درون رسوب نیز وابسته است. فلزات سنگین پس از ورود به منابع آب طبیعی به عنوان بخشی از رسوبات و ذرات معلق (جذب شدن در فاز غیر محلول) محسوب شده و چگونگی فرآیند توزیع و مشارکت شیمیایی آنها متاثر (به عنوان سرنوشت فلزات سنگین) از عوامل متعددی خواهد بود. بررسی دقیق سرنوشت فلزات سنگین در محیطهای آبی و به تبع آن تخمین صحیح وضعیت آلودگی با اندازه-



گیری غلظت کل فلزات به تنهایی میسر نخواهد شد و نمی‌توان به درستی ابعاد دقیق آلودگی و مخاطرات ناشی از آن را تعیین کرد (Jain, 2004; Rath et al., 2009).

از سوی دیگر بررسی و پایش کیفیت آب و محیط‌های آبی، امری حیاتی و ضروری جهت اطمینان کاربران و مصرف‌کنندگان از استفاده آن به شمار می‌رود. از آنجائیکه بخش عمده فلزات سنگین در محیط‌های آبی جذب رسوبات و یا ذرات معلق می‌شوند، انجام مطالعات سنجش میزان آلودگی فلزات سنگین در رسوبات جهت تخمین کیفیت آب از منظر فلزات سنگین امری معقول و در عین حال ضروری تلقی می‌شود.

جهت مدیریت هر چه بهتر اکوسیستم‌های آبی و سهولت تصمیم‌گیری مدیران، شاخصها و سنجه‌ها یکی از ابزارهای توانمند جهت آنالیز شرایط کیفی رسوبات اکوسیستم‌های آبی به شمار می‌روند. شاخصهای توسعه یافته در برخی موارد نقایصی دارند و استفاده از آنها در پیکره‌های آبی با ویژگی‌های متفاوت را تا حدی با تردید مواجه می‌سازد. به عنوان مثال برخی از شاخصهایی که جهت سنجش درجه آلودگی فلزات سنگین توسعه یافته‌اند، بر میزان غلظت زمینه آلاینده‌های فلزی مبتنی هستند که در صورت عدم وجود چنین غلظتهای زمینه‌ای صحت نتایج حاصل شده از اعمال چنین شاخصهایی با تردید مواجه خواهد شد. همچنین این نوع از شاخصها در مواردی اگرچه درجه آلودگی قابل قبولی برای مسئولین ارائه می‌کنند، با اینحال میزان سمیت فلز در محاسبه این شاخصها در نظر گرفته نمی‌شود. برآیند چنین مواردی سبب شده است شاخصهای متعددی از دهه ۸۰ میلادی تا کنون توسط بسیاری از محققین توسعه یابد، که برخی از آن شاخصها با کاربرد گسترده‌تری مواجه شده است (Hakanson, 1980; Caeiro et al., 2005).

هدف اصلی از انجام این پروژه توسعه شاخص جهت ارزیابی آلودگی عناصر سنگین و سمی از طریق مطالعات آنالیز کامل و تفکیک شیمیایی در رسوبات دریای خزر بر اساس روشهای آزمایشگاهی و آماری است. در مجموع و با توجه به مطالب بیان شده، توسعه و تبیین شاخصی به منظور کمی کردن وضعیت مخاطره زیست محیطی آلودگی رسوبات از منظر آلودگی به فلزات سنگین با بهره‌گیری از نتایج آزمایشات

از اهداف اصلی این گزارش محسوب می‌گردد. در این راستا سه شاخص به صورت زیر جهت سنجش ارزیابی وضعیت آلودگی رسوبات دریای خزر و دریای عمان توسط تیم تحقیقاتی دانشگاه علم و صنعت ایران توسعه یافته است.

(۱) شاخص درجه آلودگی اصلاح شده با تفکیک شیمیایی<sup>۱</sup> ( $mC_{dsce}$ )

رابطه زیر برای محاسبه شاخص درجه آلودگی اصلاح شده با تفکیک شیمیایی پیشنهاد می‌شود:

$$mC_{dsce} = \frac{\sum_{i=1}^n C_{fi}}{n}$$

$$C_f = \frac{C_m}{C_{sce(3-5)}}$$

در رابطه فوق  $n$  بیانگر تعداد عناصر آنالیز شده، و  $i$  نشاندهنده آمین عنصر یا آلاینده است. همچنین  $C_m$  مجموع غلظت فلز در پنج مرحله تفکیک شیمیایی یا غلظت کل فلز در رسوب و  $C_{sce(3-5)}$  بیانگر مجموع غلظت همان فلز در سه مرحله آخر آزمایش تفکیک شیمیایی می‌باشد.

(۲) شاخص تجمیعی ارزیابی خطر<sup>۲</sup> ( $aRAC$ )

معادله مورد نظر به ترتیب زیر خواهد بود:

$$aRAC = \frac{\sum_{i=1}^n w_i RAC_i}{\sum_{i=1}^n w_i}$$

در معادله فوق  $(RAC)_i$  کد ارزیابی ریسک برای عنصر  $i$  و  $w_i$  ضریب سمیت عنصر  $i$  می‌باشد. بر اساس این معادله درصد حضور هر عنصر در پیوندهای سست و کربناته هر نمونه در ضریب سمیت آن عنصر ضرب شده و حاصل جمع این ضرب برای تمام فلزات مورد مطالعه بر حاصل جمع ضرایب سمیت عناصر

<sup>1</sup>. modified Contamination degree based on sequential chemical extraction

<sup>2</sup>. aggregated Risk Assessment Code

مورد مطالعه در تحقیق مورد نظر تقسیم می گردد. همچنین ضرایب سمیت ( $w_i$ ) این عناصر در رسوبات بر اساس مطالعات هاگانسون (۱۹۸۰) عبارتند از:  $Cu=5, Zn=1, Cr=2, Pb=5, Cd=30, Hg=40, As=10, Ni=2$ .

(۳) شاخص شدت آلودگی<sup>۱</sup> لگاریتمی

رابطه لگاریتمی زیر جهت فائق آمدن بر محدودیتهای برخی شاخصهای پیشین توسعه داده شده است.

$$I_{PI} = \log_2(C_f)$$

در رابطه فوق  $C_f$  به صورت مقابل تعریف می شود:

$$C_{fi} = \frac{C_i}{B_i}$$

همچنین شاخص تجمیعی شدت آلودگی لگاریتمی نیز به صورت رابطه زیر تعریف می شود:

$$aI_{PI} = \frac{\sum_{i=1}^n I_{PI}}{n}$$

در این رابطه  $C_i$  غلظت آلاینده (اعم از آلایندههای فلزی، هیدروکربنی و سموم و آفت کش) در نمونه نام و  $B_i$  غلظت زمینه همان آلاینده در منطقه مورد مطالعه است. همچنین  $n$  نیز بیانگر تعداد آلایندهها است.

---

<sup>1</sup> Index of pollution intensity

## فصل اول

### کلیات

## ۱-۱- کلیات و طرح مسئله

تخلیه سالانه میلیونها تن مواد زائد خطرناک و پساب به دلیل روشهای نامناسب در کنترل و مدیریت آنها، سبب ورود فلزات سنگین، مواد آلی و سایر مواد زائد به محیطهای آبی و رسوبات می شود. افزایش مواد زائد در محیطهای آبی و رسوبات سبب ایجاد اختلال در زندگی موجودات زنده درون رودخانه ها و دریاها شده است، که این موضوع خود موجب تغییرات اکوسیستم ها می گردد.

از جمله آلاینده های مهم که بواسطه فعالیتهای انسانی (و همچنین منابع طبیعی) در محیط زیست و به خصوص خاک و محیطهای آبی یافت می شوند عناصر سنگین و سمی هستند. اثرات نامطلوب این عناصر بر سلامت موجودات و محیط زیست در صورتی که مقادیر آنها در حد آلودگی باشد بررسی و به اثبات رسیده است.

فلزات سنگین در آبهای سطحی از منابع طبیعی و یا انسان ساخت نشأت می گیرند. منابع عمده ورود آلودگی فلزات احتراق سوخته های فسیلی، معدنکاری، زائدات شهری و صنعتی، فاضلاب، کودها و آفت کشها به شمار می رود (Pendias and Pendias, 1989). برخلاف مواد آلی، فرآیندهای طبیعی تجزیه منجر به حذف و یا خروج فلزات سنگین از محیطهای درگیر به خصوص خاک و رسوبات نخواهد شد. مشخص شده است که در غالب موارد بیش از ۹۰ درصد فلزات سنگین در پیکره های آبی در ترکیب با ذرات معلق و رسوبات هستند (Calmano et al, 1993). رسوبات به وسیله بسیاری از مواد سمی و خطرناک از جمله فلزات سنگین از طریق مسیرهایی مانند تخلیه پسابهای مایع، روانابهای زمینی، نشت حاصله از منابع صنعتی و کشاورزی و همچنین نزولات جوی آلوده می شوند (Rividal Da Silva et al, 1996; Karageorgies et al, 2002; Mucha et al, 2003). فلزات سنگین به صورت بالقوه خطر سمیت برای زندگی موجودات زنده و همچنین محیط زیست به همراه دارند. اثر آلودگی آنها در محیطهایی مانند خاک و رسوب به مشارکت شیمیایی آنها و فازهای پیوندی درون رسوب نیز وابسته است (Calmano et al., 1993). عموماً تکنیکهای پاکسازی رسوبات از آلاینده ها در مقابل سایر مواد زائد جامد بسیار محدود و پرهزینه است. بررسی فعالیتهای لایروبی در نقاط مختلف دنیا بیانگر آن است بخش بسیار کوچکی از این رسوبات از طریق اعمال تکنیکهای مختلف تصفیه

مانند تصفیه زیستی<sup>۱</sup> و واجدبی حرارتی<sup>۲</sup> قابل پاکسازی خواهند شد (Forstner et al., 1990). از اینرو مطالعات سرنوشت فلزات سنگین به همراه ارزیابی وضعیت کیفی رسوبات محیطهای آبی، شناسایی دقیق منابع آلودگی و اعمال راهکارهای مدیریتی به منظور کاهش میزان ورود آلایندهها به چنین اکوسیستمهایی از اهمیت بیشتری در مقایسه با روشهای پاکسازی برخوردار است. از اقدامات اولیه به منظور سنجش وضعیت کیفی رسوبات تعیین میزان غلظت آلایندهها در رسوبات و همچنین شناسایی فازهای پیوندی مختلفی است که آلایندههای مورد نظر در آنها مشارکت خواهند نمود. نتایج تحقیقات اولیه در این زمینه منجر به توسعه شاخصهایی به منظور ارزیابی آلودگی فلزات سنگین شده است که بسیاری از آنها مبتنی بر تعیین غلظت کل فلزات در رسوبات و خاک بوده اند. تعیین غلظت کل فلزات در صورتیکه میزان غلظت زمینه یا مقدار مرجع و مجاز آنها در منطقه مورد مطالعه از پیش تعیین شده باشد اطلاعات بسیار ارزندهای را در اختیار محققین قرار می دهد. با این حال به منظور بررسی میزان تحرک<sup>۳</sup> و در دسترس قرار گرفتن فلزات سنگین توسط ارگانیزمها<sup>۴</sup> که می تواند عامل مهمی در سنجش و ارزیابی وضعیت آلودگی رسوبات باشد، دانستن غلظت کل فلزات به تنهایی کافی نیست. از اینرو انجام مطالعات تفکیک شیمیایی بر روی فلزات سنگین در رسوبات ابزار مناسبی به منظور ارزیابی مناسب و صحیح پتانسیل مخاطره آزاد سازی فلزات محسوب می گردد. بنابراین تعیین فرم شیمیایی فلزات سنگین در محیطهای اشاره شده از منظر بررسی و تخمین میزان تحرک<sup>۵</sup> و تمایل به جذب توسط ارگانیزمها<sup>۶</sup> بسیار حائز اهمیت است. انجام آزمایشات مرتبط با فرآیند جذب فلزات سنگین از جمله مواردی است که می تواند به درک و شناخت بیشتر موارد اشاره شده منجر گردد. همچنین به منظور مطالعه و بررسی پیوندهای تشکیل شده در محیطهای رسوب و خاک، آزمایشات استخراج متوالی<sup>۷</sup> ابزار توانمندی است که درصد مشارکت فلزات را در هر یک از فازهای قابل مبادله،

---

<sup>1</sup> Bioremediation

<sup>2</sup> Thermal desorption

<sup>3</sup> Mobilization

<sup>4</sup> Bioavailability

<sup>5</sup> Mobility

<sup>6</sup> Bioavailability

<sup>7</sup> Sequential Extraction

کربناته، اکسید منگنز و اکسید آهن، مواد آلی و بسیار سخت را بیان می‌نماید. تلفیق این دو روش و به عبارت دیگر انجام آزمایشات استخراج متوالی به همراه تعیین غلظت کل فلزات اطلاعات بسیار ارزنده‌ای در اختیار محققین به منظور درک و شناخت بهتر سرنوشت فلزات سنگین و سنجش میزان آلودگی و پتانسیل خطر مجدد آنها ارائه دهد.

جهت مدیریت هر چه بهتر اکوسیستمهای آبی و سهولت تصمیم‌گیری مدیران، شاخصها و سنجه‌ها یکی از ابزارهای توانمند جهت آنالیز شرایط کیفی رسوبات اکوسیستمهای آبی به شمار می‌روند. شاخصهای توسعه یافته در برخی موارد نقایصی دارند و استفاده از آنها در پیکره‌های آبی با ویژگی‌های متفاوت را تا حدی با تردید مواجه می‌سازد. به عنوان مثال برخی از شاخصهایی که جهت سنجش درجه آلودگی فلزات سنگین توسعه یافته اند، بر میزان غلظت زمینه آلاینده‌های فلزی مبتنی هستند که در صورت عدم وجود چنین غلظتهای زمینه‌ای صحت نتایج حاصل شده از اعمال چنین شاخصهایی با تردید مواجه خواهد شد. همچنین این نوع از شاخصها در مواردی اگرچه درجه آلودگی قابل قبولی برای مسئولین ارائه می‌کنند، با اینحال میزان سمیت فلز در محاسبه این شاخصها در نظر گرفته نمی‌شود. برآیند چنین مواردی سبب شده است شاخصهای متعددی از دهه ۸۰ میلادی تا کنون توسط بسیاری از محققین توسعه یابد، که برخی از آن شاخصها با کاربرد گسترده‌تری مواجه شده است (Hakanson, 1980; Caeiro et al., 2005).

## ۱-۲- اهمیت و ضرورت انجام کار

فلزات سنگین پس از ورود به منابع آب طبیعی به عنوان بخشی از رسوبات و ذرات معلق (جذب شدن در فاز غیر محلول) محسوب شده و چگونگی فرآیند توزیع و مشارکت شیمیایی آنها متاثر (به عنوان سرنوشت فلزات سنگین) از عوامل متعددی خواهد بود. بررسی دقیق سرنوشت فلزات سنگین در محیطهای آبی و به تبع آن تخمین صحیح وضعیت آلودگیبا اندازه‌گیری غلظت کل فلزات به تنهایی میسر نخواهد شد و نمی‌توان به درستی ابعاد دقیق آلودگی و مخاطرات ناشی از آن را تعیین کرد (Jain, 2004; Rath et al., 2009).

از سوی دیگر بررسی و پایش کیفیت آب و محیط‌های آبی، امری حیاتی و ضروری جهت اطمینان کاربران و مصرف‌کنندگان از استفاده آن به شمار می‌رود. از آنجائیکه بخش عمده فلزات سنگین در محیط‌های آبی جذب رسوبات و یا ذرات معلق می‌شوند، انجام مطالعات سنجش میزان آلودگی فلزات سنگین در رسوبات جهت تخمین کیفیت آب از منظر فلزات سنگین امری معقول و در عین حال ضروری تلقی می‌شود.

دریاها و به خصوص دریای خزر و بسیاری از اکوسیستم‌های آبی از منابع متعدد آلودگی نقطه‌ای و غیر نقطه‌ای بالادستی در حوزه آبریز، نواحی شهری، گردشگری، مناطق صنعتی و منابع ساحلی و درون دریا به شدت متأثر می‌شوند. از اینرو اغلب اکوسیستم‌های آبی و همچنین دریاها به جهت ورود انواع آلاینده‌ها از منظر سلامت اکوسیستم در فشار قرار دارند و این موضوع توجه روزافزون تحقیقات عمیق و دقیقتری را طلب می‌کند (Chapman and Wang, 2001; Riba et al., 2002b). بنابراین ارزیابی مناسب آلودگی رسوبات به فلزات سنگین (به عنوان دسته‌ای از آلاینده‌ها که بخش عمده آنها جذب فاز جامد محیط‌های آبی می‌گردد) به دلیل اهمیت بیولوژیکی و اکولوژیکی آن حائز اهمیت است. از اینرو به نظر می‌رسد استفاده از شاخصهایی به منظور تخمین صحیح گستره و شدت آلودگی فلزات سنگین در چنین اکوسیستمهایی علاوه بر مطالعات مرتبط با سرنوشت فلزات سنگین، از اهمیت بالایی در مطالعات مرتبط با ارزیابی وضعیت آلودگی رسوبات برخوردار است. با توجه به برنامه‌های توسعه صنعتی در کشور، احتمال ورود آلاینده‌های فلز سنگین به محیط زیست به خصوص پیکره‌های آبی افزایش یافته است و تا کنون مطالعات محدودی در این خصوص در داخل کشور صورت پذیرفته است. از اینرو با توجه به اهمیت بسیار بالای پیکره‌های آبی (جهت مصارف شرب، کشاورزی و شیلاتی) لزوم مطالعه جامع و بررسی وضعیت کیفی آنها از منظر آلودگی به فلزات سنگین با توجه به مخاطرات جدی آنها بر سلامت انسان و محیط زیست به منظور شناخت دقیق و توصیف شرایط فعلی و همچنین ارائه شاخصی جهت تصمیم‌گیری مدیران در این زمینه امری ضروری به نظر می‌رسد.

دریای خزر به عنوان یک پهنه آبی نیمه بسته و مهم با اکوسیستم منحصر به فرد در معرض شدید منابع آلودگی خشکی (کشاورزی، صنعتی و شهری) و دریایی (حمل و نقل، بنادر، تخلیه زائدات و فعالیتهای گسترده نفتی) می‌باشد. از طرفی متاسفانه علیرغم حجم فعالیتهای و آلاینده‌های ورودی به این پهنه تا کنون



استانداردهای جامعی در مورد آلاینده های مختلف از جمله عناصر سنگین و سمی در آب و رسوبات این دریا تدوین و ارائه نشده است. برای ارزیابی وضعیت آلودگی رسوبات به این عناصر معمولاً از شاخصها استفاده می شود که با توجه به عدم وجود مقادیر مرجع و استاندارد برای این موارد بکارگیری بسیاری از این شاخصها در تفسیر نتایج با مشکل مواجه خواهد شد. همچنین ترکیب شیمیایی و مینرالوژیک رسوبات بر مقادیر زمینه ای و همچنین دسترسی زیستس آنها و به تبع آن بر پتانسیل خطر و سمیت آنها بر موجودات زنده موثر است. بنابراین بسیاری از شاخصهای موجود و روش تفسیر نتایج مبتنی بر بکارگیری آنها در رسوبات ممکن است منجر به جمع بندیهای نادرست یا همراه با خطا گردد. از اینرو تدوین شاخصهایی که برای ارزیابی کیفیت و شدت آلودگی رسوبات به فلزات سنگین در داخل کشور مناسب بوده و نتایج آن قابل استناد باشد مهم به نظر می رسد.

### **۱-۳- هدف**

هدف اصلی از انجام این پروژه توسعه شاخص جهت ارزیابی آلودگی عناصر سنگین و سمی از طریق مطالعات آنالیز کامل و تفکیک شیمیایی در رسوبات دریای خزر بر اساس روشهای آزمایشگاهی و آماری است. در مجموع و با توجه به مطالب بیان شده، توسعه و تبیین شاخصی به منظور کمی کردن وضعیت مخاطره زیست محیطی آلودگی رسوبات از منظر آلودگی به فلزات سنگین با بهره گیری از نتایج آزمایشات از اهداف اصلی این گزارش محسوب می گردد.

### **۱-۴- محدوده تحقیق**

با توجه به هدف اصلی گزارش پیش رو مبنی بر توسعه شاخص سنجش شدت آلودگی فلزات سنگین، تنها بر اساس ادبیات موضوع و نتایج آزمایشگاهی آنالیزهای رسوبات شاخصی جهت ارزیابی و تخمین وضعیت آلودگی رسوبات به فلزات سنگین ارائه شده است. همچنین سایر آلاینده ها نظیر هیدروکربنهای نفتی، آفت کشها و سموم با توجه به شرح خدمات این تحقیق در گزارش بررسی نشده اند. لازم به ذکر است خروجی-

های ارائه شده در این تحقیق می‌تواند به عنوان گامی آغازین در امر تبیین شاخصهای بومی شده و همچنین سنجش سمیت آلاینده‌ها بر موجودات زنده در نظر گرفته شود.

## ۱-۵- روش کار

روش کار مبتنی بر مطالعات ادبیات موضوع و بکارگیری نتایج حاصل از آزمایشات سنجش غلظت کل و تفکیک شیمیایی فلزات سنگین در رسوبات محیط مورد مطالعه (دریای خزر) است. لازم به ذکر است در تمامی مراحل آزمایش جهت سنجش صحت نتایج حاصل شده تمهیداتی از قبیل تکرار آزمایشات، استفاده از نمونه‌های شاهد و همچنین استفاده از رسوب استاندارد در آنالیز فلزات سنگین در نظر گرفته شده است.

## ۱-۶- محدودیتها و مفروضات

در این تحقیق تنها آلاینده‌های فلزی مورد نظر بوده است و از بررسی سایر آلاینده‌ها به دلیل رفتار احتمالی متفاوت آنها اجتناب شده است. در انجام این تحقیق فرض بر آن بود که مطابق ادبیات موضوع و نتایج پژوهش بسیاری از محققین این زمینه بیشترین درصد حضور فلزات سنگین در رسوبات ریزدانه قرار دارد، از اینرو تمامی آزمایشات بر رسوبات ریزدانه به عنوان بخش عمده جاذب آلاینده‌های فلزی صورت پذیرفته است. همچنین با توجه به شرح خدمات پروژه داده‌های مورد استفاده محدود به رسوبات سطحی دریای خزر می‌باشد. در آینده ضروری است تعداد بیشتری از نمونه‌ها از مناطق مختلف جمع‌آوری و برای ارزیابی و احیانا بهبود نتایج کار آنالیز و بررسی شوند.

## فصل دوم

### منطقه مورد مطالعه

## ۲-۱- دریای خزر

دریای خزر که در گذشته به نام‌هایی چون خاواینسکی، دریای هیرکانیان، دریای جرجان (گرگان)، بحر مازندران، بحر جرجان، بحر آبسکون و بحر قانیا، نامیده می‌شد بزرگ‌ترین دریاچه روی زمین است. این دریای بسته که در شمال کوهزاد آلپ - هیمالیا قرار گرفته، باقیمانده‌ای از دریای پاراتتیس (Paratethys) است که بر پایه پژوهش‌های استراخوف (۱۹۵۴)، حدود ۱۱۰۰۰ سال پیش، پس از جدایش از دریا‌های سیاه و مدیترانه، مستقل شده است. وسعت دریای خزر، با وسعتی حدود ۴۳۶۰۰۰ کیلومترمربع (کمی بیش از مساحت کشور آلمان)، ۱۲۰۰ کیلومتر درازا و ۲۲۰ تا ۵۵۰ کیلومتر پهنا دارد که نزدیک به ۱۰۰۰ کیلومتر از کرانه آن در خاک ایران و بقیه در خاک جمهوری‌های شوروی سابق است (سازمان محیط زیست، ۱۳۸۹).

حجم آب آن افزون بر ۷۷۰۰۰ کیلومترمکعب است. گودی این دریا در بخش شمالی، ۱۰ تا ۱۲ متر و در بخش میانی تا ۷۷۰ متر است و گودترین نقطه آن در بخش جنوبی، تا ۱۰۰۰ متر نیز می‌رسد. سطح آب دریاچه در حدود ۲۶ تا ۲۸ متر (بر حسب سال‌های متفاوت) از سطح آب دریا‌های آزاد پایین‌تر است. شکل ۱-۱ موقعیت جغرافیایی این دریاچه در منطقه و توپوگرافی سرزمین‌های حاشیه را نشان می‌دهد. این دریا از طریق ولگا و همچنین کانال ولگا - دن که مجهز به حوضچه‌های تنظیم سطح آب و برقراری هم‌ترازی آب است، به طور غیرمستقیم با دریای بالتیک و دریای سیاه ارتباط دارد. ریخت‌شناسی بخش شمالی خزر شیب بسیار ملایم دارد. دو بخش میانی و جنوبی، با یک برجستگی زیرآبی به نام برجستگی سرت (Syrt) در حد فاصل دماغه باکو و خلیج قره باغ، با امتداد شمال باختر - جنوب خاور از یکدیگر جدا می‌شوند. این برجستگی، ادامه بلندی‌های قفقاز است و ژرفای آب روی آن از ۲۰۰ متر تجاوز نمی‌کند. این برجستگی، مانع جریان آب در سطح دریاچه نیست. بیش از دو سوم حجم آب دریای خزر در بخش جنوبی است. نزدیک به یک سوم از آب در بخش مرکزی و فقط حدود ۰/۱ درصد به بخش شمالی تعلق دارد (سازمان محیط زیست، ۱۳۸۹).



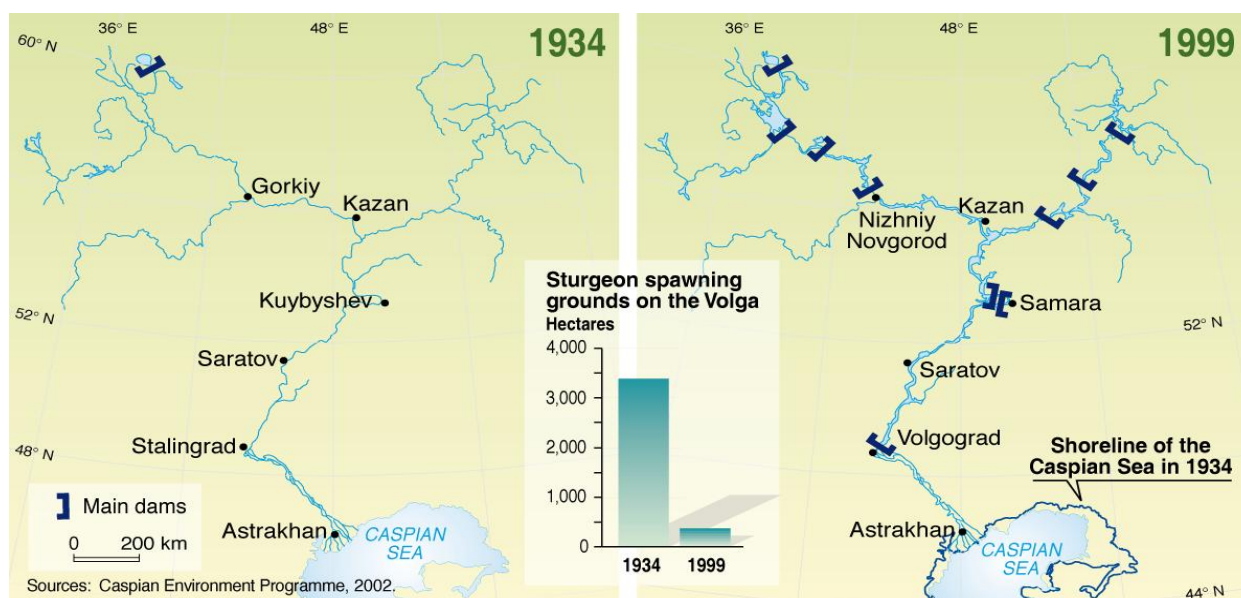
شکل ۱-۲- موقعیت جغرافیایی و توپوگرافی سرزمین های حاشیه دریاچه خزر

کاهش جهانی ذخایر نفت و گاز و در پی آن افزایش بهای مشتقات هیدروکربنی اهمیت این منطقه را که هنوز ظرفیت و رشد قابل توجهی در مورد اکتشافات نفت و گاز را داراست، افزایش داده است. علاوه بر آن این منطقه دارای فرصت های زیادی در شاخه های مختلف از جمله منابع زنده و مسیرهای حمل و نقل و همچنین اکوتوریسم است. با این تفصیل این افق قابل پیش بینی است که تعاملات و بهره برداری های خارج از ظرفیت سبب تخریب بر محیط زیست منطقه و در پی آن فشار بر جوامع ساکن در محدوده این اکوسیستم را خواهد داشت.

