

## اثر پتانسیل اکسیداسیون و احیا در تغییر فازهای پیوندی فلزات سنگین در رسوبات بستر تالاب بین‌المللی انزلی

محسن سعیدی<sup>۱</sup>

محمد فخاری<sup>۲\*</sup>

[mohammad.f1364@gmail.com](mailto:mohammad.f1364@gmail.com)

تاریخ دریافت: ۹۰/۸/۱۰

تاریخ پذیرش: ۹۱/۷/۲۹

### چکیده

**زمینه و هدف:** فلزات سنگین موجود در رسوبات دارای پیوندهای متفاوتی با اجزای مختلف رسوب هستند. عوامل متعددی باعث تغییر در فازهای پیوندی فلزات موجود در رسوب می‌گردند که یکی از آنها تغییر پتانسیل اکسیداسیون و احیا (شرایط رداکس) در رسوبات است. یکی از عواملی که باعث تغییر پتانسیل رداکس در محیط رسوبات می‌گردد، تغییر شرایط رسوبات از بی‌هوازی