در دهه ۱۹۳۰ کشور شوروی سابق یکسری پروژه های عملیاتی بزرگ را در تمام پهنه اتحاد جماهیر شوروی جهت تسخیر و بهره برداری از طبیعت آغاز کرد که هدف آنها تسهیل در دسترسی به منابع طبیعی و ارتقای

بهره‌وری صنعتی و کشاورزی به هر قیمتی بود. به دنبال آن سدهای عظیم، کانالهای متعدد و سیستمهای آبیاری وسیع ساخته شدند. این زیر بناهای عظیم تأثیر چشمگیری بر اکوسیستمهای پیرامون خود داشتند و اغلب زیانهای بلند مدتی را به آنها تحمیل کردند.

سدهای متعدد و نیروگاههای تولید برق آبی، رودخانه‌های فرعی تأمین کننده رودخانه ولگا را قطعه قطعه کرده اند؛ این مسئله روند هیدرولوژیکی آنها را تغییر داده و موجب تغییرات در سطح آب دریا و شدت رسوب گذاری در دلتای ولگا و دهانه آن شده است. این روند دسترسی آبریزان به خصوص ماهیان خاویاری (استروژن) به محل‌های تخم ریزی را نیز مختل کرده است.



شکل ۲-۲- مقایسه خط ساحلی دریاچه خزر در سالهای ۱۹۳۴ و ۱۹۹۹ قبل و بعد از احداث سدهای موجود بر روی رودخانه ولگا (Caspian Environment Programme, 2002)

دریای خزر نیز از این تحولات در امان نبوده و فعالیتهای انجام شده در حیطه آن تعادل این اکوسیستم محدود و شکننده را به مخاطره انداخته است. دریای خزر تحت تأثیر آلاینده‌هایی که از فعالیتهای انسانی ناشی می‌شود از جمله آلاینده‌های ناشی از منابع کشاورزی، صنعتی و شهری که به طور مستقیم و یا غیر مستقیم به اکوسیستم‌های آبی راه می‌یابند، می‌باشد. از جمله آلاینده‌هایی که از نظر خطرات زیست محیطی از اهمیت ویژه‌ای برخوردارند می‌توان به فلزات سنگین اشاره کرد. منشاء طبیعی این عناصر، فرسایش و انحلال خاک و سازندهای زمین شناسی و ورود آنها از طریق رودخانه یا روان آبهای سطحی می‌باشند.

مهمترین منشأ انسانی این عناصر نیز انواع پسابهای شهری، صنعتی، کشاورزی و احتراق انواع سوختهای فسیلی است.

مهمترین عناصر سنگین که از دیدگاه خطرات زیست محیطی و غلظت آنها در محیطهای آبی دارای اهمیت است عبارتند از: As, Cd, Cr, Co, Cu, Ni, Mn, Pb, Fe, Hg, Zn, V (Montgomery, 2006). این عناصر یا بصورت محلول یا بصورت غیر محلول وارد محیطهای آبی می‌شوند، سپس از حالت محلول به غیر محلول و یا برعکس تغییر فاز می‌دهند. عناصر هنگام تغییر فاز ممکن است پیوندهای مختلف شیمیایی برقرار نموده و یا از پیوندهای مختلف آزاد گردند. تغییر حالت از محلول به غیر محلول و برعکس به عوامل متعددی به خصوص شرایط شیمیایی محیط بستگی دارد. در نهایت قسمت عمده‌ای از ورودی‌ها به محیطهای آبی پس از مدتی در رسوب جذب می‌گردند. بنابراین با مطالعه رسوبات در واقع شناسنامه محیط شناخته می‌شود.

کانال ۱۰۱ کیلومتری ولگا - دن که در سال ۱۹۲۵ افتتاح شد، دریای خزر را به دریاهای جهان متصل می‌کند (شکل ۲-۲). طی ۵۰ سال گذشته صدها هزار کشتی، نفت و مواد خام را از دریای خزر به سراسر اتحاد جماهیر شوروی سابق و بازارهای اتحادیه اروپا و ایالات متحده حمل کرده‌اند (سازمان محیط زیست، ۱۳۸۹).

آذربایجان، در غرب پائین دست این دریاچه و دهانه رود کورا با توسعه سیستم آبیاری گسترده با وسعتی بیش از ۱۰۰ کیلومتر مربع بدون حفاظت و رسیدگی برای سالهای متمادی منجر به نابودی زمینهای کشاورزی و آلودگی دریا از طریق سموم و آفت کش‌ها و فلزات سنگین در سراسر خط ساحلی شد؛ و به دلیل ساخت تسهیلات صنعتی عظیم در بالا دست کورا - ارس نیز این وضعیت وخیم‌تر گردید (سازمان محیط زیست، ۱۳۸۹).

به این وضعیت باید طرح‌ها و تصمیمات غیر واقعی و ناتمام را که هرگز تحقق نیافتند، از جمله پروژه انتقال آب از خزر یا رودهای اب ایرتیج به دریای آرال را نیز اضافه کرد. این در حالی است که ترکمنستان برای گسترش کانال کارا - کام (ترکمن باشی فعلی) در حدود ۳۰۰ کیلومتری بندر ترکمن باشی (کراسنووودسک

سابق) در حال برنامه ریزی است. این کانال در وضعیت بسیار نامناسبی نگهداری شده و برای راه اندازی آن کار و هزینه زیادی لازم است. این کانال رود آمو - دریا را با غرب ترکمنستان مرتبط می‌سازد (سازمان محیط زیست، ۱۳۸۹).

لکه‌های نفتی بزرگ بر سطح دریا و هزاران هکتار ساحل و خاک آلوده شده از طریق نشت نفت از چاههای متروکه تنها بخشی از آلودگی‌های موجود این دریاچه بزرگ می‌باشد. از طرف دیگر آلودگی‌های مربوط به صنایع گوناگون و کارخانه‌های حاشیه دریا و رودخانه‌های آن به ویژه صنایع شیمیایی و معدنی، و نیز کشاورزی‌های وسیع غیراصولی و زباله‌ها و فاضلابهای خانگی بیش از پیش این اکوسیستم محدود را تحت تأثیر قرار داده است.

رودخانه ولگا، اصلی ترین رودی است که به خزر می‌ریزد و آلودگی‌ها را از نقاطی با فاصله ۳۵۰۰ کیلومتری به این دریاچه منتقل می‌کند. حدود ۴۵٪ از صنایع و ۵۰٪ از کارخانه‌های تولیدات کشاورزی روسیه در منطقه وسیعی از آبریز این رودخانه قرار گرفته‌اند. فاضلاب تصفیه نشده از مناطق شهری مسکو و مراکز صنعتی مانند اکاترینبورگ و پرم به شاخه‌های فرعی رود ولگا می‌ریزد (سازمان محیط زیست، ۱۳۸۹). مواد شیمیایی، فلزات سنگین و نیز مواد زیادی که به صورت گل و لای پشت سد ته نشست نمی‌کنند و یا در مصب و دلتای ولگا رسوب نمی‌کنند، در نهایت به اکوسیستم خزر وارد می‌شوند. بیشترین فلزاتی که بشر توسط پساب کارخانه‌ها به انتشار آنها در طبیعت کمک می‌کند سرب، منگنز، کروم، مس و روی می‌باشد (Nriago 1990, Lind and Hem 1993). در دهانه رود کورا - ارس در شبه جزیره آبرون وضعیت مشابهی از نظر افزایش، انباشت و انتقال آلودگی در مسیر گرجستان و ارمنستان وجود دارد.

دو سوم از پسماندهای تولیدات صنعتی آذربایجان و بیش از یک سوم زباله ناشی از جمعیت این کشور بطور مستقیم و یا غیر مستقیم به این آلودگی‌ها اضافه می‌شود. تسهیلات موجود جهت تصفیه پسابی که در مناطق اصلی شهر باکو و سومگائیت وجود دارند، توان مواجهه و پاسخگوئی با رشد سریع جمعیت را دارا نمی‌باشند.

کیفیت هوای منطقه طی سالهای اخیر به دلیل کاهش چشمگیر آلاینده‌های صنعتی و بشر ساخت پس از



سقوط نظام اقتصادی شوروی سابق بهبود یافته ولی نشر آلاینده‌ها در اثر گسترش صنایع نفت و گاز و نیز ازدیاد روزافزون وسائل نقلیه در شهرها به تجمع گازهای گلخانه‌ای در اتمسفر منطقه کمک کرده و بر روند گرمایشی منطقه و سایر نقاط مؤثر است. این آلودگی‌ها شامل ترکیبات آلی فرار مانند گاز متان، دوده (soot)، CO<sub>2</sub>، SO<sub>2</sub>، NO<sub>x</sub>، گرد و غبار و مواد ناشی از واکنشهای شیمیایی می‌باشد. نوع و شدت آلودگی را می‌توان با استفاده از داده‌های ماهواره‌ای، هواشناسی و هیدرولوژی مناطق مختلف و تحلیل اطلاعات و داده‌ها به دست آورد. این اطلاعات نشانه‌هایی از تجمع آلودگی‌ها ارائه می‌دهند. به عنوان مثال داده‌ها حاکی از این است که باقیمانده آفت کش D.D.T در بافت ماهی‌ها و فوکها به این نتیجه منجر می‌شود که به رغم ممنوعیت استفاده از D.D.T، این ماده احتمالاً همچنان در منطقه مصرف می‌شود. این ممنوعیت و توافقنامه، توقف استفاده از مواد شیمیایی را که در بافتهای چربی جانداران (مانند D.D.T) جذب و تجمع می‌شوند و توان انتقال به نقاط دورتر را دارند، خواستار شده است. ایران، قزاقستان و روسیه کنوانسیون آلاینده‌های آلی پایدار را امضا کرده‌اند و آذربایجان نیز به آن ملحق شده است. استفاده از D.D.T حتی به صورت محدود معضلات جدیدی را گسترش می‌دهد.

با توجه به مطالب ارائه شده در خصوص کلیات دریای خزر می‌توان بیان داشت توسعه شاخصهایی جهت ارزیابی و سنجش وضعیت آلودگی رسوبات این پیکره آبی می‌تواند علاوه بر سهولت پایش مستمر وضعیت آلودگی دریای خزر، تصمیم‌گیری در خصوص چگونگی مواجهه با آلودگی و پیاده‌سازی برنامه‌های پیشگیری و کاهش آلودگی را توسط مسئولین امر تسهیل نماید.

## **فصل سوم**

### **عناصر سنگین و سمی در رسوبات**

### ۳-۱- فلزات

این گروه از عناصر که عموماً فلزات گوشه راست و پایین جدول تناوبی هستند همانطور که شامل عناصر سمی مانند سرب، کادمیوم و جیوه می‌باشند عناصر ضروری مانند آهن را نیز دربر می‌گیرند. فلزات غالباً توسط خصوصیات فیزیکی شان از غیر فلزات تمایز داده می‌شوند، که می‌توان، توانایی در رسانایی حرارتی و مقاومت الکتریکی که نسبت مستقیم با حرارت، چکش خواری، و رسانایی دارد را نام برد ( Housecroft and Muller 2007; sharp 2008). این خصوصیات، بویژه رسانایی وابسته به حرارت، حداقل به ما اجازه می‌دهد که تشخیص دهیم تا تفاوت یک فلز در مقابل غیر فلزات و شبه فلزات در چیست. همانطور که در بالا ذکر شد، تمام این خصوصیات فیزیکی پس از جذب توسط گیاهان بوسیله مکانیزم های شیمیایی، دچار تغییر می‌شود (shaw et al, 2004). به خوبی می‌دانیم که خصوصیات شیمیایی عناصر از روی جایگاهشان در جدول تناوبی قابل تعیین است ( شکل ۳-۱ ).

Alkali elements 1a		Alkali earth elements 2a										2 He					
1 H											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne	
3 Li	4 Be	Transition elements										13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
11 Na	12 Mg	IIIb	IVb	Vb	VIb	VIIb	VIIIb	IXb	Xb	Lead group Ib	IIb	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 Y	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
55 Cs	56 Ba	57 La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	113	114	115	116		
87 Fr	88 Ra	89 Ac	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Ds	111 Rg	112						
Lanthanide		57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu	
Actinide		89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr	

شکل ۳-۱: جدول تناوبی عناصر

در کل هر چه به سمت گوشه چپ و پایین جدول متمایل شویم، عناصر شیمیایی فلزی تر می‌شوند. به

عبارت دیگر خصوصیات فلزی از چپ به راست و از پایین به بالای جدول کاهش می یابد. شبه فلزات ( عناصر با خصوصیت مابین فلز و نافلز ) در مرز بین فلزات و غیرفلزات در جدول یافت می شوند. یک فلز با توجه به آخرین زیر لایه الکترونی در اتمش گروه بندی می شود. عناصر S به عناصر قلیایی ( گروه اصلی اول) و عناصر قلیایی خاکی ( گروه اصلی دوم ۹ تقسیم می شوند. تمامی عناصر S به جز H (اولین عنصر گروه اصلی اول ) فلز هستند. اولین عنصر گروه اصلی دوم رفتار ویژه ای دارد و اکسیدش خنثی می باشد. در بین سایر گروههای جدول تناوبی، عناصر گروه d(عناصر انتقالی ) تماما فلز هستند و بسیاری از آنها با لایه های والانس مختلف ترکیب تشکیل می دهند که عامل مهمی در سمیت آنهاست. بعضی از اکسیدهای فلزات انتقالی کمی خصوصیات خنثی دارند اما آنها نیز فلز محسوب می شوند. عناصر گروه f که به نام عناصر زمینی نیز معروفند، که به دو دسته لانتانیدها و اکتینیدها تقسیم می شوند. گروه بعدی، گروه P است که در سمت راست جدول هستند، بیانگر یک گروه ترکیبی از فلزات، شبه فلزات و غیر فلزات می باشند. از آنجا که هیچ نام مشترکی برای اعضا فلزهای شبه فلزی گروه P وجود ندارد، پیشنهاد می شود که این فلزات و شبه فلزات را گروه سرب نامید، چرا که سرب نماینده این گروه در تحقیقات سمیت زیست محیطی بیشتر مورد مطالعه قرار گرفته است.

### ۳-۱-۱- فلزات سنگین

در یک مطالعه مروری بنیادی که توسط دافوس در سال ۲۰۰۲ انجام شد، به ۱۳ کار متفاوت اشاره شد که از کمترین حد چگالی فلزات "سنگین" در محدوده ۳/۵ تا ۷ گرم بر سانتی متر مکعب استفاده کرده بودند. نویسندگان بیان می کند که حدود بسته به نظر نویسندگان تفاوت می کنند و بنابراین نتیجه گیری غیر ممکن است. علاوه بر این به این نتیجه رسیدند که از هر ایده ای جهت تعریف فلزات سنگین بر اساس چگالی باید جلوگیری کرد، چرا که نه تنها نتیجه ای نمی دهد بلکه سبب ایجاد سردرگمی می شود. با این وجود در کنار این مسئله، اگرچه در بسیاری از مطالعات اشاره شده است کمترین حد چگالی فلزات سنگین را می توان ۵-

۴/۵ در نظر گرفت. اما گیاهان توانایی تشخیص چگالی فلز را ندارند. بنابراین "فلزات سنگین" یک عبارت مبهم در علم باقی مانده است.

هر یون مثبتی توانایی جذب الکترونها را دارد، بنابراین به عنوان اسید لوئیس تعریف می شود. در مقابل خواص فیزیکی فلزات در حالت عنصری، خواص شیمیایی یون فلزات توانایی تشکیل ترکیبات را ایجاد می کند (Pierson, 1968). هم در موجودات زنده و هم در آزمایشگاه، گیرنده های فلزی بسته به پایداری ترکیبات تشکیل شده و در رابطه با شرکای واکنشی مناسب، به گروههای سخت، نرم و یا مابین آنها قابل طبقه بندی هستند. بنابراین تمام فلزات را می توان به ۳ گروه نرم، سخت و مابینی تقسیم نمود. نایبر و ریچاردسون در سال ۱۹۸۰ بر اساس شاخصهای یونی، فلزات را همچون شبه فلزات به ۳ گروه تقسیم نمودند: A, B و حد مرزی (جدول ۱-۲). این طبقه بندی می کند که از گیرنده های سخت یا یونهای گروه کلاس A، انتظار می رود که با لیگاندهای حامل اکسیژن واکنش دهند، در حالیکه بسیاری از یونهای گروه کلاس B غالباً بسیار سمی ترند. گروه اخیر بصورت پروتئینها SH یا ایمیدازو موجود است. این نشان می دهد که داشتن اطلاعات راجع به مقاومت اسیدی لوئیس در جهت توضیح واکنشهای مابین یونهای فلزی متفاوت و شرکای واکنشی خاص درون سلولهای سمی شده بسیار مهم است.

جدول ۱-۳: طبقه بندی عناصر در دو گروه A و B

Class A elements	Borderline elements	Class B elements
Li <sup>+</sup> , Na <sup>+</sup> , K <sup>+</sup> , Cs <sup>+</sup> , Be <sup>2+</sup> , Mg <sup>2+</sup> , Ca <sup>2+</sup> , Sr <sup>2+</sup> , Ba <sup>2+</sup> , Al <sup>3+</sup> , Ga <sup>3+</sup> , Sc <sup>3+</sup> , Y <sup>3+</sup>	Ga <sup>3+</sup> , In <sup>3+</sup> , Sn <sup>4+</sup> , Pb <sup>2+</sup> , As <sup>3+</sup> , Sb <sup>3+</sup> , Ti <sup>2+</sup> , V <sup>2+</sup> , Mn <sup>2+</sup> , Fe <sup>2+</sup> , Fe <sup>3+</sup> , Co <sup>2+</sup> , Ni <sup>2+</sup> , Cu <sup>2+</sup> , Zn <sup>2+</sup> , Cd <sup>2+</sup>	Tl <sup>+</sup> , Tl <sup>3+</sup> , Pb <sup>4+</sup> , Bi <sup>3+</sup> , Pd <sup>2+</sup> , Pt <sup>2+</sup> , Cu <sup>+</sup> , Ag <sup>+</sup> , Au <sup>+</sup> , Hg <sup>2+</sup>

تا کنون تعاریف متعددی برای فلزات سنگین ارائه شده است، از آن جمله:

فلزات سنگین عناصری هستند که وزن مخصوص آنها بیش از ۶ گرم بر سانتیمتر مکعب باشد و یا فلزات سنگین فلزاتی هستند که وزن اتمی آنها بیشتر از وزن اتمی سدیم ۲۲/۹ باشد. فلزات سنگین عناصری هستند که وزن مخصوص آنها بیشتر از وزن مخصوص آهن

باشد.

مقید شدن به این تعاریف محدودیت‌هایی را به دنبال دارد. برای مثال آرسنیک<sup>۱</sup> یک غیر فلز است ولی معمولاً آن را بواسطه ایجاد مسمومیت و خطرات زیست محیطی که ایجاد می‌کند جزء فلزات سنگین در نظر می‌گیرند و یا اینکه وزن مخصوص کادمیم<sup>۲</sup> کمتر از وزن مخصوص آهن است. به همین خاطر در بسیاری از مراجع تعریف مشخصی از فلزات سنگین ارائه نمی‌شود. آنچه اهمیت دارد آنست که فلزات سنگین معمولاً سمی و یا حتی سرطان‌زا هستند و در بسیاری از پسابها و پسماندها کم و بیش یافت می‌شوند. بنابراین در این تحقیق عبارت عمومی فلزات یا عناصر سنگین به کلیه عناصر فلزی یا شبه فلزی سمی اعم از سنگین یا غیر آن اطلاق شده است.

### ۳-۱-۲- خواص و اثرات فلزات سنگین

بر خلاف بسیاری از آلاینده‌های آلی فلزات سنگین به‌طور طبیعی در اشکال مختلف سنگها، مواد معدنی و خاکها وجود دارند. بنابراین اغلب یک مقدار معمول برای غلظت این فلزات به عنوان غلظت زمینه در خاک، رسوبات، آبها و بدن موجودات زنده وجود دارد.

برخی از فلزات سنگین در مقادیر بسیار کم جهت رشد و سلامتی اغلب موجودات زنده ضروری هستند اما میزان اضافی آنها باعث بروز مسمومیتهای شدید می‌گردد. به این دسته از عناصر، عناصر کمیاب ضروری گفته می‌شود. عناصری که نقش کمبود آنها در ایجاد نارسایی و بیماری به اثبات رسیده‌است عبارتند از مس، منگنز، آهن و روی برای گیاهان و حیوانات کبالت، کروم و سلنیم فقط برای حیوانات و بور و مولیبدن فقط برای گیاهان. اغلب این عناصر از اجزای اصلی آنزیمها و پروتئینهای مؤثر در فعالیتهای متابولیکی هستند. بنابراین کاهش مقدار آنها باعث کاهش مقادیر آنزیمها و پاره‌ای از پروتئینها و در نتیجه عدم فعالیت متابولیکی کافی و سرانجام باعث بروز بیماری خواهد گردید (سعیدی، ۱۳۷۵).

<sup>۱</sup>. Arsenic

<sup>۲</sup>. Cadmium

جدول ۲-۳: مقادیر سمی و کشنده فلزات سنگین در رژیم غذایی انسان

مقادیر در رژیم غذایی (mg/day)		دوز کشنده (mg/Kg body weight)	عناصر
کشنده	سمی		
۱/۳k - ۶/۲k*	۶۰	۵ - ۶۰	نقره
۵۰ - ۳۴۰	۵ - ۵۰	۶	آرسنیک
۱/۵k - ۹k	۳ - ۳۳۰	۱/۳	کادمیم
-	۵۰۰	۵۰	کبالت
۳k - ۸k	۲۰۰	۹۰	کروم
۱۵۰ - ۳۰۰	۰/۴	۱/۵	جیوه
-	-	۱۲۰	مولیبدن
-	-	۱۱۰ - ۲۲۰	نیکل
۱۰k	۱	۷۰	سرب
-	-	۲۳	پلاتین
-	۲۰۰۰	۳۵	قلع
-	۱۸	-	وانادیم
۱۷۵ - ۲۵۰	-	-	مس
۶k	۱۵۰ - ۶۰۰	-	روی

\*  $k = \times 10^3$

فلزات سنگین سبب بروز مسمومیت‌های مزمن می‌شوند. از جمله فلزات سنگینی که انسان با آنها سر و کار داشته و مسمومیت آنها از سایر فلزات بیشتر می‌باشد جیوه، کادمیم، سرب، روی، مس، کروم، نیکل و در درجه دوم آهن، منگنز، قلع، وانادیم، کبالت و مولیبدن را می‌توان نام برد. در جدول ۲-۲ مقادیر سمی و کشنده در رژیم غذایی و نیز دز کشنده برخی فلزات سنگین نشان داده شده است. اثرات واقعی این فلزات سنگین بر انسان به رژیم غذایی، مقاومت بدن، کم یا زیاد شدن غلظت آنها در بدن و عوامل گوناگون دیگری بستگی دارد. تعدادی از بیماریهایی که فلزات سنگین در بروز آنها نقش اساسی دارند و نیز غلظت مجاز این آلاینده‌ها در آب آشامیدنی جدول ۳-۳ معرفی شده است.



جدول ۳-۳: بیماریهای ایجاد شده توسط فلزات سنگین و غلظت آنها در آب آشامیدنی

غلظت مجاز در آب (mg/L)	اثرات	فلزات سنگین
۰/۰۱	درماتیت؛ سرطان پوست؛ رنگی شدن ناخن؛ نوروپاتی محیطی؛ تهوع؛ اسهال؛ بی اشتهایی	آرسنیک
۰/۰۰۳	نقصان عملکرد کلیوی؛ تجمع در بافتها؛ استخوان درد	کادمیم
۰/۰۵	آسیب کبدی و کلیوی؛ خونریزی داخلی و اختلال تنفسی؛ بیماری های پوستی و سرطان ریه	کروم ۶+
۰/۰۱	کم خونی؛ اختلال در سیستم اعصاب؛ درد ناحیه شکم؛ اختلال در سنتز گلبولهای قرمز؛ آسیب کلیوی و اختلال در سیستم تولید مثل؛ اختلال در متابولیسم ویتامین D؛ تجمع در بافتها؛ افزایش فشار خون	سرب
۰/۰۰۱	تاثیر مخرب بر کلیه و سیستم اعصاب مرکزی	جیوه
۰/۰۲	کاهش وزن بدن؛ تغییرات خونی و آنزیمی؛ تغییر در میزان آهن بدن؛ سرطان ریه؛ حساسیت پوستی	نیکل
۰/۰۱	بیماریهای پوستی؛ ریزش مو؛ ناخنهای غیر طبیعی؛ سرطان زایی و اختلالات روانی	سلنیم
۰/۰۵	آرژلیا(تغییر رنگ آبی متمایل به خاکستری پوست و اندامها)	نقره
۳/۰	ضعف عضلانی و درد؛ تحریک پذیری؛ تهوع	روی
۲/۰	آسیب معده ای-روده ای؛ آسیب کبدی و کلیوی؛ کم خونی	مس

## ۳-۲- منابع انتشار فلزات سنگین به محیط زیست

منابع انتشار فلزات سنگین، در محیط زیست به دو دسته کلی تقسیم می‌گردد که عبارتند از منابع طبیعی و منابع ناشی از فعالیت‌های انسانی.

### □ منابع طبیعی

از عمده‌ترین منابع طبیعی انتشار فلزات سنگین در محیط زیست، منابع ژئوشیمیایی می‌باشند. در اصطلاحات زمین شناسی فلزات سنگین جزء دسته‌ای از عناصر، تحت عنوان عناصر کمیاب طبقه‌بندی می‌شوند که روی هم‌رفته کمتر از یک درصد پوسته زمین را تشکیل می‌دهند و بقیه عناصر موجود در سطح کره زمین تشکیل دهنده ۹۹٪ پوسته زمین هستند (سعیدی، ۱۳۷۵). عناصر کمیاب عمدتاً در سنگهای آذرین حاصل از کریستالیزه شدن گدازه‌های آتشفشانی یافت می‌شوند. این عناصر در سنگهای رسوبی، بصورت اجزاء جذب شده در مواد معدنی حاصل از هوازدگی کانیهای با منشاء سنگهای آذرین یافت می‌شوند. علاوه بر موارد مذکور، فوارانهای آتشفشانی که سبب ورود مقادیر زیادی خاکسترهای آتشفشانی به جو زمین می‌شوند نیز از دیگر منابعی هستند که فلزات سنگین را به‌طور طبیعی و بصورت مستقیم وارد محیط زیست می‌نماید.

### □ منابع ناشی از فعالیت‌های انسانی

اگرچه فلزات در اغلب مواد طبیعی وجود دارند اما موارد زیر در زمره مهم‌ترین منابع انتشار این آلاینده‌ها در محیط زیست می‌باشند.

### □ معدنکاری فلزات

فلزاتی که در صنایع مختلف و یا در اشکال متنوع در زندگی روزمره مورد استفاده قرار می‌گیرند تنها از دو

منبع بدست می‌آیند؛ یکی استخراج از معادن و دیگری بازیابی قراضه فلزات مصرف شده. برای استخراج فلزی خاص از سنگ معدن آن همواره مقادیری از فلزات دیگر که به‌طور طبیعی، در سنگ معدن وجود دارند بصورت ناخواسته وارد محیط زیست می‌شوند.

جدول ۳-۴: کانیهای فلزات غیر آهنی و فلزات سنگین موجود در آنها (سعیدی، ۱۳۷۵)

فلز	سنگ معدن	فلزات موجود در سنگ معدن
Ag	Ag <sub>2</sub> S, PbS	Au, Cu, Sb, Zn, Pb, Se, Te
As	FeAsS, AsS Cu ores	As, Au, Ag, Sb, Hg, U, Bi Cu, Sn, Mo
Au	Native Au, AuTe <sub>2</sub> , (Au,Ag)Te <sub>2</sub>	Te, Ag, As, Sb, Hg, Se
Cd	ZnS	Zn, Pb, Cu
Cr	FeCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Ni, Co
Cu	CuFeS <sub>2</sub> , Cu <sub>5</sub> FeS <sub>4</sub> , Cu <sub>2</sub> S, Cu <sub>3</sub> AsS <sub>4</sub>	Zn, Cd, Pb, As, Se, Sb, Ni, Pt, Mo, Au, Te
Hg	HgS, Native Hg, Zn ores	Sb, Se, Te, Ag, Zn, Pb
Mn	MnO <sub>2</sub>	Various (eg Fe, Co, Ni, Zn, Pb)
Ni	(Ni,Fe) <sub>9</sub> S <sub>8</sub> , NiAs, (Co,Ni) <sub>3</sub> S <sub>4</sub>	Co, Cr, Pt, Se, Te
Pb	PbS	Ag, Zn, Cu, Cd, Sb, Tl, Se, Te
Sn	SnO <sub>3</sub> , Cu <sub>2</sub> (Fe,Zn)SnS <sub>4</sub>	Nb, Ta, W, Rb
U	U <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	V, As, Mo, Se, Pb, Cu, Co, Ag
V	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , VS <sub>4</sub>	U
Zn	ZnS	Cd, Cu, Pb, As, Se, Sb, Ag, Au, In

جدول ۳-۴ نشان دهنده کانیهای معمول جهت استخراج فلزات و فلزات سنگین دیگری که در این کانیها وجود دارد و ممکن است به محیط زیست تخلیه گردند، می‌باشد (سعیدی، ۱۳۷۵).  
مواد مورد استفاده در فعالیتهای کشاورزی یکی از مهمترین منابع غیر متمرکز آلاینده‌های فلزی می‌باشد.

از جمله منابع اصلی که در این زمینه مطرح است عبارتند از: ناخالصیهای موجود در کودهای شیمیایی نظیر

Pb , Cr , Cd و فلزات سنگین موجود در سموم دفع آفات همانند Mn , As , Cu .

- مواد حفاظت کننده چوب در برابر حشرات و پوسیدگی نظیر Cu و As .

- کمپوست و کودهای کشاورزی کمپوستی که حاوی As , Zn , Pb , Ni , Cu , Cd می باشند .

- پسماند واحدهای پرورش مرغ و خوک که دارای فلزات سنگین As و Cu می باشند .

## □ احتراق سوخته‌های فسیلی

طیف گسترده‌ای از فلزات سنگین در سوخته‌های فسیلی یافت می‌شوند. این آلاینده‌ها در حین عمل احتراق

ممکن است بصورت ذرات ریز و آئروسول<sup>۱</sup> درآمده و به همراه دود، در محیط منتشر شوند و یا در خاکستر

برجای مانده انباشته شده که با دفع نهایی این خاکستر در محیط، فلزات سنگین موجود در آن باعث آلودگی

منابع آب یا خاک خواهند شد ( جمشیدی، ۱۳۸۶). برخی از آلاینده‌های ناشی از احتراق سوخته‌های فسیلی

عبارتند از: Ni , V , Mn , Cu , Se , Sb , As , Zn , Cd , Pb .

احتراق بنزین سرب دار باعث انتشار مقادیر زیادی از ذرات سرب در جو می شود. این ذرات دارای قطری در

حدود ۰/۱ - ۰/۱ میکرو متر می باشند اما ممکن است با جمع شدن و به هم چسبیدن این ذرات، قطر آنها

به ۱ - ۰/۳ میکرو متر هم برسد. احتراق ذغال سنگ نیز طیف گسترده‌ای از فلزات سنگین را وارد محیط

زیست می نماید. خاکستر زغال سنگ ممکن است حاوی غلظتهای بالایی از ترکیبات محلول در آب مانند

اکسیدهای As , B و Se باشد. همچنین خاکستر زغال سنگ یکی از منابع مهم انتشار یون Cr می باشد. با

وجود اورانیوم در برخی زغال سنگها استفاده از این حامل های انرژی، احتمال انتشار آلودگی های رادیواکتیو

را نیز در پی خواهد داشت. نفت خام بسیاری از حوزه های نفتی از جمله نفت خام ایران، دارای مقادیر نسبتا

زیادی وانادیم می باشد. که پس از طی مراحل مختلف در پالایشگاه، با غلظتهای بالا در نفت کوره باقی می

ماند. این آلاینده در طول عمل احتراق بصورت ذرات آئروسول وارد جو شده و یا در خاکستر حاصل از

<sup>1</sup> . Aerosol

سوختن انباشته می گردد. به همین دلیل پسابهای واحدهای صنعتی که با این سوختها کار می کنند و نیز پسماندهای جامد آنها از جمله آلاینده های محیط آب و خاک به شمار می آیند .

## □ صنایع متالورژیکی

بسیاری از فلزات سنگین در آلیاژهای تخصصی و فولاد های مخصوص کاربرد دارند. عمده ترین این فلزات عبارتند از : Pb , Mn , V , As , Hg , Ag , Ti , Ba , Cr , Sn , Zn , Cu , Cd , Ni , Fe Mo , W . به این علت فرآیند تولید و مصرف این آلیاژها و نیز بازیابی آنها از قراضه های فلزی ممکن است سبب بروز طیف وسیعی از آلودگی های زیست محیطی بوسیله این فلزات گردد. تولید فولاد معمولا به عنوان منبع نقطه ای انتشار ذرات آئروسول فلزات سنگین به جو در نظر گرفته می شود. تولید فلزات غیر آهنی عموما باعث آلودگی نه تنها از جنس فلزات تولید شونده می گردد بلکه گروهی دیگر از فلزات سنگین را نیز وارد طبیعت می کند. به عنوان مثال صنایع ذوب مس باعث آلودگی شدید و انتشار مقادیر قابل توجهی As در محیط می گردند. در حدود ۱۶/۸ - ۱/۵ کیلوگرم آرسنیک به ازای هر تن مس تولیدی در ایالت واشنگتن در محیط زیست منتشر شده است .

## □ صنایع الکترونیک

بسیاری از عناصر کمیاب از جمله برخی از فلزات سنگین در تولید نیمه هادیها و دیگر المانهای الکترونیکی کاربرد فراوانی دارند. از مهمترین عناصر پر مصرف در این صنعت می توان فلزات زیر را نام برد : Pb , Au , Y , As , Sb , Ag , In , Fe , Sn , Zn , Cu , Ir , Co , Mo , W Cr , Ge , Sr  
آلودگی زیست محیطی ناشی از تولید و دفع پسماندهای مصرف این فلزات بسیار حائز اهمیت است.

## □ فلزات سنگین موجود در پسماندها

لجن فاضلاب که یکی از زائدات دفعی در فرآیند تصفیه انواع فاضلابها می باشد حاوی بسیاری از فلزات از جمله Zn , Cu , Pb , Cd , Cr , As , Mo است. که در طی فرایند تصفیه در آن تجمع یافته اند. این فلزات

سنگین به جهت آنکه توانایی جداشدن از فاز جامد و حل شدن در آب را دارند ممکن است از مناطق دفع پسماندها در محیط منتشر گردند و باعث آلودگی خاک و منابع آب گردند. در حال حاضر توجه و نگرانی زیادی از این بابت در مورد کادمیم می باشد. این نگرانی از آن جهت است که کادمیم به راحتی می تواند توسط گیاهان، بویژه سبزیجات برگ دار، جذب شده و تجمع یابد و از این راه وارد زنجیره‌ی غذایی انسان شود.

### ۳-۳- رفتار فلزات سنگین در محیط زیست

فلزات سنگین ناشی از منابع مختلف در نهایت وارد یکی از سه محیط هوا، آب یا خاک می گردند. همچنین ممکن است از هر کدام از این سه محیط به دیگری منتقل شوند.

#### □ ذرات آئروسول اتمسفری

زمان ماند این ذرات معلق در هوا متغیر است. این زمان به عواملی نظیر اندازه ذرات، سرعت باد، رطوبت نسبی و بارش بستگی دارد. ذرات آئروسول از نظر اندازه قطر در طیف ۵ نانومتر تا ۲۰ میکرومتر قرار می گیرند. اما اغلب در طیف ۱۰ - ۰/۱ میکرومتر هستند. ذرات با قطر بزرگتر از ۱۰ میکرومتر تحت تاثیر نیروی جاذبه تمایل به ته نشینی نشان می دهند اما ذرات با قطر کمتر از این مقدار، در جو بین ده تا سی روز باقی خواهند ماند. این ذرات اغلب به خاطر شسته شدن، تجمع و فشرده شدن و در مورد ذرات خیلی ریز ( کمتر از ۰/۳ میکرومتر ) تحت تاثیر نفوذ ته نشین می شوند. در برخی شرایط جوی مثلا در رطوبت زیاد، ذرات ریز ممکن است تجمع یافته و تشکیل ذرات بزرگتری را بدهند که با سرعت بیشتری ته نشین می گردند.

#### □ محیط های آبی و دریایی

ذرات فلزی ممکن است بصورت مستقیم از جو وارد آنها شوند یا از طریق شسته شدن خاکهای حاوی این ذرات وارد محیطهای آبی گردند. همچنین یونهای فلزات سنگین ممکن است از راه تخلیه فاضلابهای حاوی

این یونها وارد محیطهای آبی شده و در این محیطها نیز فلزات با اجزا موجود در آب و یا رسوبات واکنش دهند. حلالیت فلزات در محیطهای آبی بستگی به غلظت آنیونها، pH، شرایط اکسید و احیای آب و حضور رسوبات جاذب دارد. بسیاری از یونهای فلزات بوسیله اکسیدهای پوشیده شدهی آهن، منگنز و آلومینیوم، در رسوبات و آب جذب شده و هم رسوب می گردند. به عنوان مثال اکسیدهای منگنز باعث هم رسوبی آهن، کبالت، نیکل، روی و سرب می شوند. کربنات کلسیم نیز برخی از فلزات سنگین نظیر وانادیم، منگنز، آهن، کبالت و کادمیم را جذب می کند یونهای فلزی در حالت محلول ممکن است بوسیله موجودات آبی جذب شده و غلظت آنها در بدن این موجودات بالا برود در صورتیکه این غلظت به حد بحرانی برسد می تواند باعث از بین رفتن این موجودات گردد.

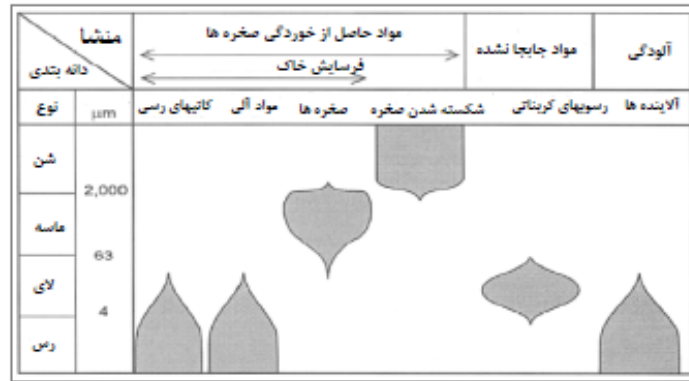
## **فصل چهارم**

### **رسوبات و کیفیت آنها**



رسوبات یکی از محیط‌های بسیار مهم در جذب و حمل آلاینده‌ها آنها می‌باشند. علاوه بر آب، رسوبات نیز مسئول جابجایی آلاینده‌ها و مواد مغذی در محیط‌های آبی می‌باشند. از اینرو رسوبات به عنوان محیطی که آلاینده‌های شیمیایی وارد شده را درون خود نگه‌داری می‌کنند دارای اهمیت بسیاری می‌باشند. رسوبات منبع بالقوه‌ی آلاینده‌های سمی برای ارگانیزم‌های آبی و همچنین عاملی برای تغییر در کیفیت آب می‌باشند. رسوبات نقش یک منبع آلودگی غیر متمرکز را برای پیکره‌های آبی ایفا می‌کنند و می‌توانند پس از جذب آلاینده‌ها آنها را مجدداً به این محیط‌ها تخلیه‌کنند (Marcus, 1991). بنابراین اطمینان از کیفیت رسوب یک بحث حیاتی و مهم برای حفظ سلامتی اکوسیستم آبی می‌باشد و اطمینان از این موضوع سلامتی انسان و محیط را تضمین می‌کند.

رسوبات و ذرات خاک ابتدا از هوازدگی کوه‌ها و صخره‌ها بوجود آمده و سپس در روند تشکیل خاک تغییر می‌یابند. با توجه به انتقال ذرات خاک و رسوب از محل پیدایش تا محل نشست، میتوان این ذرات را از نظر اندازه و نوع ماده معدنی موجود در بافت آنها، طبقه‌بندی کرد. در محیط‌های آبی رسوبات قبل از رسیدن به حالت نهایی نشست ممکن است به حالت معلق برگشت پیدا کنند که این سبب انتقال آنها به نقاط دورتر می‌شود. وجود مواد آلی جابجا نشده در ترکیبات رسوب و ذرات معدنی (کلسیت، هیدروکسید آهن) موجود در محیط سبب پیدایش این تغییر حالت می‌شود. این تغییرات همچنین می‌توانند بر اثر تغییرات شیمیایی در طول زمان نشست رخ بدهند. مواد معدنی بر حسب نوعشان تمایل دارند که در دامنه‌ای از اندازه‌های مختلف ذرات رسوب تشکیل پیوند دهند، به همین دلیل ترکیب و آلودگی رسوب به اندازه‌ی ذرات و خصوصیات معدنی ماده‌ی پیوند دهنده ارتباط دارد. توماس و میبیک در سال ۱۹۹۶ یک رابطه بین منشا تشکیل ذرات و توزیع آنها در اندازه‌های مختلف را پیشنهاد کردند که در شکل ۴-۱ نشان داده شده است.



شکل ۴-۱: منشأ تشکیل ذرات و چگونگی توزیع آنها در اندازه های مختلف

## ۴-۲- ویژگیهای رسوبات

دو منبع طبیعی برای رسوبات وجود دارد :

♦ محصولات بر جای مانده از سنگهای اقلیمی و هوازدگی خاکها

♦ مواد غیر قابل انتقال که درون آب تشکیل می شوند

هوازدگی سنگها و خاکها بر اثر عوامل مختلف هوازدگی رخ می دهد ( آبهای روان، باد، باران، تغییرات دما و... ). بدون در نظر گرفتن اثرات ناشی از فعالیتهای انسانی، هوازدگی طبیعی اغلب اوقات درون کوهها و مناطق فعال آتشفشانی رخ می دهد. هوازدگی طبیعی می تواند با سرد و گرم شدن آب و هوا در فصول مختلف در مناطق حاره ای نیز افزایش پیدا کند. از طرف دیگر مواد غیر قابل انتقال معمولا ناشی از باقیمانده های آلی گیاهان دریایی بوجود می آیند. بدون در نظر گرفتن فعالیتهای انسانی غلظت مواد غیر قابل انتقال در آب کم می باشد. اما علاوه بر منابع طبیعی، فعالیتهای انسانی نیز می تواند باعث ورود برخی از عناصر در رسوب شوند که با گذشت زمان ترکیبات رسوب را دچار تغییر می کنند. معمولا مواد شیمیایی ناشی از فعالیت انسان در آلودگی رسوبات نقش بسزایی را ایفا می کنند. آلاینده های بوجود آمده از فعالیتهای انسانی در پیکره های آبی جذب ذرات ریز شده سپس از طریق این ذرات به نقاط دورتر حمل می شوند. در جدول ۴-۱

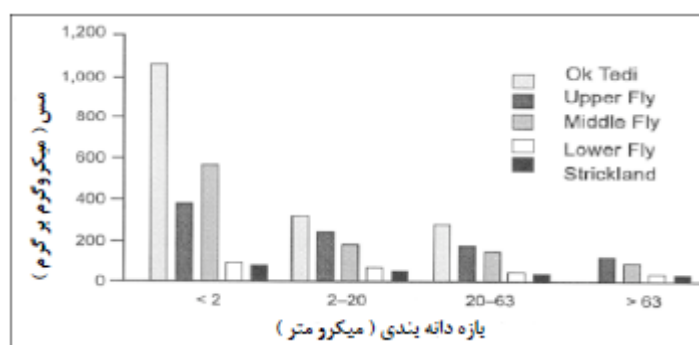
طبقه بندی مختلف برای آلاینده های رسوب مشاهده می شود.

جدول ۴-۱: انواع مختلف آلاینده ها و رفتار آنها در رسوب

نوع آلاینده	منبع / مکانیزم	آلاینده
آلی ذره ای	مواد محلول آلی یا از طریق مواد معدنی محلول، یا مواد آلی ذره ای ریز، یا مواد غیر قابل جابجا شدن خارجی و یا مواد غیر قابل جابجا شدن داخلی مانند سلولهای جلبک جذب می شوند.	مواد آلی ریز با منشا گیاهی یا حیوانی
مواد مغذی	مواد مغذی بین آب و رسوب مبادله می شوند. مواد مغذی می تواند در رسوب باقی بماند و یا تحت شرایط خاصی دوباره وارد فاز مایع شود.	مواد مغذی جذب شده برای رشد گیاهان لازم می باشد، که مهمترین آنها فسفر و نیتروژن است
آلاینده های غیر آلی سمی	بوسیله روندهای مختلفی کنترل می شود: جذب، واجذب، شرایط کاهش و بازیافت	فلزات سنگین و آرسنیک جذب شده
آلاینده های آلی سمی	توسط مشخصه یابگریز، آبدوست و حلالیت چربیها کنترل می شود	ترکیبات ارگانوکربن و هیدروکربنهای جذب شده

### اندازه دانه های رسوب

دانه بندی ذرات رسوب بر روی ظرفیت جذب آنها تاثیر چشمگیری دارد. سطح ویژه ذرات می باشد که مشخص می کند چقدر آلاینده جذب رسوب شود و یا به بیان دیگر ظرفیت جذب ذرات تابعی از سطح ویژه آنها می باشد. مقدار جذب نسبت عکس دارد با اندازه ذره و این نسبت را تا کاهش ۳ مرتبه ای توانی در بین رس (  $10 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  ) و ماسه (  $0.1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  ) می توان مشاهده کرد. غلظت آلاینده ها به طور معمول در ذرات ریزتر بالاتر می باشد. بررسی غلظت مس در اندازه های مختلف ذرات که توسط سالومون و همکارانش در سال ۱۹۸۸ انجام شد در شکل زیر آمده است و همانطور که مشاهده می شود غلظت فلز مس برای تمام نمونه ها با اندازه کمتر از ۲ میکرون به طور قابل ملاحظه ای بالاتر است.



شکل ۴-۲: توزیع فلز مس در اندازه های مختلف ذرات، رودخانه فلائی، گینه نو

### تشکیل پیوند بین آلاینده ها و مواد ذره ای

محل پیدایش ذرات و شرایط زیست محیطی بر روی پیوند بین آلاینده ها و مواد ذره ای تاثیر گذار می باشد. آلاینده ها می توانند از طریق مکانیزم جذب، پیوند اتصال و پوشاندن سطح ذرات مواد ذره ای در درون شبکه مواد معدنی و یا مواد معدنی غیر قابل جایگزین پیوند ایجاد کنند. مکانیزم جذب از فعالترین نوع این پیوند ها می باشد. در محیط های آلوده، آلاینده ها به طور الکترواستاتیکی با مواد معدنی پیوند برقرار می کنند. این آلاینده ها همچنین تمایل زیادی به برقراری پیوند با مواد آلی، کربناتها و سولفیدها را دارا می باشند. مواد آلی ذره ای که به طور عمده شامل مواد آلی برجای مانده در طبیعت و مواد هومیکی می باشند از سطح ویژه ی بالایی برخوردار هستند و نتیجتاً "ظرفیت جذب بالایی را دارا می باشند. بنابراین، میزان غلظت آلاینده ها در ذرات با میزان مواد آلی ذره ای و یا مقدار کربن موجود در سطح مواد معدنی متناسب می باشد.

امکان تغییر فازهای مختلف پیوندی در رسوب با توجه به شرایط زیست محیطی وجود دارد، از این رو برخی از پیوندها تحت اثر تجزیه مواد آلی در شرایط اکسیداسیون از یکدیگر جدا گشته و سبب آزاد شدن آلاینده ها در محیط می شود. حلالیت فلزات در درجه اول بستگی به حالت اکسیداسیون آنها دارد به عنوان مثال

کاهش تشکیل پیوندهای آهن و منگنز در نبود میزان کافی اکسیژن نشان دهنده اینست که آلاینده ها در این شرایط در محیط آزاد می شوند.

یکی دیگر از عوامل مهم در تشکیل پیوند آلاینده ها مقدار اسیدیته محلول می باشد، فلزاتی مانند Al, Fe و Mn در pH کمتر از ۵ از مواد معدنی جدا گشته و در محلول آزاد می گردند. با این وجود بعضی از فلزات ممکن است در pH کم و شرایط کاهش غیر قابل محلول باشند، سرب یک نمونه از این فلزات می باشد که در شرایط اسیدی بصورت سولفید نامحلول وجود دارد. شرایط اسیدی در دستگاه گوارش موجودات زنده سبب خوب حل شدن بسیاری از آلاینده ها در سیستم گوارش موجودات می شود و نتیجتاً آلاینده ها به راحتی در دسترس ارگانیزم های بدن قرار می گیرند و محیط لازم برای تجمع آلاینده ها در بدن موجودات زنده فراهم می شود.

علاوه بر موارد بالا میزان شوری نیز در جذب آلاینده ها بر روی مواد ذره ای تاثیر گذار می باشد. کاتیون ها بطور عمده در مناطق شور ( خورها ) وجود دارند، و به خاطر برقراری پیوندهای قوی با آلاینده ها، سبب آزاد شدن آلاینده از رسوبات معلق شده و میزان غلظت آنها را در محلول افزایش می دهد.

بازیافت داخلی آلاینده ها در محیط آبی یکی دیگر از عوامل تاثیر گذار در کیفیت رسوب می باشد با این وجود این بازیافت داخلی در بر گیرنده یک روش پیچیده و نیازمند شرایط خاص می باشد. دو عنصر متداول که در زمینه بازیافت داخلی مورد مطالعه قرار گرفته اند، جیوه و فسفر می باشد. با توجه به میزان pH، باکتریها می توانند سبب تغییر حالت جیوه از فاز پیوندی به فاز محلول شوند. فسفرها نیز معمولاً در رسوب با اکسیدهای آهن پیوند برقرار می کنند و بازیافت داخلی فسفر می تواند روند تغذیه گرایی درون آب را به خاطر آزاد سازی فسفر بهبود می بخشد. تحت شرایط اکسیژن دهی ( وجود اکسیژن ) آزاد سازی فسفر فقط در رسوبات سطحی رخ می دهد.

## ۴-۳- عوامل موثر بر تحرک و آزادسازی فلزات سنگین در رسوبات

نوع و پایداری فلزات سنگین در پیوند با ذرات جامدی مانند رس، مواد آلی، کربناتها و اکسیدهای آهن و منگنز موارد قابل تأملی در تعیین پتانسیل تحرک و زیست دسترس پذیری آنها محسوب می‌شود. فرم شیمیایی فلزات در حین انواع انتقال در اکوسیستمهای آبی می‌تواند تغییر کند. به عنوان مثال، فلزات محلول و یا پیوندهای ضعیف فلزات جذب شده می‌تواند به سهولت در دسترس گیاهان و سایر ارگانیزمها قرار گیرد، در حالیکه فلزات جذب شده در ساختار کریستالی و مواد معدنی ثانویه تشکیل شده (جز با تغییرات شیمیایی مانند هوازدگی) در دسترس گونه‌های گیاهی و جانوری قرار نمی‌گیرد (Calmano et al., 1993). به طور کلی انتقال فلزات در رسوبات در فرآیندهای اصلی زیر رخ می‌دهد (Calmano et al., 1993):

(۱) جذب و واجذب

(۲) تشکیل و انحلال فلزات در پیوند با کربناتها

(۳) تشکیل و تجزیه ترکیبهای محلول و نامحلول پیچیده آلی فلزات

(۴) تشکیل و انحلال اکسیدها و هیدروکسیدها

(۵) جذب و ترسیب همزمان فلزات با اکسیدهای آهن و منگنز، به ویژه در شرایط اکسیدی و محدوده pH

طبیعی

(۶) ترسیب سولفیدهای فلزی در شرایط بسیار کاهش و انحلال سولفاتها در شرایط هوایی

با اینحال، رخداد فرآیندهای فوق متاثر از دسته عواملی است که در ادامه تشریح خواهند شد. در بررسی میزان تحرک فلزات سنگین در رسوبات دو عامل بسیار مهم تأثیر بسزایی دارند. این دو عامل عبارتند از pH و پتانیل اکسایش-کاهش. فرآیندهای کنترل کننده دو عامل یاد شده، انتقال فلزات سنگین و همچنین فرمهای شیمیایی آنها را نیز در شرایط مختلف کنترل می‌کنند. علاوه بر عواملی مانند pH و پتانسیل اکسایش-کاهش، دما نیز به تنهایی و یا با کمک فرآیندهای باکتریایی بر انحلال پذیری، تحرک و ترسیب

فلزات سنگین تاثیر دارد. این عوامل و چند عامل دیگر طی واکنشهای پیچیده ای شکل شیمیایی (گونه های فلزی) وارد شونده به محیط زیست را تعیین می کنند (Calmano et al., 1993).

همچنین پارامترهای مهم دیگر که بر تحرک فلزات سنگین در محیط تاثیرگذار هستند، عبارتند از: بافت رسوب (به عنوان مثال اندازه دانه‌ها)، ترکیب (کانی شناسی و میزان ماده آلی)، شوری و میزان مواد آلی. نوع و میزان تأثیرگذاری این عوامل ممکن است در اکوسیستمهای مختلف تفاوت زیادی داشته باشند، بنابراین بدست آوردن قوانینی کلی برای پیشبینی تحرک و دسترسپذیری زیستی فلزات در محیطهای مختلف با مشکلات متعددی مواجه است. با این وجود هر یک از این عوامل یا ترکیبی از آنها می‌تواند برای پیش‌بینی تحرک فلزات سنگین مورد استفاده قرار گیرد که در ادامه چگونگی نقش آنها در سرنوشت فلزات سنگین و آزادسازی آلاینده‌های فلزی در پیکره‌های آبی تشریح خواهد شد.

#### **۴-۳-۱- اندازه ذرات رسوب**

در بسیاری از تحقیقات مرتبط با فلزات سنگین در خاک و رسوب، از دانه‌بندی ریزدانه جهت انجام آزمایشات استفاده می‌گردد. مطابق نتایج چنین تحقیقاتی هر چه اندازه ذرات ریزتر باشد، میزان فلزات سنگین در آنها در مقایسه با ذرات درشت دانه بیشتر است. این امر به دلیل افزایش سطح ویژه ذرات با کوچکتر شدن قطر دانه‌ها است که سبب افزایش ظرفیت جذب رسوبات می‌گردد (Sakai et al., 1986; Pagnanelli et al., 2004). به عبارت دیگر، مقادیر بیشتر ریزدانه بر میزان تحرک فلزات تاثیر منفی دارد. از سوی دیگر، مقادیر بیشتری از فلزات در شرایط آزادسازی و در دسترس زیستی قرار گرفتن چنین آلاینده‌هایی وجود دارد (Qian et al., 1996).

#### **۴-۳-۲- ترکیب زمینه رسوب**

ترکیب زمینه رسوب و یا به عبارت دیگر میزان و گونه‌های مواد معدنی و آلی تشکیل دهنده رسوبات، نقش

تعیین کننده‌ای در مقدار گونه‌های فلزی جذب شده و موجود در آن و گونه فلزاتی که در آینده و تحت تغییر شرایط محیطی بوجود آمده جذب رسوبات و یا از آنها دفع خواهد شد و قابل دسترس زیستی می‌شوند، دارد.

اجزاء عمده غیر آلی تشکیل دهنده خاک و رسوب شامل ماسه‌های سیلیسی (فاز بدون واکنش)، رس‌ها (که بر اساس سطح مخصوص ۱۵-۸۰۰ متر مربع بر گرم و بار الکتریکی طبقه‌بندی می‌شوند)، اکسیدها و اکسی هیدروکسیدهای آهن، منگنز و آلومینیوم، کربناتها (به دلیل خاصیت بافری در کنترل pH نقش بسزایی دارند) و موارد دیگر هستند. همچنین اجزاء آلی تشکیل دهنده خاک و رسوب به چند بخش عمده تقسیم می‌گردد که شامل مواد هومیک (گیاه خاک)، مواد زنده و مواد در حال تجزیه می‌باشد (Balasoiu et al., 2001). تفاوت در میزان ترکیبات اشاره شده می‌تواند قابلیت جذب و همچنین مخاطره آزادسازی فلزات سنگین را به شدت متأثر سازد. به عنوان مثال، محتوای ماده آلی تاثیر زیادی بر ظرفیت تبادل کاتیونی (EC) و خاصیت بافری دارد و سبب افزایش جذب فلزات سنگین و کاهش میزان دسترس پذیری زیستی فلزات به دلیل وجود پیوندهای مستحکم آلی می‌گردد. همچنین کاتولینیت می‌تواند بر میزان سطح مخصوص رسوب تأثیرگراز باشد، با اینحال به نظر می‌رسد اما میزان تاثیر رس بر ظرفیت تبادل کاتیونی چندان زیاد نیست (Balasoiu et al., 2001).

## ۴-۳-۳- pH

pH یکی از مهمترین عوامل موثر در تحرک فلزات سنگین به شمار می‌رود. برخی فلزات سنگین در شرایط اسیدی و برخی دیگر در شرایط بازی قابلیت تحرک بیشتری دارند. بنابراین وضعیت انحلال پذیری فلزات سنگین در محیط زیست تابع pH است. به عنوان مثال، عناصری مانند روی و مس در pH بازی اساساً نامتحرک هستند، در حالیکه مولیبیدن Mo در همین شرایط متحرک است (Siegel, 2002).

از سویی تغییر pH در محیط رسوب و آب تا حدود زیادی به خواص رسوبات وابسته است. برای این منظور ظرفیت تولید اسید (APC) و ظرفیت خنثی سازی اسید (ANC) در رسوبات تعریف



می‌شوند که در ادامه به آنها پرداخته خواهد شد (Calmano et al., 1993).

در سیستم آب ورسوب مهمترین مولفه‌هایی که در شرایط اکسایش یون هیدروژن تولید می‌کنند، شامل گوگرد آلی و معدنی، نیتروژن و ذرات آهن هستند که واکنشهای مرتبط با آن در جدول زیر ارائه شده است. مولفه‌های ارائه شده بیانگر ظرفیت تولید اسید (APC) در رسوبات هستند.

جدول ۴-۲: مهمترین واکنشهای تولیدکننده اسید در محیط آبی (Calmano et al., 1993)

عناصر		واکنش
معدنی (غیر آلی)	S	$H_2S + 2O_2 \rightarrow SO_4^{2-} + 2H^+$
	S	$S^{\circ} + \frac{3}{2}O_2 + H_2O \rightarrow SO_4^{2-} + 2H^+$
	S, Fe	$FeS + \frac{9}{4}O_2 + \frac{3}{2}H_2O \rightarrow FeOOH + SO_4^{2-} + 2H^+$
	S, Fe	$FeS_2 + \frac{15}{4}O_2 + \frac{5}{2}H_2O \rightarrow FeOOH + 2SO_4^{2-} + 4H^+$
	Fe	$Fe^{2+} + \frac{1}{4}O_2 + \frac{5}{2}H_2O \rightarrow Fe(OH)_3 + 2H^+$
	N	$NH_4^+ + 2O_2 \rightarrow NO_3 + H_2O + 2H^+$
	N	$NO_x + \frac{1}{4}(5-2x)O_2 + \frac{1}{2}H_2O \rightarrow NO_3 + H^+$
آلی	N	$R-NH_2 + 2O_2 \rightarrow R-OH + NO_3 + H^+$
	S	$R-SH + H_2O + 2O_2 \rightarrow R-OH + SO_4^{2-} + 2H^+$

همانگونه که پیشتر بدان اشاره شد، اسیدی شدن رسوبات سبب تحرک بسیاری از فلزات سنگین می‌گردد. با این وجود عوامل دیگری نیز در رسوبات وجود دارد که سبب خنثی سازی اسید می‌شوند. این عوامل ظرفیت خنثی سازی اسید (ANC) در رسوبات را تشکیل می‌دهند. ظرفیت خنثی سازی به دو فاز جامد و محلول تقسیم می‌گردد (Calmano et al., 1993):

$$ANC = ANC_s + ANC_{aq}$$

$$ANC_{aq} = [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}] + 2[S^{2-}] + [HS^-] + [NH_3] + [H^+]$$

$$ANC_s = 2[CaO] + 2[MgO] + 2[Na_2O] + 2[K_2O] + 2[MnO] + 2[FeO] - 2[SO_3] - 2[P_2O_5] - [HCl]$$

همچنین مهمترین واکنشهای بافری که در محیط رسوبات رخ می‌دهد در جدول زیر ارائه شده است.

جدول ۳-۴: مهمترین واکنشهای بافری در محیط آبی (Calmano et al., 1993)

ردیف	واکنش
۱	$CaCO_3 + 2H^+ \rightarrow Ca^{2+} + H_2O + CO_2$
۲	$Al_2O_3 + 6H^+ \rightarrow 2Al^{3+} + 3H_2O$
۳	$Fe_2O_3 + 6H^+ \rightarrow 2Fe^{3+} + 3H_2O$

جهت سهولت و تدقیق مسئله ظرفیت موثر تولید اسید (APCeff) به صورت زیر تعریف می‌شود:

$$APC_{eff} = \frac{V}{W} \times ([H^+]_e - [H^+]_0)$$

V : حجم مخلوط

W : جرم جامد

[H<sup>+</sup>]<sub>e,0</sub>: غلظت یون هیدروژن به ترتیب قبل و بعد از اکسایش محلول

#### ۴-۳-۴- پتانسیل اکسایش و کاهش (رداکس)

واکنشهای اکسایش و کاهش (رداکس) واکنشهایی هستند که در آنها واکنشدهنده‌ها جذب یا دفع الکترون دارند. در چنین واکنشهایی الکترونها از یک اتم به اتم دیگر انتقال می‌یابند. انرژی آزاد مبادله شده در این واکنشها عموماً بالاتر از سایر واکنشهای شیمیایی در محیط زیست (مانند واکنشهای اسیدی) هستند. اکسایش به صورت از دست دادن الکترون و کاهش به صورت بدست آوردن الکترون تعریف می‌شوند.

در جدول زیر واکنشهای متداول اکسایش-کاهش در محیط زیست ارائه شده است.

جدول ۴-۴: مهمترین واکنشهای متداول اکسایش-کاهش در محیط زیست (Stumm and Morgan, 1981)

(kcal/mol) $G^\circ\Delta$	نیم واکنش
-28.22	$1/4 O_2(g) + H^+ + e^- \rightarrow 1/2 H_2O$
-28.63	$1/5 NO_3^- + 6/5 H^+ + e^- \rightarrow 1/10 N_2(g) + 3/5 H_2O$
-28.56	$1/2 MnO_2(s) + 2 H^+ + e^- \rightarrow 1/2 Mn^{2+} + H_2O$
-22.14	$Fe(OH)_3(s) + 3 H^+ + e^- \rightarrow Fe^{2+} + 3 H_2O$
-7.14	$1/8 SO_4^{2-} + 5/4 H^+ + e^- \rightarrow 1/8 H_2S(g) + 1/2 H_2O$
-5.82	$1/8 SO_4^{2-} + 9/8 H^+ + e^- \rightarrow 1/8 HS^- + 1/2 H_2O$
-3.90	$1/8 CO_2(g) + H^+ + e^- \rightarrow 1/8 CH_4(g) + 1/4 H_2O$
-1.63	$1/4 CH_2O + 1/4 H_2O \rightarrow e^- + H^+ + 1/4 CO_2(g)$

در یک محیط به شدت اکسند (حضور ملکول  $O_2$ ) فعالیت الکترونها کم و در یک محیط متان ساز (بی هوازی) فعالیت الکترونها زیاد است. فعالیت الکترونها توسط نماد  $p_e$  و به صورت زیر تعریف می‌گردد.

$$p_e = -\text{Log}(e^-)$$

میزان  $p_e$  برای آب سطحی در  $pH=7$  در تعادل با اکسیژن اتمسفر،  $13/6$  محاسبه شده است. این میزان در محیطهایی که اکسایش و کاهش آهن رخ می‌دهد تا میزان ۴ و در محیطهایی که متان و سولفید تولید می‌شود تا مقدار ۴- کاهش خواهد یافت (Stumm and Morgan, 1981).

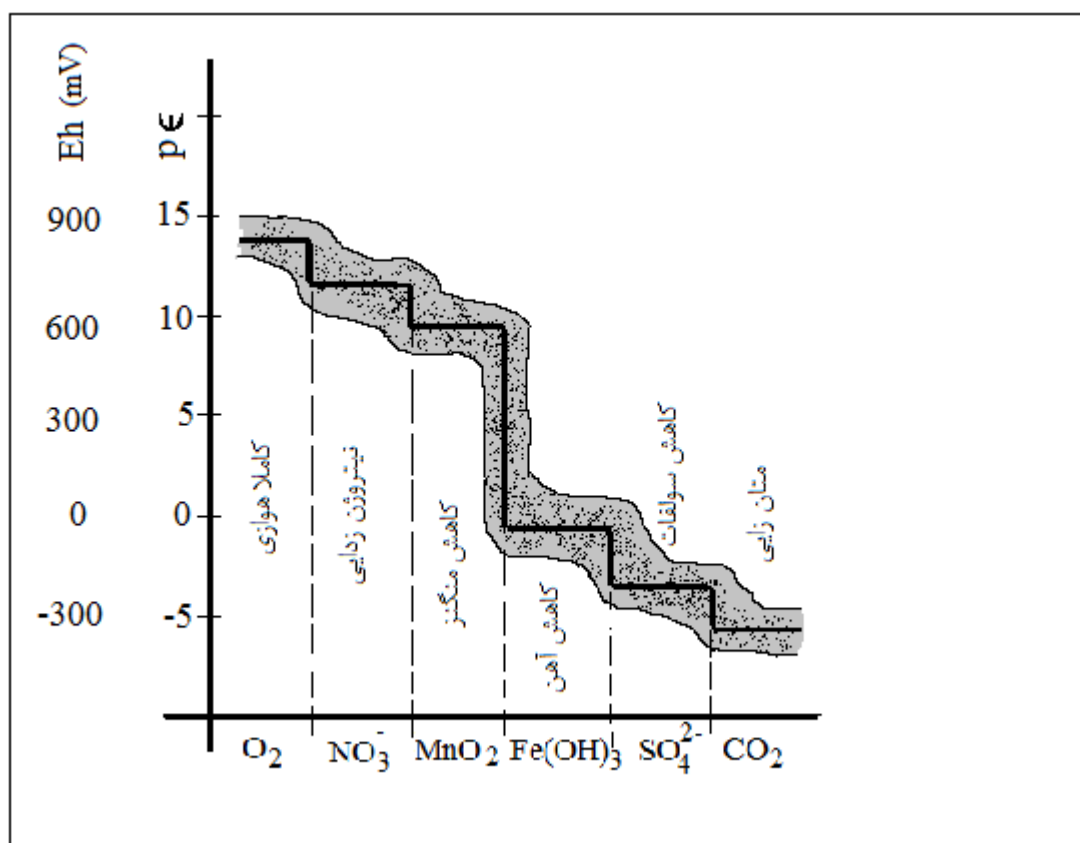
مقیاس Eh (پتانسیل اکسایش-کاهش) با  $p_e$  هم ارز است و هر دو بر اساس ولت مطابق رابطه زیر بیان می‌گردند.

$$Eh = \frac{2.3RT}{F} \times p_e$$

در این معادله R برابر ثابت جهانی گازها، T دمای مطلق و F ثابت فارادی می‌باشد. در دمای ۲۵ درجه سلسیوس معادله فوق به صورت شکل زیر تبدیل می‌شود.

$$E_h = 0.59.P_e$$

در شکل زیر گونه‌های غالب اکسایش-کاهش در مقادیر متفاوت Eh و pe ارائه شده است.



شکل ۳-۴: مقادیر Eh و pe به صورت تابعی از گونه‌های غالب رداکس در محیط (Hemond and Fechner, 2000)

چنانچه رسوباتی که در شرایط بی‌هوازی قرار دارند در معرض اتمسفر قرار گیرند، شرایط اکسایش-کاهش آنها تغییر خواهد کرد و تغییراتی در میزان تحرک و فازهای پیوندی فلزات سنگین رخ خواهد داد. حالت خاص برای این مورد زمانی رخ می‌دهد که این تغییرات تناوبی باشند. این روند معمولاً برای رسوبات رودخانه‌های مسن‌تر و یا سواحل واقع در مناطق دارای باران‌های موسمی و رودخانه‌های فصلی می‌تواند رخ دهد (Calmano et al., 1993).

#### ۴-۳-۵- دما

آبهای گرم در مقایسه با آبهای سرد گاز کمتری را در خود نگه می‌دارند. از اینرو در شرایط محیطی یکسان محیطهای آبی که دارای آب گرم نسبت به محیطهای آبی با آب سرد، ظرفیت کمتری جهت نگهداشت گاز دی اکسیدکربن داشته در نتیجه دارای pH بالاتری (اسیدیته کمتر) هستند. به همین ترتیب آبهای گرم اکسیژن محلول کمتری نیز دارند (Siegel, 2000).

از سوی دیگر دمای آب عامل موثری در فعالیتهای باکتریایی موجود در رسوبات است. نتایج تاثیر دما بر روی آزاد سازی فلزات سنگین ناشی از فعالیت باکتری های اکسید کننده سولفید بیانگر آن بود که در دمای ۳۷ درجه سلسیوس بیشترین میزان فلزات آزاد می‌شوند (Tsai et al., 2003).

#### ۴-۳-۶- شوری

انتظار می‌رود که تغییرات شوری در رسوبات تغییر در تحرک فلزات سنگین موجود در رسوب را پدید آورد. این تغییر در مورد تحرک فلزات در خاک مشاهده شد (Du Laing et al., 2002). نتایج آزمایشگاهی ومطالعات میدانی بیانگر آن هستند که با افزایش شوری تحرک فلزات سنگین افزایش می‌یابد (Hatje et al., 2003).

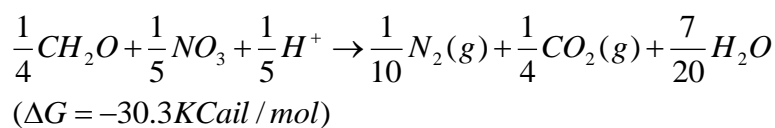
این امر در مورد کادمیوم بسیار صادق است. زیرا ترکیبات کلره میزان فعالیت یون کادمیوم را در مخلوط رسوب و یا خاک کاهش داده و آنرا از جاذب جدا می‌کنند و ترکیباتی محلول در آبمانند  $CdCl_2$ ،  $CdCl^+$ ،  $CdCl_3^-$  و  $CdCl_4^{2-}$  را تشکیل می‌دهند. با این حال، اثرات شوری تنها با اثر آنیونها مرتبط نیست. هنگامیکه میزان یونهای کادمیوم و منیزیم در ترکیب رسوبات و یا خاک زیاد باشد، به دلیل رقابت بوجود آمده بین یونهای فلزی و کاتیونهای دو ظرفیتی یاد شده، بخشی از فلزات از ذرات جدامی گردند (Palman et al., 1994).

## ۴-۳-۷- شرایط هوازی، بی هوازی

یکی از مهمترین عواملی که در رسوبات می تواند منجر به تغییر پتانسیل اکسایش-کاهش و در نتیجه تحرک فلزات سنگین گردد، تغییر شرایط از بی هوازی به هوازی و بالعکس است.

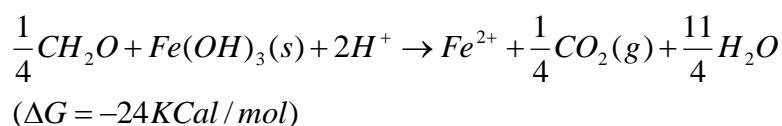
چنانچه مصرف اکسیژن در یک محیط همراه با جایگزینی آن از طریق جو یا فتوسنتز نباشد، منجر به کمبود میزان اکسیژن خواهد شد. این شرایط ممکن است در رسوبات لایه های عمیقتر رخ دهد. این شرایط برای رسوبات دریاچه هایی که آب آنها طبقه بندی حرارتی می شود و یا رسوبات تالابی اشباع می تواند رخ دهد. اکسیژن تنها به مقدار ناچیزی در این محیطها می تواند نفوذ کند. یکی از دلایل آن ضریب پخشیدگی بسیار کوچک اکسیژن در آب است. از سوی دیگر تجزیه مواد آلی توسط باکتری ها اکسیژن را با نرخ بسیار سریعتری از ورود آن به محیط مصرف می کند و شرایط را به سمت حالت بی هوازی سوق می دهد. بسیاری از میکروارگانیسمهای هوازی تحت شرایط کم اکسیژنی از بین می روند. آن دسته از میکروارگانیسمها که در شرایط بی هوازی قادر به بقا هستند، به جای اکسیژن از اکسیدکننده های دیگر برای اکسیداسیون مواد آلی و آزاد کردن انرژی آنها استفاده می کنند (Hemond and Fechner, 2000).

در مرحله اول کمبود اکسیژن، میکروارگانیسمهای بی هوازی برای اکسید کردن مواد آلی از یونهای نیترات ( $NO_3^-$ ) استفاده می کنند.



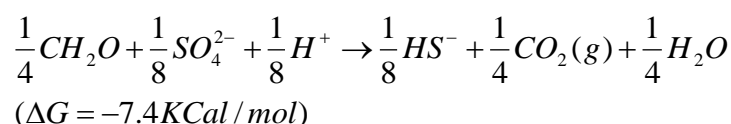
این فرایند ازت زدایی (denitrification) نامیده می شود.

وقتی تمام نیتراتها مصرف شدند، اکسی هیدروکسیدهای آهن ( $Fe(OH)_3$ ) و اکسی هیدروکسیدهای منگنز ( $Mn(OH)_4$  و  $MnO_2$ ) به عنوان اکسیدکننده عمل می کنند.

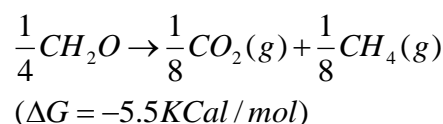


کاهش، نقش تعیین کننده‌ای در رفتار آهن و منگنز ایفای کند. اگر چه فلزات آهن و منگنز به خودی خود آلانیده محسوب نمی‌شوند، با اینحال ترکیباتی مانند  $Fe(OH)_3$  و  $MnO_2$  جامد، جاذبه‌های بسیاری از مواد شیمیایی به خصوص فلزات هستند. با ورود مقادیری از این اکسیدها در محیط‌های آبی، بخشی از فلزات جذب آنها شده و ترسیبی گردند. این روند می‌تواند به طور تناوبی یا بلند مدت سبب تجمع فلزات در رسوبات گردد. با اینحال، کاهش اکسیدهای آهن و منگنز موجود در رسوب ممکن است در کوتاه مدت باعث آزاد سازی حجم زیادی از فلزات جذب شده به درون آب گردد.

پس از مصرف اکسیدهای آهن و منگنز، سولفات ( $SO_4^{2-}$ ) مورد استفاده قرار می‌گیرد.



این فرآیند منجر به تولید سولفیدها مانند سولفید هیدروژن ( $H_2S$ )، بیوسولفید ( $HS^-$ ) و یون سولفید ( $S^{2-}$ ) می‌شود. سولفیدها از این نظر که می‌توانند منجر به ترسیب فلزات گردند بسیار حائز اهمیت هستند. سرانجام پس از مصرف سولفات فرآیند متان زایی (methanogenesis) آغاز می‌شود.



هر یک از این فرآیندها شرایط اکسایش-کاهش ویژه‌ای ایجاد می‌کنند که می‌تواند ترکیبات و فرم‌های متفاوتی از فلزات را در محیط سبب گردد.

### ۴-۳-۸- فعالیت‌های باکتریایی

رشد و فعالیت باکتری‌های هوازی در آزادسازی فلزات سنگین نقش مؤثری دارد. این امر به ویژه در خصوص دسته باکتریایی (*Acidithiobacillus*) صادق است (Bosecker, 1997). این دسته از باکتری‌ها قادرند با

اکسیداسیون سولفیدهای فلزی نامحلول آنها را به سولفاتهای فلزی که محلول هستند، تبدیل کنند. و همچنین با تولید سولفات سبب بالا رفتن اسیدیته رسوبات شوند (Chen and Lin, 2001). بنابراین علاوه بر موارد ذکر شده پیشین، فعالیتهای باکتریایی نیز قادر به آزادسازی فلزات سنگین از رسوبات هستند.

#### ۴-۳-۹- مواد آلی

اجزاء آلی تشکیل دهنده خاک و رسوب شامل مواد هومیک، مواد زنده و یا مواد درحالت جزیه هستند. مواد هومیک موجود در خاک، رسوب و آب به دو صورت محلول و نامحلول وجود دارند. این مواد درشت مولکول از تجزیه گیاهان، جلبکها و میکروبهها مشتق می‌شوند (McKnight and Aiken, 1998). ترکیب یونهای فلزی با اسید هومیک به شدت بر تحرک یا باقی ماندن آنها در خاک و رسوب موثر است. درآبهای طبیعی نیروی جاذبه زیادی بین فلزات و مواد آلی وجود دارد (Forstner and Wittmann, 1981). مواد آلی محلول و معلق در ستون آب به صورت جاذبه‌های فلزات عمل می‌کنند و ممکن است ترکیبات حاصله وارد فاز رسوب گردند (Coquery and Welbourn, 1995). مطالب ارائه شده در این بخش عموماً بر عوامل مؤثر بر آزادسازی فلزات سنگین و ماهیت و چگونگی تأثیرگذاری آنها متمرکز بود. مطالعات صورت پذیرفته در این راستا را می‌توان به دو بخش کلی طبقه‌بندی نمود. دسته اول مطالعاتی در زمینه سرنوشت فلزات سنگین و روشهایی جهت تدقیق بررسی چگونگی تأثیر عوامل مؤثر یاد شده را شامل می‌شود. اما طبقه دوم، عمدتاً روشها و ابزارهای کمی کردن و سنجش میزان خطر و آلودگی فلزات سنگین در رسوبات با استفاده از مفاهیم اشاره شده هستند.



## **فصل پنجم**

### **شاخص‌های سنجش آلودگی فلزات در رسوبات**

استفاده از ملاکها و اصولی که خصوصیات کیفی سیاستها و برنامه‌های یک کشور در حوزه‌های مختلف اقتصادی، اجتماعی و محیط زیستی و سایر حوزه‌ها را در قالب داده‌های کمی ارائه دهد همواره به عنوان یکی از مسائل اساسی و مهمترین دغدغه‌های برنامه‌ریزان، مسئولین و پژوهشگران بوده است که اینکار با استفاده از شاخص‌هایی صورت می‌گیرد. به همین دلیل طی سالهای گذشته تدوین شاخص‌ها در حوزه‌های مختلف جهت اندازه‌گیری و سنجش عملکرد در حوزه‌های متعددی از جمله محیط زیست بسط و گسترش یافته است. تعریف لغوی کلمه شاخص یا Index بیشتر به مفهوم کاربردی آن بر می‌گردد و آن راهنمایی است که در کمترین زمان ماهیت و هویت وجودی یک امر را نشان می‌دهد. شاخص‌ها، نکات بارز و برجسته‌ای هستند که فرد با کمک آنها می‌تواند اطلاعات عظیم و بی‌شمار در مورد یک پدیده را (خواه این پدیده یک شی باشد و خواه یک اتفاق یا روند حرکتی) طبقه‌بندی کند و با استفاده از آن با سرعت و دقت بیشتر به بررسی تحولات پدیده مذکور بپردازد. براین اساس، از شاخص به عنوان یک راهنما برای بررسی تحولات اقتصادی، اجتماعی و فرهنگی و محیط زیستی استفاده شده است. این راهنما، ملاکها و محک‌هایی هستند که وجود یک پدیده را نمایان می‌سازند و به عنوان علامت مشخص کننده وضعیت محسوب می‌شوند. در حقیقت شاخص‌ها در یک تعریف عام به نمایندگی از یک گروه اطلاق می‌شود که بیانگر وضعیت، روند یا حالت خاص یک گروه یا مجموعه هستند. شاخص‌ها برای ساده کردن، شناسایی، بررسی و تحلیل واقعیت‌ها مورد استفاده قرار می‌گیرند (طیبیان و همکاران، ۱۳۸۰).

« نماگر » یا سنج که از ریشه لغوی نما به معنای نشان دهنده و نمایان کننده گرفته شده، معادل کلمه Indicator است. نماگرها، ابزارهای ریاضی برای سنجش موقعیت، تغییرات و تحولات یک پدیده طی زمان به شمار می‌روند. نماگرها را می‌توان مجموعه‌ای از اعداد تعبیر کرد که برای سنجش تغییرات عددی یک پدیده مفروض به کار می‌روند. این اعداد به صورت منفرد یا با ترکیب و استفاده از نسبت‌های ریاضی، نشان دهنده تحولات رخ داده در پدیده مورد بررسی می‌باشند. شاخص‌ها در واقع نوعی نماگر و سنج محسوب می‌شوند، اما این نماگرها باید دارای ویژگی‌های خاصی باشند، به طوریکه هر نماگری «شاخص» نیست. شاخص‌ها به

عنوان نشانه یا اندازه‌ای از یک مفهوم بر پایه یک رشته مشاهدات استوار بوده و معمولاً به صورت یک عدد بیان می‌شوند. به طور کلی، شاخص اندازه‌ای است که اجزای مختلف یک مفهوم کمی یا کیفی را نشان می‌دهد (Commission on sustainable development United Nation, 1995).

شاخص‌ها، ترکیبی از نشانه‌ها، علائم و نماگرهایی هستند که به طور خاص جهت اندازه‌گیری وضعیت موجود یک پدیده و نیز تغییرات آن به کار می‌روند. البته این ترکیب الزام آور نیست، گاه یک عدد یا یک مشاهده می‌تواند به عنوان شاخص باشد و گاه نیز ترکیب دو یا چند عدد را نمی‌توان شاخص به حساب آورد. در سالهای اخیر شاخصهای متفاوتی جهت ارزیابی آلودگی رسوبات به آلاینده‌های فلزی توسعه یافته است. هر یک از این شاخصها از غلظت فلزات استفاده نموده و می‌توانند به سه طبقه زیر تقسیم‌بندی شوند (Caeiro et al., 2005):

(۱) شاخصهای آلودگی: شاخصهایی هستند که میزان آلودگی ایستگاههای اندازه‌گیری شده را با مکانهای و پاک و یا غیر آلوده در محدوده مورد مطالعه مقایسه می‌کنند. به عبارت دیگر این نوع از شاخصها بر اساس غلظت فلزات به جمع‌بندی می‌رسند.

(۲) شاخصهایی بر مبنای میزان غلظت زمینه و یا غنی شدن: این شاخصها نتایج بدست آمده از آنالیز فلزات را میزان زمینه آنها در محدوده مطالعاتی و یا مقادیر زمینه‌ای مورد استفاده در منابع و مراجع معتبر که برای هر منطقه‌ای می‌تواند قابل استفاده باشد مقایسه می‌کنند.

(۳) شاخصهای ریسک اکولوژیکی: شاخصهایی هستند که نتایج بدست آمده از آنالیز فلزات را با مقادیر راهنمای کیفیت رسوبات<sup>۱</sup> مقایسه می‌کنند. لازم به ذکر است شاخصهای یاد شده از منظر جمع‌بندی نتایج تفاوت دارند.

همچنین به منظور ارزیابی کارایی شاخص پارامترهایی جهت امتیازدهی به شاخصها توسط تیم متخصصین در نظر گرفته شده است (Caeiro et al., 2005):

(۱) قابلیت قیاس: وجود یک سطح هدف و یا حد مجاز برای هر شاخصی جهت ارزیابی کاربران از شدت

---

<sup>1</sup> Sediment Quality Guideline (SQG)

مقادیر بدست آمده بسایر ضروری است.

۲) قابلیت ارائه کردن: توانایی و قابلیت مهیا نمودن تصویری به عنوان تشریح کننده وضعیت کیفی محدوده مورد مطالعه

۳) اعتبار: دارای اساس و پایه علمی و تئوری مناسب و همچنین قابل کاربرد

۴) سادگی: سهولت محاسبه و تفسیر

۵) حساسیت و توانایی: پاسخگو بودن در شرایط متفاوت محیطی

۶) دارای سطح قابل قبولی از عدم قطعیت باشد

همانطور که پیش از این در بخش اهداف این گزارش بیان شده است، تبیین شاخصی به منظور ارزیابی وضعیت آلودگی رسوبات بستر دریای خزر و محیطهای آبی شمال کشور مهمترین هدف این گزارش خواهد بود. بنابراین شرح مختصری پیرامون برخی از شاخصهای مهم موجود که به منظور سنجش آلودگی رسوبات به فلزات سنگین مورد استفاده قرار گرفته است ضروری به نظر می رسد. در ادامه برخی از مهمترین شاخصها ارائه می گردد.

## ۵-۲- شاخص غنی سازی<sup>۱</sup> (EF)

یکی از روشهای مرسوم برای تخمین اثرات انسان بر آلودگی رسوبات محاسبه نرمال شده غلظت فلز به غلظت زمینه (نواحی غیرآلوده) است (Salamons and Forstner, 1984; Dickinson et al, 1996; Sharma et al, 1999). در این روش غلظت فلز بر اساس غلظت فلز مرجع که می تواند آهن و یا آلومینیوم در نظر گرفته شود نرمال می گردد. رابطه زیر بیانگر چگونگی محاسبه شاخص غنی سازی است:

---

<sup>1</sup>Enrichment Factor

$$EF = \frac{[(C_M / C_S)_X]}{[(C_M / C_S)_C]}$$

که در آن:

CM: غلظت فلز سنگین مورد نظر

CS: غلظت عنصر آهن یا آلومینیم (به عنوان عناصر مرجع زمینی) و C,X به ترتیب نشان دهنده غلظت‌های مورد اشاره در رسوب و در پوسته زمین می باشند.

همانگونه که در رابطه فوق بیان شده است، نرمال سازی غلظت فلزات سنگین در شاخص غنی سازی با استفاده از میانگین غلظت آهن و آلومینیم و در برخی مراجع منگنز در پوسته زمین صورت می‌گیرد (Windom et al, 1989; Din et al, 1992; Stewart, 1989). یکی از معایبی که استفاده از میانگین غلظت فلزات مذکور در پوسته زمین به عنوان نرمال کننده وجود دارد، این است که ویژگیهای زمین‌شناسی منطقه مورد مطالعه به منظور سنجش کیفی وضعیت آلودگی رسوبات را نادیده می‌گیرد. علاوه بر آن بافت پوسته زمین عموماً درشت دانه است و غلظتهای زمینه‌ای محاسبه شده برای چنین بافتی لزوماً برای بافتهای ریزدانه مصداق ندارد. به بیان دیگر اثر بافت خاک و یا رسوب در نظر گرفته نشده است.

### ۵-۳- شاخص انباشت ژئوشیمیایی<sup>۱</sup>

مولر<sup>۲</sup> (۱۹۶۹) در تحقیقی بر روی رسوبات رودخانه راین<sup>۳</sup> شاخص انباشت ژئوشیمیایی<sup>۴</sup> ( $I_{geo}$ ) را ارائه نمود. رابطه زیر بیانگر چگونگی محاسبه ( $I_{geo}$ ) است:

$$I_{geo} = \log_2(C_n / 1.5B_n)$$

<sup>1</sup> Geoaccumulation index

<sup>2</sup> Muller

<sup>3</sup> Rhine

<sup>4</sup> Geoaccumulation index

که در آن:

$(I_{geo})$ : شاخص انباشت ژئوشیمیایی فلز یا شاخص شدت آلودگی.

Cn: غلظت فلز سنگین در رسوب

Bn: غلظت زمینه فلز سنگین (غلظت در شیل)

ضریب ۱/۵ به منظور کمینه کردن اثر تغییرات احتمالی در غلظتهای زمینه که عموماً به تغییرات

سنگشناسی رسوبات نسبت داده می‌شود، منظور شده است.

جدول ۵-۱: شدت آلودگی رسوبات و مواد معلق از شاخص  $(I_{geo})$  (Abraham and Parker, 2008)

وضعیت آلودگی رسوب یا ذرات معلق	رده $I_{geo}$	عدد بدست آمده برای $I_{geo}$
آلودگی بسیار شدید	۶	$>5$
آلودگی شدید تا بسیار شدید	۵	۴-۵
آلودگی شدید	۴	۳-۴
آلودگی متوسط تا شدید	۳	۲-۳
آلودگی متوسط	۲	۱-۲
غیرآلوده تا آلودگی متوسط	۱	۰-۱
کاملاً غیرآلوده	۰	$<0$

جدول (۵-۱) بیانگر کلاسهای مختلف طبقه‌بندی با استفاده از شاخص  $(I_{geo})$  است.

از آنجائیکه میانگین غلظت فلزات در پوسته زمین توسط بسیاری از محققین در تحقیقات منجر به ارزیابی

وضعیت آلودگی رسوبات محیطهای آبی مورد استفاده قرار می‌گیرد، اعداد مربوط به غلظت عناصر در پوسته

زمین و شیل که در محاسبات مورد استفاده قرار گرفته اند در جدول (۵-۲) ارایه شده است.

جدول ۵-۲: میانگین غلظت فلزات سنگین در پوسته زمین و انواع عمده سنگها (Alloway, 1995)

فلز	پوسته زمین (ppm)	سنگهای آذرین (ppm)			سنگهای رسوبی (ppm)		
		اولترامافیک	مافیک	گرانیت	سنگ آهک	ماسه سنگ	شیل / رس
Ag	۰/۰۷	۰/۰۶	۰/۰۱	۰/۰۴	۰/۱۲	۰/۲۵	۰/۰۷
As	۱/۵	۱	۱/۵	۱/۵	۱	۱	۱۳
Au	۰/۰۰۴	۰/۰۰۳	۰/۰۰۳	۰/۰۰۲	۰/۰۰۲	۰/۰۰۳	۰/۰۰۲۵
Cd	۰/۱	۰/۱۲	۰/۱۳	۰/۰۹	۰/۰۲۸	۰/۰۵	۰/۲۲
Co	۲۰	۱۱۰	۳۵	۱	۰/۱	۰/۳	۱۹
Cr	۱۰۰	۲۹۸۰	۲۰۰۰	۴	۱۱	۳۵	۳۹
Cu	۵۰	۴۲	۹۰	۱۳	۵/۵	۳۰	۳۹
Hg	۰/۰۰۵	۰/۰۰۴	۰/۰۱	۰/۰۸	۰/۱۶	۰/۲۹	۰/۱۸
Mn	۹۵۰	۱۰۴۰	۱۵۰۰	۴۰۰	۶۲۰	۴۶۰	۸۵۰
Mo	۱/۵	۰/۳	۱	۲	۰/۱۶	۰/۲	۲/۶
Ni	۸۰	۲۰۰۰	۱۵۰	۰/۵	۷	۹	۶۸
Pb	۱۴	۱۴	۳	۲۴	۵/۷	۱۰	۲۳
Sb	۰/۲	۰/۱	۰/۲	۰/۲	۰/۳	۰/۰۵	۱/۵
Se	۰/۰۵	۰/۱۳	۰/۰۵	۰/۰۵	۰/۰۳	۰/۰۱	۰/۵
Sn	۲/۲	۰/۵	۱/۵	۳/۵	۰/۰۵	۰/۵	۶
Tl	۰/۶	۰/۰۰۰۵	۰/۰۸	۱/۱	۰/۱۴	۰/۳۶	۱/۲
U	۲/۴	۰/۰۳	۰/۴۳	۴/۴	۲/۲	۰/۴۵	۳/۷
V	۱۶۰	۴۰	۲۵۰	۷۲	۴۵	۲۰	۱۳۰
W	۱	۰/۱	۰/۳۶	۱/۵	۰/۵۶	۱/۶	۱/۹
Zn	۷۵	۵۸	۱۰۰	۵۲	۲۰	۳۰	۱۲۰

از نکات قابل توجه در محاسبه این شاخص آن است که دانستن غلظت زمینه فلزات نقش بسیار مهمی در صحت و دقت نتایج دارد و از آنجائیکه دسترسی به چنین اطلاعاتی در همه مناطق وجود ندارد، استفاده از غلظت زمینه فلزات در پوسته زمین توسط محققین توصیه شده است که بالطبع این نوع محاسبه از دقت بالایی در سنجش کیفی آلودگی رسوبات یک منطقه خاص به فلزات سنگین برخوردار نیست.

## ۵-۴- درجه آلودگی<sup>۱</sup> ( $C_d$ )

هاکانسن (۱۹۸۰) شاخصی بر مبنای اندازه‌گیری غلظت هفت فلز سنگین و PCB ارائه نموده است. رابطه زیر چگونگی محاسبه Cd را بیان می‌نماید:

$$C_f = M_x / M_b$$

در رابطه فوق  $M_x$  و  $M_b$  به ترتیب نشاندهنده غلظت میانگین فلز در رسوبات آلوده و رسوبات غیر آلوده<sup>۲</sup> است. پس از محاسبه  $C_f$  برای فلزات As, Cd, Cu, Cr, Hg, Pb, Zn و PCB ضریب  $C_d$  بر اساس رابطه زیر محاسبه خواهد شد:

$$C_d = \sum_{i=1}^8 C_f^i$$

در جدول ۳-۵ طبقه‌بندی شاخص فوق ارائه شده است.

<sup>۱</sup>Degree of Contamination

<sup>۲</sup>Pre-industrial baseline sediment



جدول ۵-۳: طبقه‌بندی وضعیت آلودگی نمونه رسوبات بر اساس شاخص درجه آلودگی (Hakanson, 1980)

وضعیت آلودگی رسوب	عدد بدست آمده برای $C_d$
آلودگی کم	$C_d < 8$
آلودگی متوسط	$8 \leq C_d < 16$
آلودگی قابل توجه و زیاد	$8 \leq C_d < 32$
آلودگی بسیار شدید	$C_d \geq 32$

برای محاسبه این شاخص باید هر هشت پارامتر اشاره شده اندازه‌گیری شود و علاوه بر آن حداقل میانگین غلظت آلاینده‌ها در پنج نمونه رسوب سطحی محاسبه شود و نتایج با غلظت زمینه‌ای مقایسه گردد که این امر در برخی مواقع به دلیل نبود تجهیزات کافی و یا هزینه بالا ممکن است قابل انجام نباشد.

### ۵-۵- درجه آلودگی اصلاح شده $(mC_d)$

به منظور اجتناب از محدودیتهای استفاده از شاخص درجه آلودگی، ابراهیم<sup>۲</sup> (۲۰۰۵) شاخص ارائه شده توسط هاکانسن<sup>۳</sup> (۱۹۸۰) را به صورت اصلاح شده و عمومی‌تری ارائه نمود. این شاخص که به درجه آلودگی اصلاح شده شهرت پیدا کرد بر اساس نسبت حاصل مجموع  $C_f$  ها برای مجموعه‌ای از آلاینده‌ها به تعداد عناصر (آلاینده‌ها) بدست می‌آید. رابطه زیر بیانگر چگونگی محاسبه  $mC_d$  می‌باشد:

$$mCd = \frac{\sum_{i=1}^{i=n} C_f^i}{n}$$

<sup>1</sup> Modified degree of contamination

<sup>2</sup> Abraham

<sup>3</sup> Hakanson

در این رابطه  $n$  بیانگر تعداد عناصر آنالیز شده، و  $i$  نشاندهنده  $i$ امین عنصر یا آلاینده است. همچنین  $C_f$  نیز بر اساس رابطه ارائه شده برای درجه آلودگی محاسبه خواهد شد. در جدول ۴-۴ طبقه‌بندی ارزیابی وضعیت آلودگی رسوبات بر اساس این شاخص ارائه شده است.

جدول ۴-۵: طبقه‌بندی ارزیابی وضعیت آلودگی رسوبات بر اساس شاخص درجه آلودگی اصلاح شده

(Abraham, 2005)

وضعیت آلودگی رسوب	عدد بدست آمده برای $mC_d$
آلودگی ناچیز تا بسیار کم	$mC_d < 1.5$
آلودگی کم	$1.5 \leq mC_d < 2$
آلودگی متوسط	$2 \leq mC_d < 4$
آلودگی شدید	$4 \leq mC_d < 8$
آلودگی بسیار شدید	$8 \leq mC_d < 16$
آلودگی بی‌نهایت شدید	$16 \leq mC_d < 32$
آلودگی فوق شدید	$mC_d \geq 32$

## ۵-۶- شاخص آلودگی فلزات<sup>۱</sup> ( $I_{POLL}$ )

کرباسی و همکاران (۲۰۰۸) شاخص آلودگی که در واقع تفسیری از شاخص انباشت ژئوشیمیایی مولر بود به صورت زیر ارائه نمود:

<sup>۱</sup>Index of Pollution

$$I_{POLL} = \text{Log}_2[B_c / L_p]$$

در رابطه فوق  $B_c$  غلظت کل فلز در نمونه رسوب و  $L_p$  سهم طبیعی غلظت فلز در نمونه رسوب است که از طریق آزمایشات تفکیک شیمیایی به دست می‌آید. در این رابطه  $L_p$  از غلظت فلز در فازهای سخت حاصل شده از نتایج آزمایش تفکیک شیمیایی به دست می‌آید.

### ۵-۷- شاخص آلودگی مخاطره آمیز<sup>۱</sup>

نصرآبادی و همکاران (۲۰۱۰) نیز در تحقیقی رویکرد تازه‌ای در امر توسعه شاخص ارائه نمودند و شاخص جدیدی تحت عنوان شاخص آلودگی مخاطره آمیز به صورت زیر ارائه کردند:

$$I_R = \text{Log}_2[(R + aAs + bRe + cOx) / R]$$

که در آن  $I_R$  شاخص آلودگی مخاطره آمیز،  $R$  غلظت موجود در فاز باقیمانده،  $As$  غلظت موجود در فاز محلول در اسید،  $Re$  غلظت موجود در فاز احیا شونده،  $Ox$  غلظت موجود در فاز اکسید شونده و  $a, b, c$  ضرایب (وزنهای) عددی هستند. با توجه به این امر که احتمال آزادسازی فلزات از پیوندهای سست بیشتر از سایر پیوندها است، ضریب  $a$  از باقی ضرایب بزرگتر و ضریب  $c$  از همه آنها کوچکتر است. مقادیر عددی این ضرایب بر اساس نظرسنجی از صاحبانظران به ترتیب ۶، ۳/۵ و ۲/۵ تعیین شده است.

### ۵-۸- شاخص جدید آلودگی PIN<sup>۲</sup>

رابطه  $PIN = \sum_{i=1}^n \frac{W_i^2 C_i}{B_{1i}}$  در سال ۲۰۰۵ برای ارزیابی آلودگی رسوبات خورها توسعه داده شد (Caeiro et

<sup>۱</sup>Risky Index

<sup>۲</sup>New Pollution Index

(al., 2005). در رابطه فوق  $w_i$  طبقه آلاینده  $i$ ام است که درجه آلودگی را بررسی می‌کند و از ۱ تا ۵ متغیر است.  $C_i$  غلظت آلاینده  $i$ ام،  $B_{1i}$  غلظت آلاینده  $i$ ام در طبقه ۱ که بیانگر مقدار زمینه یا رسوبات پاک است. مقادیر راهنما و زمینه برای شاخص به کار رفته در تحقیق فوق در بر اساس مقادیر استاندارد تعیین آلودگی رسوبات لایروبی شده در کشور پرتغال انتخاب شده است. بر اساس طبقه‌بندی و قوانین مرتبط با رسوبات آلوده، ۵ طبقه برای دسته‌بندی کیفی رسوبات بر اساس میزان آلودگی آنها به فلزات سنگین وجود دارد. مقادیر PIN بر اساس مقادیر حد مجاز طبقه‌بندی فوق از ۱ تا ۵ نرمال شد. حد مجاز هر شاخص بر اساس مقادیر  $C_i$  و  $W_i$  متناظر هر طبقه محاسبه شد. طبقه اول پاک (۰-۷)، طبقه دوم (۷-۹۵/۱) به ندرت آلوده، طبقه سوم (۹۵/۱-۵۱۸/۱) کمی آلوده، طبقه چهارم (۲۵۴۸/۶-۵۱۸/۱) آلوده، (۲۵۴۸/۶-∞) بسیار آلوده در نظر گرفته شده است.

## ۵-۹- شاخص آلودگی رسوبات دریایی $MSPI^1$

رابطه  $MSPI = \frac{(\sum_{i=1}^n (q_i w_i)^2)}{100}$  برای این شاخص در سال ۲۰۰۱ توسط محققین ارائه شده است (Shin and Lam, 2001). در رابطه فوق  $q_i$  درجه کیفی آلاینده  $i$ ام،  $w_i$  وزن متناظر با متغیر  $i$ ام (نسبت مقادیر ویژه بر اساس آنالیز آماری PCA) می‌باشد. برای هر متغیر درجه کیفیت رسوب ( $q_i$ ) با استفاده از سیستم رتبه‌بندی و بر اساس درصد آن متغیر در مجموعه اطلاعات آنالیز فلزات بدست می‌آید. چنانچه مقدار متغیر بین ۰ تا ۱۰ درصد باشد،  $q_i$  مقدار ۱۰؛ چنانچه مقدار متغیر بین ۱۰ تا ۲۰ باشد،  $q_i$  مقدار ۲۰ و... چنانچه مقدار متغیر بین ۹۰ تا ۱۰۰ درصد باشد،  $q_i$  مقدار ۱۰۰ را به خود اختصاص می‌دهد. شرایط کیفی رسوبات برای  $0 < MSPI < 20$  بسیار عالی،  $21 < MSPI < 40$  خوب،  $41 < MSPI < 60$  متوسط،  $61 < MSPI < 80$  ضعیف،  $81 < MSPI < 100$  وضعیت کیفی بد در نظر گرفته شده است.

<sup>1</sup> Marine Sediment Pollution Index

## ۵-۱۰- سمیت رسوبات و راهنمای کیفی رسوبات (SQGs)

در دو دهه گذشته تحقیقات متعددی پیرامون سطوح مجاز سمیت رسوبات انجام شده است (Long and Morgan, 1990; MacDonald et al., 1992; Long et al., 1995; Smith et al., 1996; ANZECC, 2000) نتایج تحقیقات میدانی و آزمایشگاهی در گذشته سبب شده است اکنون تعداد زیادی راهنمای بین المللی کیفی در خصوص میزان سمیت رسوبات در سطح دنیا وجود داشته باشد. لانگ<sup>۲</sup> و همکاران (۱۹۹۵) بر مبنای مطالعات میدان و آزمایشگاهی متعدد محدوده‌ای از غلظت عناصر شیمیایی را که اثر سمیت بر رسوبات خور داشتند را تعیین نمودند. نتایج تحقیقات آنها دو سطح متفاوت غلظت عناصر که می‌توانند اثر منفی بیولوژیکی داشته باشند را مهیا نموده است. بر اساس این رویکرد سمیت آلاینده‌ها به دو سطح ERL<sup>۳</sup> و ERM<sup>۴</sup> طبقه‌بندی می‌گردد. بر این اساس، محدوده غلظت ERL بیانگر آن است که غلظت کمتر از آن دارای اثر منفی کمی بر ارگانیزمها است و در حدود ۱۰ درصد ارگانیزمها را می‌تواند متأثر سازد. مقادیر غلظت بالاتر از ERM نیز به احتمال بسیار زیادی درصد قابل توجهی (بیش از ۵۰ درصد) از ارگانیزمها را می‌تواند متأثر سازد. استفاده از SQGs مبنای سنجش سمیت رسوبات محیطهای آبی در تحقیقات متعددی بوده است (Yan et al., 2010; Abraham et al., 2007; Kwon and Lee, 1998) نتایج چنین تحقیقاتی در این حوزه بیانگر عملکرد مثبت و قابل قبول استفاده از SQGs جهت ارزیابی سمیت رسوبات محیطهای آبی بوده است.

---

<sup>1</sup> Sediment Quality Guidelines

<sup>2</sup> Long

<sup>3</sup> Effect Range Low

<sup>4</sup> Effect Range Median

تا کنون تلاشهایی به منظور تدوین شاخصی مناسب به منظور ارزیابی وضعیت آلودگی محیطهای آبی از منظر بررسی آلودگی فلزات سنگین در رسوبات صورت گرفته است. سیر تکاملی قابل قبولی در شاخصهای ارائه شده مشاهده می‌شود. برخی از شاخصها مانند شاخص انباشت ژئوشیمیایی<sup>۱</sup>، ضریب غنی‌سازی<sup>۲</sup> و درجه آلودگی با استفاده از غلظت زمینه فلز سعی در هر چه مطلوبتر نرمال کردن شاخص ارائه شده به منظور نیل به صحت و دقت مناسب بودند. از اینرو ایده مشترک به‌کارگیری غلظت فلزات در شیل و پوسته زمین و یا رسوبات عمیقتر که احتمال آلودگی آنها کمتر است، به چشم می‌خورد. به مرور زمان و در اثر استفاده از شاخصهای اشاره شده در نقاط مختلف دنیا برخی از معایب و نقاط ضعف آنها آشکار گردید. ابراهیم<sup>۳</sup> و پارکر<sup>۴</sup> (۲۰۰۸) شاخصهای اشاره شده را برای رسوبات مصبی در نیوزلند به کار برده‌اند. در سالهای اخیر توجه به این نکته که دانستن غلظت کل فلزات معیار مطلوبی به منظور سنجش وضعیت کیفی نیست شدت یافته است. از اینرو برخی از محققین تلاشهایی برای تحلیل بهتر وضعیت فلزات از منظر نوع پیوندها به خرج دادند. استفاده از آزمایشات استخراج متوالی که توسط تزیر<sup>۵</sup> پیشنهاد شده است از جمله مواردی بود که توجه بیشتری را به خود جلب کرده است (Tessier et al, 1979). از آنجائیکه خروجی روش استخراج متوالی بیانگر درصد فلزات در پیوندهای بسیار سست تا بسیار مستحکم است، اطلاعات بسیار ارزنده‌ای را در اختیار محققین به منظور ارزیابی مخاطره آزاد شدن فلزات از این پیوندها به دست می‌دهد. از این رو کد ارزیابی مخاطره بر مبنای درصد مشارکت فلزات در دو فاز سست اولیه (قابل مبادله و کربناته) توسعه داده شده است (Li et al., 2009; Jain, 2004; Rath et al., 2009). علاوه بر آن استفاده از روش تفاضل AVS<sup>۶</sup> و SEM<sup>۷</sup> نیز از دیگر مواردی است که برخی از محققین نیز بدان پرداخته‌اند. ایده جالب دیگری نیز در مقالات ویدال

---

<sup>1</sup> Geoaccumulation index

<sup>2</sup> Enrichment factor

<sup>3</sup> Abraham

<sup>4</sup> Parker

<sup>5</sup> Tessier

<sup>6</sup> Acid Volatile Sulfide

<sup>7</sup> Simultaneously Extracted Metals

(۲۰۰۹) و ساستر (۲۰۰۷) به چشم می‌خورد. این ایده با استفاده از نسبت  $K_d$  به میزان فلزات استخراج شده از نمونه خاک (یا رسوب) متاثر از ۴۰ میلی‌لیتر کلرید کلسیم نشأت گرفته است. این نسبت به نام ضریب نگهداری نامگذاری شده است و هر چه مقدار آن بیشتر باشد مخاطره کمتری برای نمونه رسوب و یا خاک می‌توان متصور شد. برخی از محققین مانند موررا (۲۰۰۱)، سعیدی (۲۰۰۲) و ویدال (۲۰۰۹) آزمایشات استخراج متوالی را پس از آزمایشات جذب انجام دادند و نتیجه یکسانی که بیانگر غیر فیزیکی بودن پدیده جذب بود را ارائه کرده‌اند. بدین معنی که در غلظتهای پایین، به دلیل خالی بودن فضاهای جذب مکانیزم غالب همان جذب سطحی است. اما با افزایش غلظت فلزات هدف و پس از اشباع شدن مکانهای جذب، فلزات در تشکیل پیوند با فازهای قابل مبادله، کربناته، اکسیدهای آهن و منگنز و مواد آلی مشارکت خواهند نمود. علاوه بر آن در سه تحقیق مذکور اثرات فلز رقابتی نیز در فرآیند جذب مشاهده شده است که نتیجه کلی آن بیانگر میزان جذب کمتر فلزات در حضور فلز رقابتی نسبت به شرایط تک فلزی بود.

با توجه به مطالعات پیشین می‌توان بیان داشت تحقیقات پیرامون توسعه شاخصهایی به منظور ارزیابی مخاطره آزادسازی فلزات سنگین و سنجش وضعیت آلودگی رسوبات به آلاینده‌های فلزی همچنان ادامه دارد. از اینرو در این تحقیق سعی بر آن است شاخصی به همین منظور توسعه داده شود که در آن از ایده تجمیعی بودن شاخص ناشی از تحقیقات هاکانسن<sup>۱</sup> (۱۹۸۰) و یا نتایج تفکیک شیمیایی چند مرحله ای به نحو مناسبی استفاده گردد. همچنین استفاده از تحلیل‌های آماری از دیگر مواردی است که می‌تواند در تدوین شاخص سنجش آلودگی فلزات سنگین مورد استفاده قرار گیرد.

---

<sup>1</sup> Hakanson

## **فصل ششم**

### **نمونه برداری و روش تحقیق**



با توجه به ماهیت پژوهش حاضر، در ادامه این بخش فرآیند مراحل نمونه‌برداری و آزمایشگاهی به همراه فلسفه چرایی و چگونگی آنها ارائه خواهد شد. همچنین فلسفه تدوین شاخصها بر اساس روشهای ذکر شده در ادبیات موضوع پرداخته خواهد شد.

## ۶-۱- نمونه‌برداری از رسوبات

### ۶-۱-۱- نمونه‌برداری سطحی

نمونه‌برداری از رسوبات به دو صورت سطحی و عمقی انجام شده است. نمونه‌برداری سطحی رسوبات با استفاده از نمونه‌بردار گراب (Ekman Sampler) به انجام رسیده است. لازم به ذکر است آزمایشات تعیین غلظت کل فلزات و تفکیک شیمیایی آنها بر روی نمونه‌های سطحی اعمال شده است. نتایج استخراج شده از این آزمایشات در نمونه رسوبات سطحی منجر به توسعه دو شاخص aRAC و  $mC_{dsce}$  شده است. جهت اجتناب از هرگونه خطا، نمونه‌ها با استفاده از قاشق پلاستیکی داخل زیپ‌کیپهای پلاستیکی قرار گرفت. نمونه‌ها تا انتقال به آزمایشگاه و شروع آزمایشات استخراج فلزات در دمای زیر ۴ درجه سانتی‌گراد نگهداری شد.

### ۶-۱-۲- نمونه‌برداری عمقی (مغزه)

جهت نمونه‌برداری عمقی از لوله‌های PVC به قطر ۵ سانتی‌متر استفاده شد. نمونه‌ها پس از انتقال به آزمایشگاه و تا زمان انجام آزمایشات در فریز نگهداری شد. پیش از انجام آزمایشات هر یک از نمونه‌های مغزه به برشهای یکسان با طول ۲/۵ سانتی‌متر تقسیم شد و آزمایشات شیمیایی بر روی این نمونه‌ها صورت گرفت. لازم به ذکر است نتایج آزمایشات بر روی نمونه‌های مغزی منجر به توسعه شاخص تجمیعی شدت آلودگی لگاریتمی شده است.

---

<sup>1</sup> Core Sediment Sample

## ۶-۲-۲- آزمایشات فیزیکی بر روی نمونه‌های رسوب سطحی

### ۶-۲-۱- دانه‌بندی

از هر ایستگاه دو نمونه مجزا جهت آزمایشات متفاوت برداشت شد. بخشی از نمونه‌های رسوب برداشت شده جهت انجام آزمایشات دانه‌بندی و تعیین درصد ریزدانه به آزمایشگاه منتقل شد.

### ۶-۲-۲- آزمایش تعیین میزان مواد آلی (LOI)

میزان مواد آلی هر یک از نمونه‌های رسوب بر اساس درصد کاهش وزن هر نمونه در دمای ۵۵۰ درجه سانتی‌گراد به مدت یک ساعت (Hakanson, 1980) و بر اساس رابطه زیر محاسبه شد.

$$LOI = \frac{w_0 - w_{550}}{w_0}$$

در رابطه فوق  $w_0$  و  $w_{550}$  به ترتیب برابر وزن اولیه نمونه و وزن پس از حرارت در دمای ۵۵۰ درجه سانتی‌گراد هستند.

## ۶-۳-۲- آزمایشات شیمیایی بر روی نمونه‌های رسوب سطحی

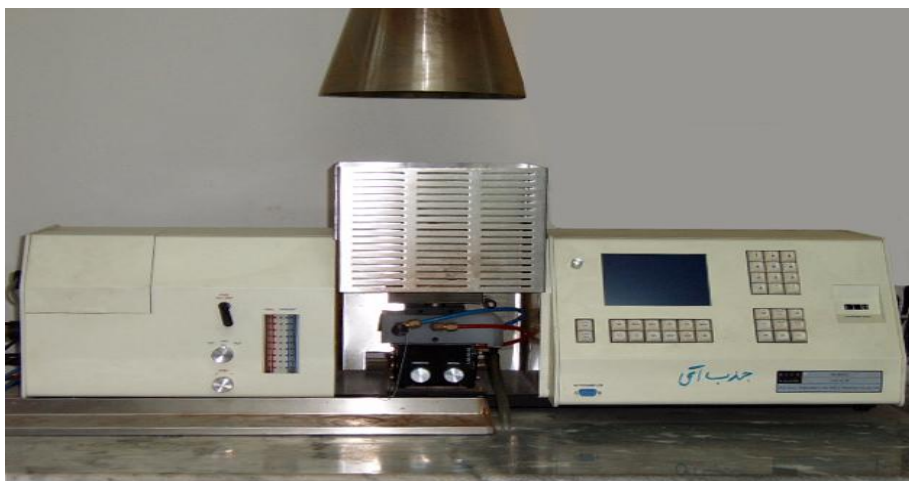
### ۶-۳-۱- آزمایش استخراج کل فلزات

جهت تعیین غلظت کل فلزات در نمونه‌های رسوب ابتدا نمونه‌ها از الک ۶۳ میکرون عبور داده شد و سپس سایر آزمایشات شیمیایی بر روی نمونه‌های ریزدانه عبوری از الک ذکر شده انجام شد. نمونه‌ها در دمای ۴۰ درجه سیلسیوس حد اقل به مدت ۲۴ ساعت تا رسیدن به وزن ثابت خشک شدند. پس از آن نمونه‌ها ی مربوط به آزمایشات شیمیایی در هاون پودر شده و جهت آزمایشات تجزیه کامل و تفکیک شیمیایی استفاده گردید. نمونه‌ها برای تجزیه کامل بر اساس روش US.EPA-3050 B هضم اسیدی ( $HCl/HNO_3/H_2O_2$ )

---

<sup>1</sup> Loss On Ignation

شدند. جهت تعیین غلظت فلزات در نمونه‌های رسوب پس از انجام آزمایشات استخراج فلزات از دستگاه جذب اتمی (مدل Buck Scientific 210VGP) استفاده شد. در شکل ۱-۶ دستگاه جذب اتمی نشان داده شده است.



شکل ۱-۶: دستگاه جذب اتمی مدل Buck Scientific 210VGP

در شکل ۲-۶ نیز مراحل هضم اسیدی نمونه‌ها نشان داده شده است.



شکل ۲-۶: مراحل هضم اسیدی و ترقیق نمونه‌های رسوب جهت آنالیز میزان فلزات سنگین

## ۶-۳-۲- آزمایش استخراج متوالی (تفکیک شیمیایی)

آزمایش استخراج متوالی جهت تعیین میزان مشارکت فلزات در پیوندهای مختلف انجام شد. جهت انجام آزمایشات استخراج متوالی بر روی رسوبات سطحی جمع‌آوری شده، روش ارائه شده تزییر که در بسیاری از مراجع بدان اشاره شده است مورد استفاده قرار گرفت (Tessier et al, 1979). مطابق این روش فلزات در ترکیب با پیوندهای قابل مبادله<sup>۱</sup>، کربناته، اکسیدهای منگنز و آهن، مواد آلی و پیوندهای بسیار سخت به صورت متوالی استخراج خواهند شد. چگونگی استخراج فلزات از پیوندهای مورد اشاره به صورت زیر بود:

پیوندهای قابل مبادله: یک گرم از نمونه خشک رسوب در دمای اتاق با ۱۰ میلی لیتر محلول یک مولار کلرید منیزیم ( $MgCl_2$ ) در  $pH=7$  به مدت یک ساعت به صورت پیوسته با همزن مخلوط می‌گردد. پس از گذشت یک ساعت از اختلاط فلزاتی که در پیوندهای بسیار سست قابل مبادله هستند جدا خواهند شد. پیوندهای کربناته: باقیمانده حاصل شده از مرحله قبل با ۱۰ میلی لیتر محلول یک مولار استات سدیم در دمای اتاق و در  $pH=5$  به مدت پنج ساعت مخلوط می‌گردد. لازم به ذکر است برای تنظیم  $pH$  بهتر است از اسید استیک استفاده گردد.

پیوندهای اکسید آهن و منگنز: مخلوط باقیمانده از مرحله دوم به مدت ۶ ساعت به همراه ۲۰ میلی لیتر  $NH_2OH.HCL$  ۰/۰۴ مولار در ۲۵٪ حجمی اسید استیک، در دمای ۱۰۰ درجه سانتی گراد حرارت می‌بیند. پیوندهای آلی: برای استخراج فلزات سنگین از پیوندهای آلی، به مخلوط باقیمانده از مرحله سوم ۳ میلی لیتر اسید نیتریک ۰/۰۲ مولار و ۵ میلی لیتر آب اکسیژنه ۳۰٪ افزوده خواهد شد. همچنین با استفاده از اسید نیتریک  $pH$  محلول بر روی ۲ تنظیم خواهد شد. سپس مخلوط به مدت ۲ ساعت در دمای ۱۰۰ درجه سانتی گراد حرارت داده خواهد شد. پس از این مرحله ۳ میلی لیتر آب اکسیژنه ۳۰٪ به نمونه اضافه می‌شود و با اسید استیک  $pH$  آن بر روی ۲ تنظیم خواهد شد و مجدداً به مدت ۳ ساعت در دمای ۱۰۰ درجه سانتی گراد حرارت داده خواهد شد. پس از خنک شدن، ۵ میلی لیتر استات آمونیوم ۳/۲ مولار در ۲۰

<sup>1</sup> Exchangeable

درصد حجمی اسید استیک به مخلوط افزوده می‌شود. پس از آن نمونه به ۱۰۰ میلی لیتر ترقیق شده و مدت ۳۰ دقیقه به صورت پیوسته مخلوط خواهد شد.

پیوندهای باقیمانده (بسیار سخت): برای استخراج فلزات از پیوندهای بسیار سخت از هضم اسیدی مواد باقیمانده از مرحله چهارم با اسید پرکلریک و اسید فلئوریدریک مخلوط می‌گردد.

## ۶-۴- روش توسعه شاخص‌ها در تحقیق حاضر

برای پیشنهاد شاخصی به منظور ارزیابی کیفیت رسوبات محیط مورد نظر در این پروژه با توجه به اینکه مقادیر طبیعی و زمینه ای واقعی و رسمی غلظت فلزات در منطقه مورد مطالعه تا کنون از سوی مراجع ذیصلاح اعلام نشده است سعی بر آن بود که شاخص به نحوی پیشنهاد گردد که بیشتر مبتنی بر نتایج آزمایشات شیمیایی میدانی و حداکثر کارهای آماری باشد تا مبتنی بر مقایسه با مقادیر زمینه ای یا مقادیر مرجع گردد.

بدیهی است که در صورت انجام تحقیقات کافی و اعلام رسمی مقادیر زمینه، مرجع و سطوح اقدام برای غلظت فلزات در رسوبات این محیط می‌توان شاخصها را اصلاح نموده یا تغییر داد. دو شاخص کاربردی و نسبتاً ساده مبتنی بر نتایج آنالیز کامل فلزات و تفکیک شیمیایی برای ارزیابی آلودگی رسوبات به فلزات سنگین در این گزارش پیشنهاد می‌گردد. توضیح و نحوه محاسبه و بکارگیری و خط کش ارزشیابی آنها در بخشهای زیر ارائه شده است.

## ۶-۴-۱- شاخص درجه آلودگی اصلاح شده با تفکیک شیمیایی<sup>۱</sup> (mC<sub>dsce</sub>)

این شاخص بر شالوده شاخص درجه آلودگی تعدیل شده که توسط ابراهیم<sup>۲</sup> (۲۰۰۵) ارائه شده بود بنا نهاده شده است. شاخص ابراهیم نیز خود بر اساس شاخص درجه آلودگی هاکانسون ۱۹۸۰ ارائه شده بود. در

<sup>۱</sup> modified Contamination degree based on sequential chemical extraction

<sup>۲</sup> Abraham

شاخص پیشنهادی این محقق به جای استفاده از غلظت زمینه ای، مرجع یا مقدار فلز در حالت غیر آلوده (که تعیین آن در شرایط حاضر معمولاً مشکل است و برای ایران نیز این کار انجام نشده است) مجموع مقدار غلظت فلز در سه مرحله آخر آزمایش تفکیک شیمیایی در نظر گرفته می شود. استفاده از نتایج تفکیک شیمیایی در شاخص مورد نظر در شرح خدمات پروژه نیز مورد تأکید قرار گرفته است. انتخاب مجموع مراحل ۳ و ۴ و ۵ آزمایش تزییر به عنوان مقداری معادل تقریبی طبیعی و مرجع بر اساس این حقایق علمی که در شرایط طبیعی فلزات در پیوندهای آهن، منگنز، سولفیدها و فازهای سخت قرار دارند و معمولاً با تغییر شرایط اکسیژن و رداکس محیط آبی نیز انتقال فلزات میان پیوندهای سولفیدی و اکسیدهای آهن و منگنز صورت می گیرد، استوار است. از این دیدگاه مشارکت فلزات در این پیوندها تغییر می کند اما میزان آزاد شدن آنها و ورود به حالت محلول چندان زیاد نیست. از سوی دیگر فلزات درون پیوندهای سست و کربناته با تغییرات اندک شیمی-فیزیک آب (به خصوص pH، رداکس و قابلیت هدایت الکتریکی آب) می توانند از فاز رسوب آزاد شوند. بنابراین همانطور که در ادبیات موضوع هم بر اساس این واقعیت شاخصی برای ارزیابی سمیت فلزی رسوبات توسط پرین و همکاران<sup>۱</sup> (۱۹۸۵) تدوین شده است و سایر محققین هم بر همین اساس مطالعات زیادی را منتشر کرده اند (Mashal et al. 2009; Yi et al. 2011; Liu et al. 2011; Miretzky et al. 2011).

فلزات موجود در دو مرحله اول آزمایش تزییر به عنوان مقادیر خطر آفرین با احتمال آزاد شدن بالا که می توانند سبب آلودگی شوند در این شاخص نظر گرفته شده است.

بنابراین رابطه زیر برای محاسبه شاخص درجه آلودگی اصلاح شده با تفکیک شیمیایی پیشنهاد می شود:

$$mC_{dsce} = \frac{\sum_{i=1}^n C_{fi}}{n}$$

$$C_f = \frac{C_m}{C_{scc(3-5)}}$$

در رابطه فوق n بیانگر تعداد عناصر آنالیز شده، و i نشاندهنده آمین عنصر یا آلاینده است. همچنین در

<sup>۱</sup>. Perin et al.

رابطه  $C_f$  نیز  $C_m$  مجموع غلظت فلز در پنج مرحله تفکیک شیمیایی یا غلظت کل فلز در رسوب و  $C_{sce}$  (3-5) بیانگر مجموع غلظت همان فلز در سه مرحله آخر آزمایش تفکیک شیمیایی می باشد. بر اساس نتایج مطالعات پرین و همکاران (۱۹۸۵) نمونه رسوبی که بین صفر تا ۱۰ درصد غلظت آن در پیوندهای مرحله اول و دوم آزمایش تزییر باشد کم خطر تلقی می گردد. به عبارت دیگر حضور حدود ۹۰٪ یا بیشتر از عنصر در پیوندهای مراحل ۳ تا ۵ این آزمایش نشانگر عدم وجود آلودگی خواهد بود. لازم به ذکر است در رابطه فوق مقادیر غلظت هر فلز بر میزان مشارکت همان فلز در سه فاز سخت پیوندی نرمال خواهد شد. این امر در کنار تخصیص ضریب سمیت متفاوت برای هر فلز منجر به در نظر گرفتن پتانسیل خطر و آلودگی بیشتر برای فلزاتی مانند جیوه یا کادمیوم در مقایسه با فلزات کم خطرتر مانند روی خواهد شد. به عبارت دیگر از آنجائیکه فلزاتی مانند جیوه و یا کادمیوم در مقایسه با فلزاتی مانند روی و یا مس به طور معمول مشارکت بیشتری در فازهای سست پیوندی دارند، رابطه پیشنهادی با رویکرد نرمال سازی شدت آلودگی بیشتری برای فلزات جیوه و کادمیوم در نظر می گیرد. با توجه به توضیحات ارائه شده خط کش تفسیر نتایج این شاخص جدید به ترتیب زیر ارائه می شود:

جدول ۶-۱: طبقه بندی نتایج شاخص آلودگی اصلاح شده با تفکیک شیمیایی  $mC_{dsce}$

میزان $mC_{dsce}$	طبقه آلودگی
$mC_{dsce} \leq 1$	کاملاً غیر آلوده
$1 \leq mC_{dsce} \leq 1/15$	غیر آلوده
$1/15 \leq mC_{dsce} \leq 1/5$	کمی آلوده
$1/5 \leq mC_{dsce} \leq 2$	آلوده
$2 \leq mC_{dsce}$	بسیار آلوده

## ۶-۴-۲- شاخص تجمیعی ارزیابی خطر<sup>۱</sup> (a RAC)

این شاخص بر اساس نتایج تفکیک شیمیایی و بر اساس شاخص معتبر کد ارزیابی ریسک (RAC) توسعه داده شده است. کد ارزیابی ریسک که اولین بار توسط پرین و همکاران (۱۹۸۵) ارائه شده و توسط محققین بسیاری بکار گرفته شده است (Mashal et al. 2009; Yi et al. 2011; Liu et al. 2011; Miretzky et al. 2011) بر اساس نتایج تفکیک شیمیایی تزییر برای هر فلز ارائه شده است.

محاسبه شاخص RAC بنا بر آنچه پرین و همکاران (۱۹۸۵) پیشنهاد داده بودند بر اساس نتایج تفکیک شیمیایی باروش تزییر به ترتیب زیر بوده است:

$$RAC = 100 \times \frac{\text{metal content in exchangeable fraction} + \text{metal content in carbonate fraction}}{\text{Total metal content}}$$

بنابراین درصد حضور هر فلز در مجموع پیوندهای سست و کربناته RAC (کد ارزیابی ریسک) خوانده می شود.

برای در دست داشتن یک ابزار که بتوان بر اساس آن با مجموعه نتایج مربوط به همه فلزات مورد مطالعه را یکجا مورد ارزیابی قرار داد شاخص RAC را به صورت تجمیعی و تحت عنوان شاخص a RAC پیشنهاد می شود. نحوه بکار گیری و رابطه آن به ترتیب زیر است:

این شاخص برای نمونه ای که در آن برخی از یا همه عناصر مس، روی، کروم، سرب، کادمیم، جیوه، نیکل و آرسنیک اندازه گیری شده است کاربرد دارد. چون برای اصلاح شاخص RAC از ضرایب سمیت فلزات در رسوب استفاده شده و این ضرایب توسط هاگانسون برای عناصر مذکور ارائه شده است.

ضرایب سمیت ( $w_i$ ) این عناصر در رسوبات بر اساس مطالعات هاگانسون (۱۹۸۰) عبارتند از: Cu=5, Zn=1, Cr=2, Pb=5, Cd=30, Hg=40, As=10, Ni=2

بر این اساس معادله مورد نظر به ترتیب زیر خواهد بود:

<sup>۱</sup>. aggregated Risk Assessment Code



$$aRAC = \frac{\sum_{i=1}^n w_i RAC_i}{\sum_{i=1}^n w_i}$$

در معادله فوق  $(RAC)_i$  کد ارزیابی ریسک برای عنصر  $i$  و  $w_i$  ضریب سمیت عنصر  $i$  می باشد. بر اساس این معادله درصد حضور هر عنصر در پیوندهای سست و کربناته هر نمونه در ضریب سمیت آن عنصر ضرب شده و حاصل جمع این ضرب برای تمام فلزات مورد مطالعه بر حاصل جمع ضرایب سمیت عناصر مورد مطالعه در تحقیق مورد نظر تقسیم می گردد.

مزیت این شاخص قابلیت ارزیابی آلودگی و ریسک فلزات در رسوب با قابلیت در نظر گرفتن همزمان نتایج آنالیز چند عنصر سنگین می باشد. همچنین در این معادله همه عناصر از نظر ایجاد آلودگی در رسوب و خطر مرتبط با آن مساوی فرض نشده و عناصر سمی تر مانند کادمیم، جیوه و آرسنیک وزن بیشتری در معادله دارند. جدول تفسیر اعداد حاصل از ضریب  $aRAC$  به ترتیب زیر است.

جدول ۶-۲: طبقه بندی خطر آلودگی فلزات در رسوب بر اساس شاخص جدید  $aRAC$

$aRAC$	سطح خطر آلودگی فلزات
<۱	بی خطر
۱-۱۰	کم خطر
۱۱-۳۰	خطر متوسط
۳۱-۵۰	پر خطر
>۵۰	بسیار پر خطر

شایان ذکر است هیچ یک از شاخصهای آرایه شده فوق برای محاسبه در مورد عناصری که منشا زمینی قابل توجه داشته باشند توصیه نمی گردد. بنا براین بکارگیری این شاخصها برای عناصر آهن، منگنز، کلسیم و

آلومینیم نتایج قابل اعتنا در بر نخواهد داشت و مورد تایید نیست.

### ۶-۴-۳- شاخص شدت آلودگی<sup>۱</sup> لگاریتمی

شاخص جدید بر حسب درجه بندی لگاریتم توسعه داده شده است. در رابطه پیشنهادی برای شاخص جدید از غلظت زمینه آلاینده‌ها در منطقه مورد مطالعه استفاده شده است. جهت تعیین غلظت زمینه هر یک از آلاینده‌ها از نمونه برداری مغزی و روشهای آماری جهت تعیین غلظت زمینه استفاده می‌شود. یکی از نقاط ضعف شاخص آلودگی مولر که مبنایی لگاریتمی دارد، مشخص نبودن غلظت زمینه در نواحی مختلف است. بر اساس رابطه پیشنهادی مولر جهت غلظت زمینه می‌توان از مقادیر فلزات در پوسته زمین و یا شیل استفاده نمود. این امر می‌تواند سبب ایجاد خطا در محاسبه شاخص به خصوص در مناطقی که مقادیر غلظت زمینه با پوسته زمین متفاوت است گردد. همچنین به دلیل نبود غلظت زمینه برای آلاینده‌های هیدروکربنی و آفت کشها، رابطه پیشنهادی مولر با همان شکل قابل استفاده برای تمامی آلاینده‌ها و نواحی مختلف نیست. از اینرو رابطه لگاریتمی زیر جهت فائق آمدن بر محدودیتهای مورد اشاره توسعه داده شده است.

$$I_{PI} = \log_2^{(C_f)}$$

در رابطه فوق Cf به صورت مقابل تعریف می‌شود:

$$C_{fi} = \frac{C_i}{B_i}$$

همچنین شاخص تجمیعی شدت آلودگی لگاریتمی نیز به صورت رابطه زیر تعریف می‌شود:

$$aI_{PI} = \frac{\sum_{i=1}^n I_{PI}}{n}$$

---

<sup>1</sup> Index on pollution intensity

در این رابطه  $C_i$  غلظت آلاینده (اعم از آلاینده‌های فلزی، هیدروکربنی و سموم و آفت کش) در نمونه  $A_m$  و  $B_i$  غلظت زمینه همان آلاینده در منطقه مورد مطالعه است. نکته مهم در رابطه فوق چگونگی محاسبه غلظت زمینه به گونه‌ای است که رابطه فوق قادر به استفاده در نواحی متفاوت زمین‌شناسی باشد و نتایج قابل اطمینانی ارائه دهد. از اینرو پیشنهاد می‌شود از محاسبات آماری جهت سنجش میزان غلظت زمینه انواع آلاینده‌ها با استفاده از نمونه‌برداری مغزی استفاده شود. به عبارت دیگر مقدار  $B_i$  برای هر آلاینده از روشهای آماری ارائه شده جهت تعیین غلظت زمینه محاسبه خواهد شد. از اینرو در این بخش پیشنهاد می‌گردد از نمونه‌برداری مغزی به همراه روش  $2\sigma$  تکرار شونده جهت تعیین میزان غلظت زمینه هر نوع آلاینده در مناطق مختلف استفاده شود. طبقه‌بندی زیر نیز جهت سنجش نهایی نمونه‌های مورد مطالعه با استفاده از شاخص  $I_{PI}$  پیشنهاد می‌شود.

جدول ۳-۶: طبقه بندی آلودگی فلزات در رسوب بر اساس شاخص  $I_{PI}$

وضعیت آلودگی رسوب	رده $I_{PI}$	عدد بدست آمده برای $I_{PI}$
آلودگی بسیار شدید	۵	$>4$
آلودگی شدید	۴	۳-۴
آلودگی زیاد	۳	۲-۳
آلودگی متوسط	۲	۱-۲
آلودگی کم	۱	۰-۱
غیرآلوده	۰	$<0$

همانطور که در بخشهای پیشین نیز بدان اشاره شد، علاوه بر منابع طبیعی ورود فلزات به محیط زیست، توسعه صنعتی و گسترش شهرنشینی نیز منجر به ورود مقادیر قابل توجهی از فلزات سنگین به محیط زیست علاوه بر منابع طبیعی آن شده است (Wu et al., 2007). تعیین مقادیر زمینه برای آلاینده‌های فلزی از یک سو به تمییز دادن و تفکیک میزان اثر منابع آلودگی انسان‌ساخت کمک می‌کند و از سوی دیگر ارزیابی دقیقتر وضعیت آلودگی فلزات در پیکره‌های آبی را به ارمغان می‌آورد. روشهای آماری متعددی جهت

تعیین سطح زمینه فلزات توسعه داده شده است (Tobías et al., 1997; Roca et al., 2012; Matschullat et al., 2000). بیشتر این روشها بر مبنای محاسبه انحراف معیار ( $\sigma$ )، میانگین داده‌ها و حذف داده‌های پرت توسعه یافته‌اند (Matschullat et al., 2000). همچنین مطالعه نمونه‌های رسوب مغزی یکی از ابزارهای توانمندی است که اطلاعات ارزنده‌ای از سطح طبیعی و انسان‌ساخت فلزات در طی سالیان متمادی در اختیار قرار می‌دهد (Winkels et al. 1993; Buckley et al. 1995; Badr et al., 2009; Valette-Silver, 1993; Callaway et al., 1998; Alve et al., 2009; Lepland et al., 2010). از اینرو در این بخش مطالعات بر روی چهار نمونه مغزی در بخشهای مختلف تالاب انزلی به همراه تعیین غلظت زمینه فلزات با استفاده از روشهای آماری متداول صورت پذیرفته است و نتایج در ادامه ارائه می‌شود.

#### ۶-۴-۴- تعیین غلظت زمینه

محاسبه غلظت زمینه فلزات به دلیل افزایش آگاهی و حساسیت عمومی نسبت به مسائل محیط زیست، همچنین افزایش تعداد و مقدار ورود آلاینده‌های فلزی به پیکره‌های آبی از اهمیت بسزایی برخوردار است (Matschullat et al., 2000). روشهای متعددی جهت محاسبه غلظت زمینه پارامترهای آلاینده توسعه داده شده است (Matschullat et al., 2000). روشهای  $2\sigma$ ،  $4\sigma$  تکرارشونده و تابع توزیع محاسبه شده از جمله متداول‌ترین روشهای توسعه یافته در این زمینه به شمار می‌روند. در روش  $4\sigma$  میانگین و انحراف معیار داده‌ها محاسبه شده و سپس داده‌هایی که خارج از محدوده  $\pm 4\sigma$  هستند، حذف می‌گردد. مقدار میانگین  $+2\sigma$  در مجموعه داده‌های جدید به عنوان حد بالای سطح غلظت زمینه محسوب می‌گردد (Matschullat et al., 2000). در روش  $2\sigma$  تکرارشونده حذف داده‌های پرت در محدوده مقدار میانگین  $+2\sigma$  صورت می‌پذیرد. این عمل تا آنجا ادامه می‌یابد که داده پرتی یافت نشود. بر این اساس، مقدار میانگین  $+2\sigma$  در آخرین مجموعه کاهش یافته به عنوان حد بالای سطح غلظت زمینه به شمار می‌رود (Matschullat et al., 2000). در رویکرد تابع توزیع محاسبه شده، مقادیر غلظتها در محدوده کمینه تا میانه

داده‌ها به صورت متناظر منعکس<sup>۱</sup> می‌شوند. این فرآیند با در نظر گرفتن فاصله هر یک از داده‌ها با مقدار میانه و افزودن این فاصله به مقدار میانه به صورت متناظر حاصل می‌شود تا مجموعه جدیدی از داده‌ها بدست آید. مقدار میانگین  $+ 2\sigma$  در مجموعه جدید به عنوان سطح بالای غلظت زمینه برای هر پارامتر محسوب می‌شود (Matschullat et al., 2000).

---

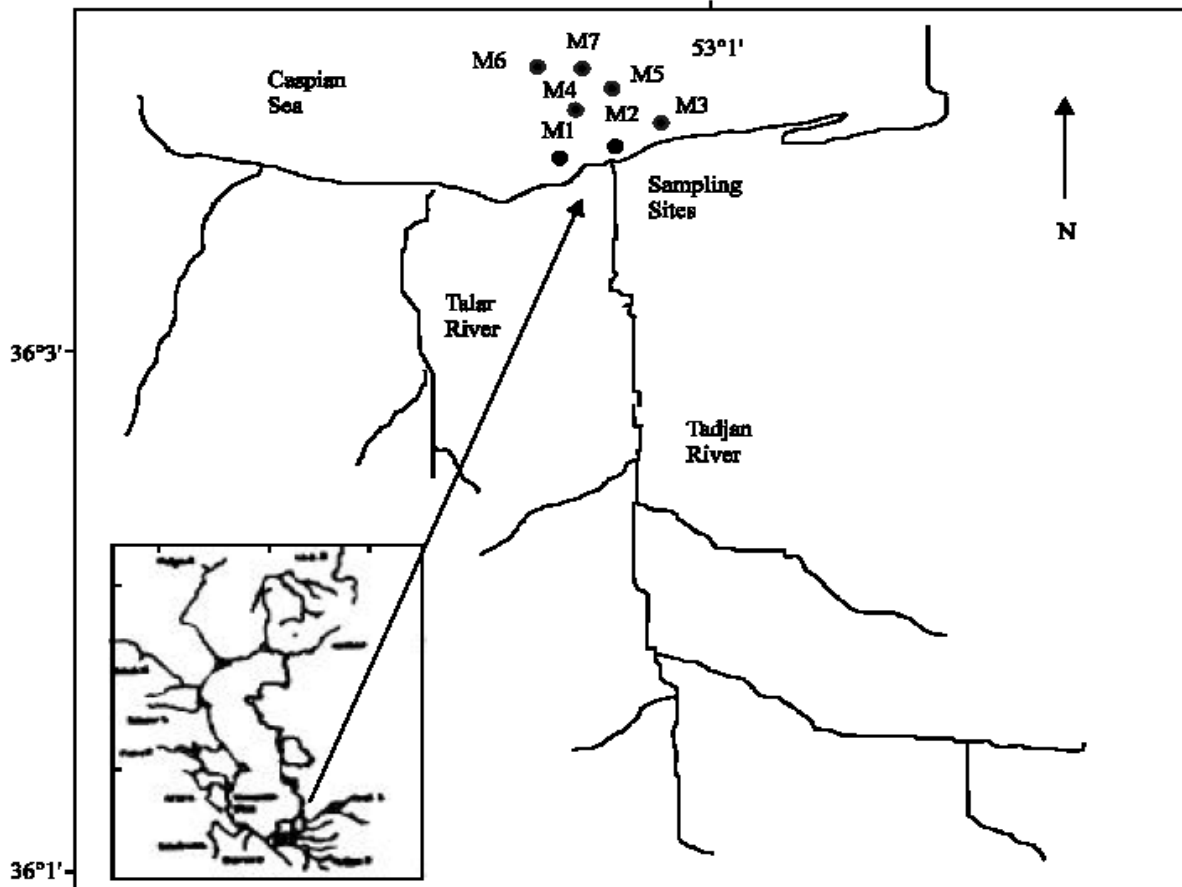
<sup>۱</sup> mirror

## فصل هفتم

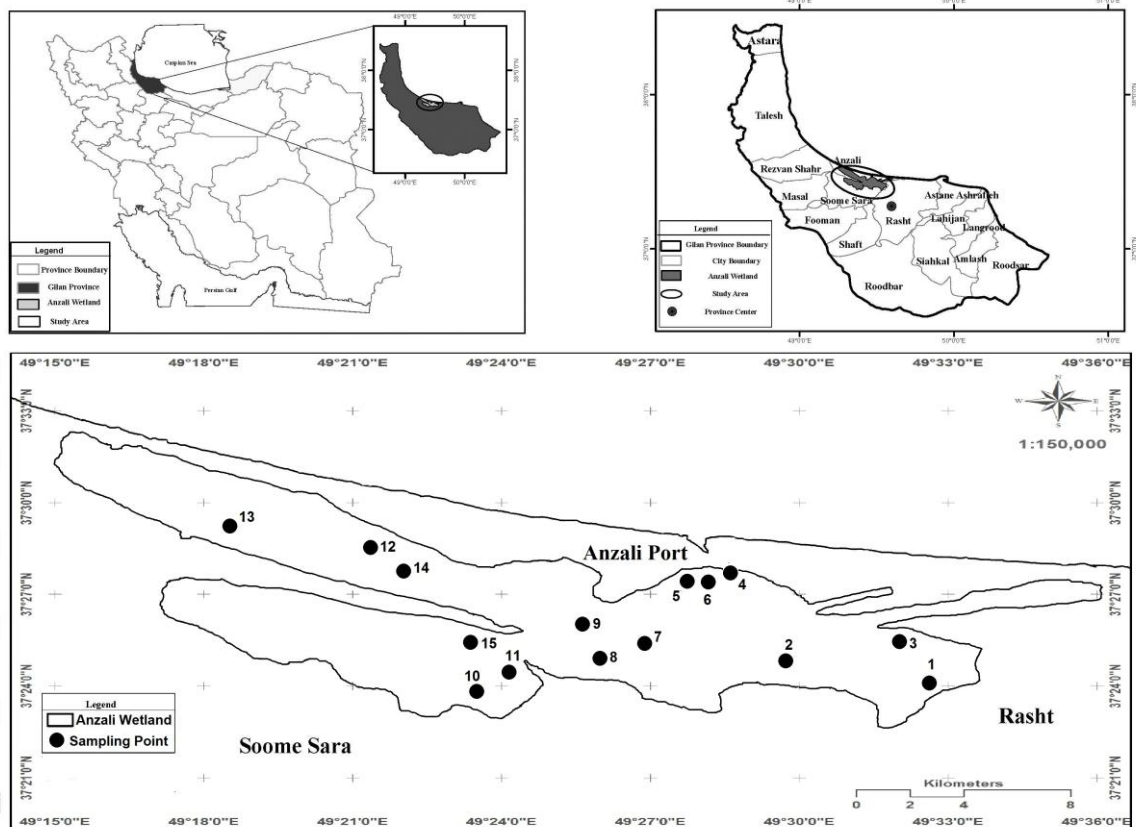
### نتایج

## ۷-۱- نتایج آنالیز رسوبات سطحی و تفکیک شیمیایی

جهت بررسی وضعیت آلودگی رسوبات سطحی دریای خزر بر مبنای شاخصهای ارایه شده و ارزیابی مناسب بودن این شاخصها نتایج آنالیز شیمیایی نمونه‌های رسوب سطحی از بستر سواحل جنوبی خزر و همچنین نمونه رسوبات مغزه تالاب انزلی (جهت استفاده برای دو شاخص اول) مورد استفاده قرار گرفت. شکل ۷-۱ و ۷-۲ نشان دهنده موقعیت نمونه‌ها می‌باشند. همچنین در جدولهای ۷-۱ و ۷-۲ مختصات جغرافیایی مکانهای نمونه‌برداری ارائه شده در شکل‌های ۷-۱ و ۷-۲ ارائه شده است. لازم به یادآوری است نتایج آنالیز فلزات و تفکیک شیمیایی آنها در رسوبات سطحی منجر به توسعه شاخصهای aRAC و  $mC_{dsce}$  شده است. همچنین نتایج آنالیز کل فلزات در نمونه رسوب مغزه، توسعه شاخص شدت آلودگی لگاریتمی را در پی داشته است.



شکل ۷-۱: موقعیت نمونه‌های رسوبات بستر در حوزه مرکزی بخش جنوبی دریای خزر



شکل ۷-۲: موقعیت نمونه‌های سطحی رسوبات بستر در تالاب انزلی (جنوب غربی دریای خزر)

جدول ۷-۱: مختصات جغرافیایی نمونه‌های رسوبات بستر در حوزه مرکزی بخش جنوبی دریای خزر

مختصات	شماره ایستگاه
36°48'53.09"(N)-53°06'48.65"(E)	M1
36°48'55.13"(N)-53°06'54.95"(E)	M2
36°49'01.85"(N)-53°07'03.50"(E)	M3
36°49'05.82"(N)-53°06'51.66"(E)	M4
36°49'08.22"(N)-53°06'53.01"(E)	M5
36°49'11.28"(N)-53°06'52.01"(E)	M6
36°49'11.71"(N)-53°05'93.21"(E)	M7



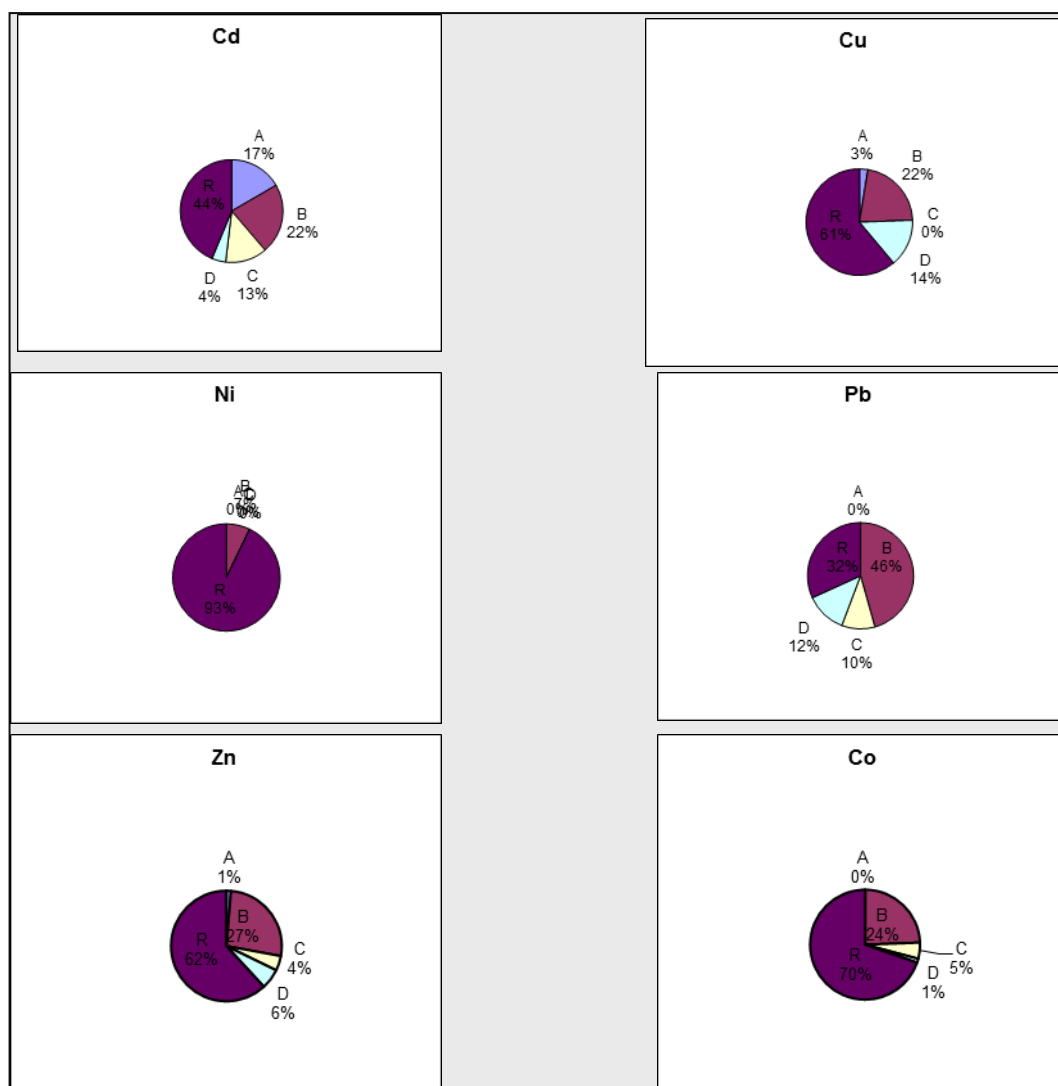
جدول ۷-۲: مختصات جغرافیایی نمونه‌های سطحی رسوبات بستر در تالاب انزلی

مختصات	شماره ایستگاه
37°26'47.82"(N)-49°35'44.74"(E)	1
37°25'38.74"(N)-49°33'21.08"(E)	2
37°24'35.16"(N)-49°33'14.43"(E)	3
37°27'51.5"(N)-49°28'19.6" (E)	4
37°28'12.7"(N)-49°27'44.2" (E)	5
37°28'43.3"(N)-49°27'39.7" (E)	6
37°25'56.2"(N)-49°26'59.2" (E)	7
37°25'10.6"(N)-49°25'39.7" (E)	8
37°26'10.4"(N)-49°25'28.7" (E)	9
37°24'26.1"(N)-49°24'17.2" (E)	10
37°23'55"(N)-49°23'33.9" (E)	11
37°28'44.9"(N)-49°21'25.5" (E)	12
37°29'31.9"(N)-49°17'53.2" (E)	13
37°27'43.1"(N)-49°22'3.4" (E)	14
37°25'25.9"(N)-49°23'56.5" (E)	15

از میان نمونه‌های بخش مرکزی جنوب خزر سه نمونه M5, M4 و M7 مورد آنالیز تفکیک شیمیایی پنج مرحله‌ای تیزر قرار گرفت. میانگین نتایج آنالیز ۵ مرحله برای سه نمونه در جدول ۷-۳ و شکل ۷-۳ نشان داده شده است.

جدول ۷-۳: نتایج تفکیک شیمیایی رسوبات بخش مرکزی حوزه جنوبی خزر

نمونه	مرحله استخراج	Cd	Cu	Mn	Ni	Pb	Zn	Co
		PPm						
M <sub>4</sub>	A	۱/۷	۰	۰/۳	۰	۰	۰/۱	۰
	B	۲/۳	۱/۴	۴۰۰	۱/۹	۱۷/۵	۱۴/۶	۱/۵
	C	۱/۳	۰	۶۷/۵	۰	۴/۶	۰/۵	۰
	D	۰/۵	۱	۲۵	۰	۵	۱/۵	۰/۲
	R	۳/۹	۳/۸	۶۲/۲	۳۳/۹	۱۶/۲	۳۵/۴	۱۶/۶
M <sub>5</sub>	A	۱/۶	۰/۵	۰	۰	۰	۰/۷	۰
	B	۳	۱/۱	۵۸۲	۳/۷	۲۱/۶	۱۶/۶	۵/۷
	C	۱/۷۵	۰	۱۰۰/۸	۰	۳/۱	۲/۱	۲/۶
	D	۰/۴	۰/۸	۴۱	۰	۴/۸	۳/۱	۰/۳
	R	۶/۱۵	۳/۲	۵۹/۲	۴۴/۷	۱۶	۳۵/۵	۷/۶
M <sub>7</sub>	A	۲/۶	۰	۱/۱	۰	۰	۱/۴	۰
	B	۲/۳	۱/۶	۴۳۰	۱/۴	۱۹/۱	۱۳/۲	۵/۲
	C	۱/۴۵	۰	۷۸/۴	۰	۵/۳	۴/۶	۰
	D	۰/۶	۰/۹	۵۱	۰	۶/۱	۵/۲	۰/۲
	R	۵/۰۵	۴/۴	۵۹/۴	۱۲/۴	۸/۳	۳۲/۳	۱۱/۳
میانگین	A	۱/۹	۰/۱۶	۰/۴۶	۰	۰	۰/۷۳	۰
	B	۲/۵۳	۱/۳۶	۴۷۰/۶	۲/۳۳	۱۹/۴	۱۴/۸	۴/۱۳
	C	۱/۵	۰	۸۲/۲	۰	۴/۳	۲/۴	۰/۸
	D	۰/۵	۰/۹	۳۹	۰	۵/۳	۳/۳	۰/۲
	R	۵	۳/۸	۶۰/۲	۳۰/۳	۱۳/۵	۳۴/۴	۱۱/۸



شکل ۷-۳: میانگین نتایج تفکیک شیمیایی سه نمونه رسوب از بخش مرکزی جنوب دریای خزر

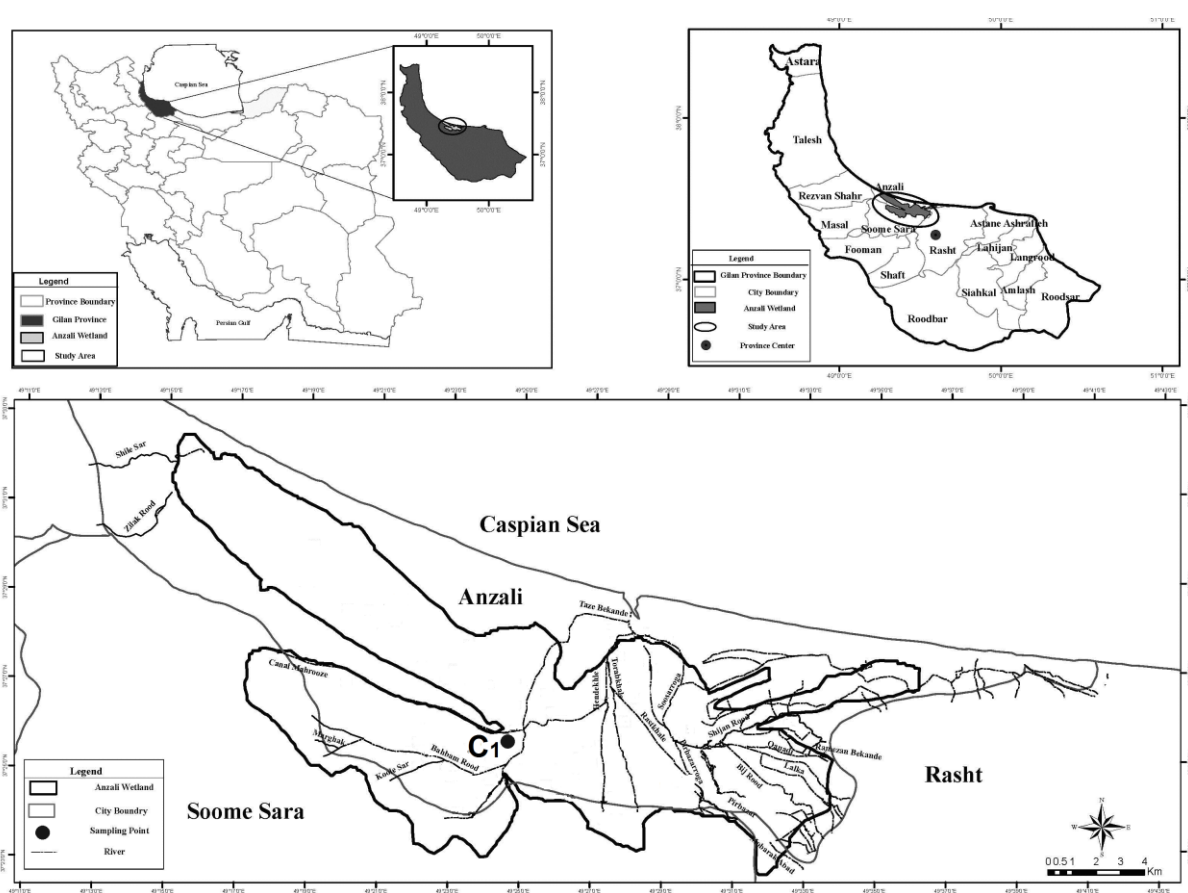
میانگین نتایج نمونه های تالاب انزلی نیز در جدول شماره ۷-۴ ارائه شده است.

جدول ۴-۷: نتایج تفکیک شیمیایی نمونه های رسوبات سطحی تالاب انزلی

غلظت	فاز پیوندی	فلز	غلظت	فاز پیوندی	فلز
۳۱/۸۸	کل (mg/kg)	Pb	۶۳/۶۹	کل (mg/kg)	Cu
۲۳/۵۵	قابل مبادله (%)		۱/۴۱	قابل مبادله (%)	
۱۲/۱۴	کربناته (%)		۱۰/۶۷	کربناته (%)	
۲۱/۱۴	متصل به اکسیدهای آهن و منگنز (%)		۴/۶	متصل به اکسیدهای آهن و منگنز (%)	
۱۶/۶	فاز آلی (%)		۳۸/۱۵	فاز آلی (%)	
۸۴/۵۵	کل (mg/kg)	Ni	۱۳۱/۴۶	کل (mg/kg)	Zn
۱۱/۶۴	قابل مبادله (%)		۱/۹۶	قابل مبادله (%)	
۱۴/۱۳	کربناته (%)		۱۴/۷۸	کربناته (%)	
۱۰/۲۴	متصل به اکسیدهای آهن و منگنز (%)		۲۸/۳۶	متصل به اکسیدهای آهن و منگنز (%)	
۸/۵	فاز آلی (%)		۱۴/۱۹	فاز آلی (%)	
۰/۵۱	کل (mg/kg)	Cd	۵۵/۸۳	کل (mg/kg)	Cr
۲۵/۶۸	قابل مبادله (%)		۵/۵۹	قابل مبادله (%)	
۴۰/۱	کربناته (%)		۲/۳۶	کربناته (%)	
۳۵/۶۸	متصل به اکسیدهای آهن و منگنز (%)		۱۱/۸۲	متصل به اکسیدهای آهن و منگنز (%)	
۲/۳	فاز آلی (%)		۱۲/۷۳	فاز آلی (%)	

## ۷-۲- نتایج آنالیز رسوبات مغزه و شاخص شدت آلودگی لگاریتمی

لازم به ذکر است همانطور که پیشتر در فصل ششم بیان شده بود، نتایج آنالیز غلظت کل فلزات در نمونه مغزه به همراه تعیین غلظت زمینه آنها جهت توسعه شاخص شدت آلودگی لگاریتمی به کار رفته است. از اینرو جهت ارزیابی شاخص  $I_{Pi}$  از نتایج نمونه مغزی رسوبات که از تالاب انزلی گرفته شده است (شکل ۷-۴)، استفاده گردید. نتایج آنالیز غلظت کل فلزات در نمونه مغزه به همراه مقادیر غلظت زمینه‌ای محاسبه شده و مقادیر شاخص شدت آلودگی لگاریتمی در جدول ۷-۵ ارائه شده است.



شکل ۷-۴: موقعیت نقطه نمونه برداری مغزی رسوب در تالاب انزلی

جدول ۷-۵: غلظت فلزات سنگین در نمونه مغزی رسوبات تالاب انزلی و مقادیر شاخص I<sub>PI</sub> برای هر فلز.

I <sub>PIi</sub>	C <sub>fi</sub>	Cd	I <sub>PIi</sub>	C <sub>fi</sub>	Ni	I <sub>PIi</sub>	C <sub>fi</sub>	Pb	I <sub>PIi</sub>	C <sub>fi</sub>	Cr	I <sub>PIi</sub>	C <sub>fi</sub>	Zn	I <sub>PIi</sub>	C <sub>fi</sub>	Cu	نمونه
0.30	1.23	0.17	0.00	1.00	79.33	0.66	1.58	24.45	-0.25	0.84	38.99	0.17	1.12	128.22	0.04	1.03	59.19	C <sub>1-1</sub>
0.29	1.22	0.17	-0.12	0.92	73.17	0.23	1.17	18.20	-0.30	0.81	37.70	0.06	1.04	118.97	-0.01	0.99	57.17	C <sub>1-2</sub>
0.38	1.30	0.18	-0.08	0.94	74.87	0.02	1.01	15.71	-0.13	0.91	42.28	0.08	1.06	120.72	0.08	1.05	60.60	C <sub>1-3</sub>
0.46	1.38	0.19	-0.05	0.97	76.72	-0.05	0.97	14.96	-0.28	0.82	38.20	0.06	1.04	119.25	0.10	1.07	61.64	C <sub>1-4</sub>
0.17	1.13	0.16	-0.02	0.99	78.51	-0.10	0.93	14.44	-0.39	0.76	35.30	0.23	1.17	134.00	0.27	1.21	69.47	C <sub>1-5</sub>
0.18	1.13	0.16	0.00	1.00	79.60	-0.13	0.91	14.14	-0.12	0.92	42.77	0.22	1.17	133.41	0.26	1.20	69.03	C <sub>1-6</sub>
0.28	1.21	0.17	-0.02	0.98	78.10	-0.16	0.89	13.85	0.02	1.01	46.90	0.25	1.19	136.22	0.15	1.11	64.00	C <sub>1-7</sub>
0.17	1.13	0.16	-0.02	0.99	78.28	-0.08	0.95	14.65	0.01	1.01	46.70	0.20	1.15	131.42	0.19	1.14	65.56	C <sub>1-8</sub>
0.13	1.10	0.15	-0.06	0.96	76.08	-0.15	0.90	14.00	0.02	1.01	46.90	0.15	1.11	126.91	0.05	1.04	59.64	C <sub>1-9</sub>
0.10	1.07	0.15	-0.05	0.97	76.63	-0.09	0.94	14.54	0.11	1.08	50.01	0.13	1.10	125.10	0.03	1.02	58.79	C <sub>1-10</sub>
0.13	1.09	0.15	-0.08	0.95	75.14	-0.23	0.85	13.23	0.16	1.11	51.68	0.06	1.05	119.36	-0.01	0.99	57.07	C <sub>1-11</sub>
0.04	1.03	0.14	-0.13	0.92	72.77	-0.21	0.86	13.38	-0.05	0.97	44.90	0.06	1.04	119.07	-0.03	0.98	56.46	C <sub>1-12</sub>
0.10	1.07	0.15	-0.12	0.92	73.01	-0.07	0.95	14.72	0.04	1.03	47.72	0.14	1.10	125.78	0.05	1.04	59.61	C <sub>1-13</sub>
0.11	1.08	0.15	-0.08	0.94	74.97	-0.23	0.85	13.23	0.00	1.00	46.24	0.08	1.06	121.06	0.00	1.00	57.36	C <sub>1-14</sub>
0.05	1.04	0.15	0.00	1.00	79.40	-0.23	0.85	13.24	0.21	1.16	53.65	0.12	1.09	124.18	0.12	1.09	62.40	C <sub>1-15</sub>
0.08	1.06	0.15	0.10	1.07	84.96	-0.03	0.98	15.17	0.32	1.25	58.00	0.15	1.11	126.65	0.13	1.09	62.93	C <sub>1-16</sub>
0.05	1.04	0.15	0.23	1.17	93.18	0.01	1.01	15.64	0.36	1.28	59.60	0.32	1.25	142.34	0.26	1.19	68.70	C <sub>1-17</sub>
0.06	1.04	0.15	0.21	1.15	91.66	0.03	1.02	15.79	0.40	1.32	61.10	0.26	1.19	136.37	0.26	1.20	69.00	C <sub>1-18</sub>
0.09	1.06	0.15	0.03	1.02	81.26	0.08	1.06	16.39	0.39	1.31	60.60	0.15	1.11	127.13	0.21	1.16	66.52	C <sub>1-19</sub>
0.03	1.02	0.14	0.11	1.08	85.82	0.13	1.10	17.00	0.43	1.35	62.70	0.13	1.09	124.86	0.19	1.14	65.72	C <sub>1-20</sub>
0.08	1.06	0.15	0.06	1.05	83.01	0.07	1.05	16.26	0.37	1.29	59.80	0.12	1.08	123.70	0.08	1.05	60.60	C <sub>1-21</sub>
0.10	1.07	0.15	0.10	1.07	85.09	0.11	1.08	16.77	0.37	1.29	59.80	0.20	1.15	131.01	0.19	1.14	65.76	C <sub>1-22</sub>
0.17	1.12	0.16	0.16	1.11	88.49	0.15	1.11	17.14	0.47	1.39	64.32	0.20	1.15	131.28	0.21	1.16	66.63	C <sub>1-23</sub>
0.20	1.15	0.16	0.21	1.16	92.02	0.16	1.12	17.29	0.44	1.35	62.77	0.23	1.18	134.38	0.31	1.24	71.10	C <sub>1-24</sub>
0.27	1.21	0.17	0.19	1.14	90.70	0.16	1.12	17.37	0.33	1.26	58.50	0.22	1.17	133.07	0.20	1.15	65.99	C <sub>1-25</sub>
0.27	1.20	0.17	0.17	1.12	89.15	0.16	1.12	17.37	0.37	1.29	60.00	0.21	1.16	132.43	0.20	1.15	66.24	C <sub>1-26</sub>
0.31	1.24	0.17	0.15	1.11	87.81	0.13	1.10	17.00	0.55	1.47	68.00	0.27	1.20	137.44	0.27	1.20	69.20	C <sub>1-27</sub>
0.40	1.32	0.19	0.10	1.07	84.81	0.26	1.20	18.54	0.67	1.59	73.80	0.25	1.19	135.70	0.23	1.17	67.27	C <sub>1-28</sub>
0.41	1.33	0.19	0.11	1.08	85.76	0.05	1.04	16.10	0.53	1.44	66.80	0.16	1.12	127.70	0.15	1.11	64.00	C <sub>1-29</sub>
0.57	1.49	0.21	0.19	1.14	90.67	-0.18	0.88	13.71	0.55	1.46	67.80	0.21	1.15	131.66	0.23	1.17	67.40	C <sub>1-30</sub>
0.53	1.45	0.20	0.09	1.07	84.74	-0.09	0.94	14.60	0.53	1.45	67.18	0.17	1.13	128.53	0.09	1.06	61.10	C <sub>1-31</sub>
0.47	1.38	0.19	0.08	1.06	84.08	-0.05	0.97	14.96	0.45	1.37	63.40	0.10	1.07	122.71	0.06	1.04	59.90	C <sub>1-32</sub>
0.53	1.45	0.20	0.11	1.08	85.67	-0.15	0.90	14.00	0.67	1.59	74.00	0.05	1.04	118.55	0.06	1.04	59.77	C <sub>1-33</sub>
0.41	1.33	0.19	0.07	1.05	83.28	-0.07	0.96	14.81	0.63	1.55	71.70	0.11	1.08	123.60	0.11	1.08	62.21	C <sub>1-34</sub>
0.17			82.32			15.67		55.58			128.02			63.47				میانگین غلظت
0.14			79.40			15.50		46.40			114.20			57.50				غلظت زمینه بر اساس 2σ
<b>0.24</b>			<b>0.05</b>			<b>0.02</b>		<b>0.26</b>			<b>0.16</b>			<b>0.14</b>				<b>aI<sub>PI</sub></b>

در نهایت برای محاسبه aI<sub>PI</sub>، میانگین I<sub>PI</sub>های حاصله برای هر یک از فلزات ملحوظ شده است. بر اساس نتایج حاصل از نمونه ها ارزیابی کیفیت رسوبات مورد مطالعه با استفاده از شاخصهای پیشنهادی و برخی شاخصهای مرسوم در ادبیات موضوع در جدول شماره ۷-۶ ارایه شده است.

شاخصهای Igeo, Ipoll, EF, Risky Index و بسیاری از شاخصهایی که بیشتر توضیح داده شده قابلیت ارزیابی رسوبات بر اساس نتایج مجموع فلزات را ندارند و برای هر فلز وضعیتی جداگانه و بعضاً متفاوت را ارائه خواهند نمود. شاخص mCd اما این قابلیت را دارا است.

جدول ۶-۷: نتایج ارزیابی وضعیت آلودگی رسوبات مورد مطالعه بر اساس شاخصهای پیشنهادی

درجه آلودگی لگاریتمی		درجه آلودگی اصلاح شده		شاخص تجمیعی ارزیابی خطر		درجه آلودگی اصلاح شده با تفکیک شیمیایی		شاخص  ناحیه
وضعیت آلودگی	aIPI	وضعیت آلودگی	mCd	سطح خطر	a RAC	طبقه آلودگی	mC <sub>dsce</sub>	
-	-	بسیار بسیار آلوده	۱۹/۸	پر خطر	۳۶/۴	کمی آلوده تا آلوده	۱/۴۳	رسوبات بخش مرکزی جنوب خزر
آلودگی کم	۰/۱۵	آلودگی کم	۱/۹۹	بسیار پر خطر	۵۱/۰۲	آلوده	۱/۵۴	رسوبات تالاب انزلی

همانگونه که از جدول ۶-۷ به روشنی دیده می شود ارزیابی وضعیت رسوبات بخش مرکزی جنوب دریای خزر بر اساس دو شاخص ارائه شده در این گزارش کمی آلوده و از نظر ریسک آزاد سازی و سمیت فلزات بر اساس ارزیابی تجمیعی همه فلزات مورد مطالعه پر خط ارزیابی شده است. از طرفی شاخص درجه آلودگی اصلاح شده این وضعیت را بسیار بسیار آلوده نشان می دهد در حالیکه مشخصاً در ناحیه مورد بررسی منابع و علایمی برای این شدت زیاد از آلودگی فلزی وجود ندارد.

همچنین رسوبات تالاب انزلی بر اساس شاخصهای پیشنهادی این گزارش آلوده و بسیار پر خطر ارزیابی شده اند. به این معنی که غلظت آنها نسبتا بالا و میزان نسبت فلزات در پیوندهای سست خیلی زیاد است. بنابراین خطر آزاد سازی و سمیت آنها و در مجموع ریسک تجمیعی فلزات مورد مطالعه در تالاب انزلی بسیار زیاد ارزیابی شده است. این ارزیابی با وضعیت فعلی موجود در تالاب انزلی، منابع متعدد آلودگی در حوزه تالاب همخوانی دارد.

این در حالی است که شاخص درجه آلودگی اصلاح شده و شاخص شدت آلودگی لگاریتمی تجمیعی برای رسوبات تالاب وضعیت را "آلودگی کم" ارزیابی می کند.

بنابراین روشن است که شاخصهای ارایه شده برای ارزیابی وضعیت آلودگی و ریسک فلزات بر مبنای نتایج تفکیک شیمیایی شاخصهایی هستند که دارای مزیت‌های نسبی نسبت به سایر شاخصهای موجود بوده و در عین حال محاسبه و کار با این شاخصها نسبتا ساده و بدور از پیچیدگیهای آماری و ریاضی می باشد. لازم به ذکر است شاخصهای مذکور تنها بیانگر ریسک آزادسازی فلزات هستند، از اینرو تفاوت در ارزیابی نهایی آنها به دلیل سنجش ماهیتهای متفاوت (ریسک آزادسازی در مقابل شدت آلودگی) بدیهی به نظر می رسد.



## مراجع

- جمشیدی، ا.، ۱۳۸۶، بررسی حذف فلزات سنگین از خاکهای رسی به روش الکتروشیمیایی. سمینار کارشناسی ارشد، دانشکده عمران، دانشگاه علم و صنعت ایران.
- خسروی، م.، بهرامی فر، ن.، قاسمیپوری، س.م.، ۱۳۹۰، بررسی آلودگی فلزات سنگین Zn، Cu، Hg، Cd و Pb در رسوب سه بخش تالاب انزلی، مجله سلامت و محیط، دوره چهارم، شماره دوم، صفحات ۲۳۲-۲۳۳.
- سازمان محیط زیست، ۱۳۸۹. مطالعه آلاینده ها در نواحی رسوبی بخش مرکزی آب های سواحل جنوبی دریای خزر و مطالعه تغییرات عمده اقلیم. تهیه شده توسط: دانشگاه آزاد اسلامی، واحد علوم و تحقیقات
- سعیدی، م. ۱۳۷۵، بررسی روش های مختلف حذف فلزات سنگین از پساب های صنعتی. سمینار کارشناسی ارشد، دانشکده عمران، دانشگاه علم و صنعت ایران.
- سعیدی، م. ۱۳۸۲، غلظت، سرنوشت و اثر مکانیزمهای جذب / دفع و لخته سازی عناصر سنگین در فاز محلول و غیر محلول رودخانه تجن، رساله دکتری، دانشگاه تهران.
- طیبیان، م.، بحرینی، س.ح.، ۱۳۷۷، مدل ارزیابی کیفیت محیط زیست شهری، محیط شناسی، ۵۶-۴۱.
- غضبان، ف.، زارع خوش اقبال، م.، ۱۳۹۰، بررسی منشأ آلودگی فلزات سنگین در رسوبات تالاب انزلی (شمال ایران)، محیط شناسی، سال ۳۷، شماره ۵۷، صفحه ۴۵-۵۶.
- فاطمی، م.، ۱۳۷۷، پویایی جمعیت وارزیابی ذخایر شاه میگوی منطقه چابهاربا تاکید بر گونه غالب، پایان نامه دکتری، دانشگاه آزاد اسلامی واحد علوم تحقیقات.
- فخاری، م.، ۱۳۹۰، عوامل موثر بر تحرک فلزات سنگین در رسوبات آلوده. سمینار کارشناسی ارشد، دانشکده عمران، دانشگاه علم و صنعت ایران.

Amini Ranjbar, Gh., 1998, Heavy metals concentration in surficial sediments from Anzali wetland, Iran. Water, Air, and Soil Pollution 104: 305-312.

Anju, M., Banerjee, D.K., 2011, Association of cadmium, zinc, and lead in soils from a lead and zinc mining area as studied by single and sequential extractions. Environmental Monitoring and Assessment. 176, 67-85

ANZECC., 2000, Australian and New Zealand guidelines for fresh and marine water quality. Australian and New Zealand Environment and Conservation Council, October

- Abraham, G.M.S., 2005. Holocene sediments of Tamaki Estuary: Characterisation and impact of recent human activity on an urban estuary in Auckland, New Zealand. Ph.D. thesis, University of Auckland, Auckland, New Zealand, 361p.
- Abraham, G.M.S., Parker, R.J., Nichol, S.L., 2007. Distribution and assessment of sediment toxicity in Tamaki Estuary, Auckland, New Zealand. *Environ Geol*, 52:1315–1323.
- Abraham, G.M.S., Parker, R.G., 2008, Assessment of heavy metal enrichment factors and the degree of contamination in marine sediments from Tamaki Estuary, Auckland, New Zealand. *Environmental Monitoring and Assessment*, 136, 227–238
- Alimohammad Kalhori, A ., Jafari, H. R., Yavari, A. R., Prohić, E. and Ahmadzadeh Kokya, T., 2011, Evaluation of Anthropogenic Impacts on Soil and Regolith Materials Based on BCR Sequential Extraction Analysis, *Int. J. Environ. Res.*, 6(1):185-194.
- Alloway, B.J. (ed.), 1995. *Heavy Metals in Soils*, Blackie & Son.
- Alve, E., Lepland, A., Magnusson, J., Backer-Owe, K., 2009. Monitoring strategies for re-establishment of ecological reference conditions: possibilities and limitations. *Marine Pollution Bulletin*. 59, 297–310.
- Badr, N.B.E., El-Fiky, A.A., Mostafa, A.R., Al-Mur, B.A., 2009. Metal pollution records in core sediments of some Red Sea coastal areas, Kingdom of Saudi Arabia. *Environmental Monitoring and Assessment*. 155(1-4), 509-526
- Balasoju, C.F., Zagury, G.J., Deschenes, L., 2001. Partitioning and speciation of chromium, copper, and arsenic in CCA-contaminated soils: influence of soil composition. *The Science of the Total Environment*. 280, 239-255.
- Bosecker, K., 1997. Bioleaching: metal solubilization by microorganisms. *FEMS Microbiol. Rev.* 20, 591–604.
- Buckley, D. E., Smith, J. N., & Winters, G. V., 1995. Accumulation of contaminant metals in marine sediments of Halifax Harbour, Nova Scotia: Environmental factors and historical trends. *Applied Geochemistry*. 10(2), 175–195
- Caeiro, S., Costa, M.H., Ramos, T.B., Fernandes, F., Silveira, N., Coimbra, A., Medeiros, G., Painho, M., 2005. Assessing heavy metal contamination in Sado Estuary sediment: An index analysis approach. *Ecological Indicators*, 5, 151–169.
- Callaway, J.S., DeLaune, R.D., Patrick Jr., H.W., 1998. Heavy metal chronologies in selected coastal wetlands from Northern Europe. *Marine Pollution Bulletin*. 36, 82–96.
- Calmano, W., Hong, J. and Förstner, U., 1993. Binding and mobilization of heavy metals in contaminated sediments affected by pH and redox potential. *Water Sci. Tech.* 28, 8–9, 53–58.
- Chen, S.Y., Lin, J.G., 2001, Bioleaching of heavy metals from sediment: significance of pH. *Chemosphere*. 44, 1093–1102.
- Chapman, P., 1990. The sediment quality Triad approach to determining pollution-induced degradation. *Sci. Total Environ.* 97/ 98, 815–825.ch

- Chapman, P.M., Wang, F., 2001. Assessing sediment contamination in estuaries. *Environ. Toxicol. Chem.* 20, 3–22.
- Commission on sustainable development United Nation, 1995, Indicators of sustainable development guidelines and methodologies.
- Coquery, M., Welbourn, P.W., 1995, The relationship between metal concentration and organic matter in sediments and metal concentration in the aquatic macrophyte *Eriocaulon septangulare*. *Water Research.* 29, 2094-2102.
- DelValls, T.A., Forja, J.M., González-Regalado, E., Gómez-Parra, A., 1998a. Determining contamination sources in marine sediments using multivariate analysis. *Trends Anal. Chem.* 17, 181–192.
- Dickinson, W. W., Dunbar, G. B., & McLeod, H., 1996. Heavy metal history from cores in Wellington Harbour, New Zealand. *Environmental Geology*, 27, 59–69.
- Din, T. B., 1992. Use of aluminum to normalize heavy metal data from estuarine and coastal sediments of straits of Melaka, *Marine Pollution Bulletin*, 24, 484–491.
- Du Laing, G., Bogaert, N., Tack, F.M.G., Verloo, M.G., Hendrickx, F., 2002, Heavy metal contents (Cd, Cu, Zn) in spiders (*Pirata piraticus*) living in intertidal sediments of the river Scheldt estuary (Belgium) as affected by substrate characteristics. *Science of the Total Environment*, vol.289, pp.71-81.
- Ferreira, J.G., 2000. Development of an estuarine quality index based on key physical and biogeochemical features. *Ocean Coast. Manage.* 43, 99–122.
- Field, L.A., MacDonald, D.D., Norton, S.B., 1999. Evaluating sediment chemistry and toxicity data using logistic regression modelling. *Environ. Toxicol. Chem.* 18 (6), 1311–1322.
- Field, L.A., MacDonald, D.D., Norton, S.B., Ingersoll, C.G., Severn, C.G., Smorong, D., Lindskoog, R., 2002. Predicting amphipod toxicity from sediment chemistry using logistic regression models *Environ. Toxicol. Chem.* 21 (9), 1993–2005.
- Forstner, U.; Wittmann, G.T.W., 1981. *Metal pollution in the aquatic environment*. Berlin: Springer-Verlag.
- Forstner, U., Ahlf, W., Calmano, W., Kersten, M., 1990. Sediment criteria development-contribution from environmental geochemistry to water quality management. In: D Heling et al. (eds) *sediment and environmental geochemistry*. Springer-Verlag Berlin, 311-338.
- Grassi. M.T, Shi. B, Allen. H.E., 2000, Partition of Copper between Dissolved and Particulate Phases Using Aluminum Oxide as an Aquatic Model Phase: Effects of pH, Solids and Organic Matter, *J. Braz. Chem. Soc.* 5, 516-524
- Hakanson, L., 1980, Ecological risk index for aquatic pollution control, a sedimentological approach. *Water Research*, 14, 975–1001.
- Hatje, V., Payne, T.E., Hill, D.M., McOrist, G., Birch, G.F., Szymczak, R., 2003, Kinetics of trace element uptake and release by particles in estuarine waters: effects of pH, salinity, and particle loading. *Environment International*, vol.29, pp. 619-629.

- Heiri, O., Lotter A.F. and Lemcke G. 2001, Loss on ignition as a method for estimating organic and carbonate content in sediments: reproducibility and comparability of results. *Journal of Paleolimnology*, 25, 101–110.
- Hemond, H.F., Fechner, E.J., 2000, *Chemical Fate and Transport in the Environment*, second ed. Academic Press, USA.
- Jain. C.K., 2004, Metal fractionation study on bed sediments of River Yamuna, India, *Water Research*, 38, 569-578
- Japan International Cooperation Agency (Jica), 2005, The study on integrated management for ecosystem conservation of the Anzali wetland in the Islamic Republic of Iran. Nipon Koei Co., LTD.
- Karageorgis, A.P., Sioulas, A.I., Anagnostou, C.L., 2002, Use of surface sediments in Pagassitikos Gulf, Greece, to detect anthropogenic influence. *Geo-Marine Letters* 21, 200-211.
- Karbassi, A.R., 1998, Geochemistry of Ni, Zn, Cu, Pb, Co, Cd, V, Mn, Fe, Al and Ca in sediments of North Western part of the Persian Gulf, *Int. J. Environ. Stud.* 54:3-4, 205-212.
- Karbassi, A.R., Nabi-Bidhendi, Gh.R., Bayati, I., 2005, Environmental geochemistry of heavy metals in a core off Bushehr, Persian Gulf, Iran. *J. Env. Health. Sci. Eng.*, Vol.2, No.4, 255-260.
- Karbassi, A.R., Bayati, I., Moattar, F., 2006, Origin and chemical partitioning of heavy metals in riverbed sediments, *Int. J. Environ. Sci. Tech.*, 3 (1), 35-42.
- Karbassi, A.R., Monavari, S.M., Nabi Bidhendi, Gh.R., Nouri, J., Nematpour, K., 2008, Metal pollution assessment of sediment and water in the Shur River, *Environmental Monitoring and Assessment*, 147:107–116.
- Kazemi, A., Riyahi Bakhtiari, Kheirabadi, Barani, Haidari, 2012, Distribution Patterns of Metals Contamination in Sediments Based on Type Regional Development on the Intertidal Coastal Zones of the Persian Gulf, Iran, *Bull Environ Contam Toxicol*, 88:100–103.
- Kim J, Kim K, Lee J, Lee J, Cook, J., 2002, Assessment of As and heavy metal contamination in the vicinity of Duckum Au-Ag mine, Korea. *Environmental Geochemistry and Health*, 24:215–227.
- Kubova, J., Matus, P., Bujdos, M., Hagarova, I., Medved, J., 2008, Utilization of optimized BCR three-step sequential and dilute HCl single extraction procedures for soil–plant metal transfer predictions in contaminated lands. *Talanta*, 75, 1110–1122.
- Kwon, Y.T., Lee, C.W., 1998. Application of multiple ecological risk indices for the evaluation of heavy metal contamination in a coastal dredging area. *Sci. Total Environ.* 214, 203–210.
- Lepland, A., Andersen, T.J., Lepland, A., Arp, H.P.H., Alve, E., Breedveld, G.D., Rindby, A., 2010. Sedimentation and chronology of heavy metal pollution in Oslo harbor, Norway. *Marine Pollution Bulletin* 60 (9), pp. 1512-1522
- Li, P, Wang. X, Allinson. G, Li. X, Xiong. X, 2009, Risk assessment of heavy metals in soil previously irrigated with industrial wastewater in Shenyang, China, *J Hazard Mater*, 161, 516-521.

- Long, E.R., Morgan, L.G., 1990, The potential for biological effects of sediment-sorbed contaminants tested in the National Status and Trend Program. NOAA Tech Memo. NOS OMA 52 US National Oceanic and Atmospheric Administration. Seattle, Washington, 175 p.
- Long, E.R., MacDonald, D.D., Smith, S.L., Calder, F.D., 1995. Incidence of adverse biological effects within ranges of chemical concentrations in marine and estuarine sediments. *Environ. Manage.* 19, 81–97.
- Long, E.R., MacDonald, D.D., 1998. Recommended uses of empirically derived, sediment quality guidelines for marine and estuarine ecosystems. *Hum. Ecol. Risk Assess.* 4, 1019–1039.
- MacDonald, D.D., Smith, S.L., Wong, M.P., Mudroch, P., 1992, The Development of Canadian Marine Environmental Quality Guidelines. Ecosystem Science and Evolution Directorate, Conservation and protection, Marine Environmental Quality Series No. 1, Canada, Ottawa, Ontario, 32 p
- MacDonald, D.D., Lindskoog, R.A., Smorong, D.E., Greening, H., Pribble, R., Janicki, T., Janicki, S., Grabe, S., Sloane, G., Ingersoll, C.G., Eckenrod, S., Long, E.R., 2000. Development of an ecosystem-based framework for assessing and managing sediment quality conditions in Tampa Bay, Florida. Tampa Bay Estuary Program, Florida, USA.
- Matschullat, J., Ottenstein, R., Reimann, C., 2000. Geochemical background — can we calculate it? *Environmental Geology.* 39(9), 990–1000.
- McKnight, D.M., Aiken, G.R., 1998, Sources and age of aquatic humus, in: D.O. Hessen, L.J. Tranvik (Eds.), *Aquatic Humic Substances*, Springer-Verlag, 9–39.
- Mirlean, N., Roisenberg, A., O. Chies, J., 2007, Metal contamination of vineyard soils in wet subtropics (southern Brazil). *Environmental Pollution*, 149, 10–17.
- Morera, M.T., Echeverria, J.C., Mazkarian, C, Garrido, J.J., 2001, Isotherms and sequential extraction procedures for evaluating sorption and distribution of heavy metals in soils, *Environ Pollut*, 113, 135-144
- Mucha, A.P., Vasconcelos, M.T.S.D., Bordalo, A.A., 2003. Macrobenthic community in the Douro Estuary: relations with trace metals and natural sediment characteristics. *Environmental Pollution* 121, 169-180.
- Müller, G., 1969, Index of geoaccumulation in the sediments of the Rhine River. *Geojournal*, 2, 108–118.
- Nasrabadi, T., Bidhendi, G.N., Karbassi, A.R., Mehrdadi, N., 2010. partitioning of metals in sediments of Haraz River (Southern Caspian Sea basin), *Environ Earth Sci*, DOI 10.1007/s12665-009-0101-x.
- Nasrabadi, T., Bidhendi, G.N., Karbassi, A.R., Mehrdadi, N., 2010. Evaluating the efficiency of sediment metal pollution indices in interpreting the pollution of Haraz River sediments, southern Caspian Sea basin, *Environmental Monitoring and Assessment*, 171(1-4):395-410.
- Ott, W.R., 1978. *Environmental Indices—Theory and Practice*. Ann Arbor Science, Michigan, USA, 371 pp.
- Paalman, M.A.A., van der Weijden, C.H., Loch, J.P.G., 1994, Sorption of cadmium on suspended matter under estuarine conditions: competition and complexation with major seawater ions. *Water, Air, and Soil Pollution*, vol.73, pp.49-60.

- Pagnanelli, F., Moscardini, E., Giuliano, V., Toro L., 2004, Sequential extraction of heavy metals in river sediments of an abandoned pyrite mining area: pollution detection and affinity series. *Environmental Pollution*. 132, 189–201.
- Pendias, H. and Pendias, K. 1989. *Trace Elements in Soil and Plants*. Boca Raton, FL, CRC.
- Perin, G., Craboledda, L., Lucchese, M., Cirillo, R., Dotta, L., Zanette, M.L., and Orio, A.A., 1985, Heavy metal speciation in the sediments of Northern Adriatic Sea—a new approach for environmental toxicity determination. In: Lakkas TD, editor. *Heavy metal in the environment*, 2:454–456.
- Poot, A, Gillissen, F, Koelmans, A.A, 2007, Effects of flow regime and flooding on heavy metal availability in sediment and soil of a dynamic river system, *Environ Pollut*, 148, 779-787.
- Prica, M, Dalmacija, B, Rončević, S, Krčmar, D, Bečelić, M, 2008, A comparison of sediment quality results with acid volatile sulfide (AVS) and simultaneously extracted metals (SEM) ratio in Vojvodina (Serbia) sediments, *J Hazard Mater*, 164, 265-270.
- Price, A.R.G., 1993. The Gulf: Human impacts and management initiatives. *Marine Pollution Bulletin*, 27, 17-30.
- Qian, J., Shan, X.Q., Wang, Z.J., Qiang, T., 1996, Distribution and plant availability of heavy metals in different particle-size fractions of soil. *Science of the Total Environment*. 187(2), 131-141.
- Rao, C.R.M., Sahuquillo, A., Lopez-Sanchez, J.F., 2010, Comparison of single and sequential extraction procedures for the study of rare earth elements remobilisation in different types of soils. *Analytica Chimica Acta*, 662, 128–136.
- Rath, P, Panda, U.C, Bhatta .D, Sahu .K.C, 2009, Use of sequential leaching, mineralogy, morphology and multivariate statistical technique for quantifying metal pollution in highly polluted aquatic sediments—A case study: Brahmani and Nandira Rivers, India. *J Hazard Mater*, 163, 632-644.
- Riba, I, DelValls, T.A., Forja, J.M., Go´mez-Parra, A., 2002a. Evaluating the heavy metal contamination in sediments from the Guadalquivir estuary after the Aznalco´llar mining spill (SW Spain): a multivariate analysis approach. *Environ. Monit. Assess.* 77, 191–207.
- Riba, I, DelValls, T.A., Forja, J.M., Go´mez-Parra, A., 2002b. Influence of the Aznalco´llar mining spill on the vertical distribution of heavy metals in sediments from the Guadalquivir estuary (SW Spain). *Mar. Pollut. Bull.* 44, 39–47.
- Rivail Da Silva, M., Lamotte, M., Donard, O.F.X., Soriano-Sierra, E.J., Robert, M., 1996. Metal contamination in surface sediments of mangroves, lagoons and Southern Bay in Florianopolis Island. *Environmental Technology*, 17, 1035-1046.
- Roca, N., Pazos, M.S., Bech, J., **2012**. Background levels of potentially toxic elements in soils: A case study in Catamarca (a semiarid region in Argentina). *Catena*. **92**, 55-66
- Ruiz, F., 2001. Trace metals in estuarine sediments from the southwestern Spanish Coast. *Mar. Pollut. Bull.* 42, 482–490.

- Sakai, H., Kojima, Y., Saito, K., 1986, Studies on Behaviour of Heavy, Metals in Water and Sediments in the Toyohira River, and Assessment of Water Pollution. *Water Research*. 20(5), 559-567.
- Salomons, W., Förstner, U., 1984. *Metals in the hydrocycle*. Springer, Berlin Heidelberg Tokyo.
- Sastre, J., Rauret, G., Vidal, M., 2007. Sorption-desorption tests to assess the risk derived from metal contamination in mineral and organic soils, *Environmental International*, 33(2), 246-56.
- Satsmadjis, J., Voutsinou-Taliadouri, F., 1985. An index of metal pollution in marine sediments. *Oceanol. Acta* 8, 277-284.
- Sharma, V. K., Rhudy, K. B., Koenig, R., Baggett, A. T., Hollyfield, S., & Vazquez, F. G., 1999. Metals in sediments of Texas estuaries, USA. *Journal of Environmental Science and Health*, 34, 2061-2073.
- Shi, B., Allen, H.E., Grassi, M.T., Huizhong, M.A., 1998. Modeling copper partitioning in surface waters, *Water Research*, 12, 3756-3764.
- Shin, P.K.S., Lam, W.K.C., 2001. Development of a marine sediment pollution index. *Environ. Pollut.* 113, 281-291.
- Siegel, F.R., 2002, *Environmental Geochemistry of Potentially Toxic Elements*. Springer-Verlag, Berlin.
- Smith, S.L., MacDonald, D.D., Keenleyside, K.A., Gaudet, C.L., 1996, The development and implementation of Canadian sediment quality guidelines. In: Munawar, M., Dave, G., (eds) *Development and progress in sediment quality assessment: rationale challenges, techniques and strategies*. Ecovision World monograph series. SPB Academic Publication, Amsterdam, pp 233-249.
- Stewart, C., 1989. Spatial and temporal trends in trace metal deposition in Canterbury, New Zealand. Ph.D. thesis, University of Canterbury, Christchurch, New Zealand.
- Stumm, W., Morgan, J.J., 1981, *Aquatic chemistry: an introduction emphasizing chemical equilibria in natural waters*. Wiley-Interscience. New York.
- Tessier, A., Campbell, P.G.C., Bisson, M., 1979, Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals, *Anal. Chem.*, 51:844-851.
- Tobías, F.J., Bech, J., Sánchez Algarra, P., 1997. Establishment of the background levels of some trace elements in soils of NE Spain with probability plots. *The Science of the Total Environment*. 206, 255-265.
- Usero, J., González-Regalado, E., Gracia, I., 1996. Trace metals in the bivalve mollusc *Chamelea gallina* from the Atlantic Coast of Southern Spain. *Mar. Pollut. Bull.* 32 (3), 305-310.
- Valette-Silver, N.J., 1993. The use of sediment cores to reconstruct historical trends in contamination of estuarine and coastal sediments. *Estuaries*. 16, 577-588.
- Vidal, M., Santos, M.J., Abrão, T., Rodríguez, J., Rigol, A., 2009, Modeling competitive metal sorption in a mineral soil, *Geoderma*, 149, 189-198.
- Wilson, J.G., Jeffrey, D.W., 1987. Europe-wide indices for monitoring estuarine quality. In: Kramer, K.J.M. (Ed.), *Biological Indicators of Pollution*. Royal Irish Academy, Dublin, Ireland, pp. 225-242.

- Windom, H.L., Smith, R.G. Jr., Rawlinson, C., 1989. Particulate trace metal composition and flux across the south eastern US continental shelf, *Marine Chemistry*, 27, 283–297.
- Winkels, H. J., Vink, J. P. M., Beurskens, J. E. M., **Kroonenberg**, S.B., 1993. Distribution and geochronology of priority pollutants in a large sedimentation area, River Rhine, the Netherlands. *Applied Geochemistry*, S2, 95–101.
- Wu, Y., Hou, X., Cheng, X., Yao, S., Xia, W., Wang, S., **2007**. Combining geochemical and statistical methods to distinguish anthropogenic source of metals in lacustrine sediment: A case study in Dongjiu Lake, Taihu Lake catchment, China. *Environmental Geology*. **52 (8), 1467-1474**
- Yan, C., Li, Q., Zhang, X., Li, G., 2010. Mobility and ecological risk assessment of heavy metals in surface sediments of Xiamen Bay and its adjacent areas, China. *Environ Earth Sci*, 60:1469–1479.



## **Executive Summary**

Discharge of million tones of waste and hazardous materials to our environment especially to the aquatic systems was caused heavy metals pollution in sediment. Increasing in amount of metals in aquatic systems, affect adverse effect on biota and microorganism. Generally, more than 90% of heavy metals load in aquatic systems is bounded on sediment and suspended particulate matter (Calmano et al., 1993). Type and stability of heavy metals bounding to solid phase are considered as important factors for potential mobility and mobility (Calmano et al., 1993; Rivalda Da Silva et al, 1996; Karageorgies et al, 2002; Mucha et al, 2003). The chemical forms of metals greatly differ in their transfer ability and bioavailability in the aquatic ecosystems. For example, dissolved or weakly adsorbed metals may be easily available to plants and aquatic organisms, while metals bound in strong bound such as residual and organic fraction are not available to biota, unless under situations such as weathering that change in sediment mineralogy (Jain, 2004; Rath et al., 2009; Calmano et al., 1993). Sediment quality indexes are considered as useful tools to assess metals pollution state in aquatic systems. Moreover, they could ease environmental management of aquatic ecosystems to prevent or control of sources of pollution in the study area.

As there are some problems with pervious sediment quality indexes, Iran DOE has decided to develop new indexes in this area in collaboration with Iran University of Science and Technology (IUST). Reviewing previous sediment quality indexes and studying methods of development of indexes around the world, a combinational method for development of new sediment quality indexes was used. The approach which has been used is based on the metals partitioning in different fractions and their potential risk of release. Moreover,

development of new indexes to assess pollution state in a logarithm equation and aggregative manner were conducted. The developed sediment quality indexes are presented as follows:

1) Modified degree of contamination according to metals partitioning ( $mC_{dsce}$ <sup>1</sup>)

$$mC_{dsce} = \frac{\sum_{i=1}^n C_{fi}}{n}$$

$$C_f = \frac{C_m}{C_{sce(3-5)}}$$

Where, n is the number of elements.  $C_m$  is the total content of metals and  $C_{sce(3-5)}$  is the summation of metals partitioning in the last three steps of metals fractionation study.

2) Aggregative risk assessment code (aRAC<sup>2</sup>)

$$aRAC = \frac{\sum_{i=1}^n w_i RAC_i}{\sum_{i=1}^n w_i}$$

---

<sup>1</sup> modified Contamination degree based on sequential chemical extraction

<sup>2</sup> aggregated Risk Assessment Code

Where  $n$  is the number of elements. RAC is the metals partitioning in the exchangeable and carbonate fractions in percent.  $W_i$  is the weight of each metals according to Hakanson (1980).

### 3) Index of pollution intensity ( $I_{PI}$ )

$$I_{PI} = \text{Log}_2 C_f$$

$$C_f = \frac{C}{B}$$

$$aI_{PI} = \frac{\sum_{i=1}^n I_{PI}}{n}$$

Where  $C$  is the total element content and  $B$  is the baseline amount of element.  $n$  is the number of elements.

**Key words:** Sediment, Index, Metals, Caspian Sea



سازمان حفاظت محیط زیست  
Department of the Environment  
I.R. IRAN

## **Division of The Marine Environment**

# **Formulation of Pollution Intensity Index of Heavy and Toxic Metals in The Caspian Sea**

**This Research Project Has Been Financially Supported by the Division of  
The Marine Environment**

**2013**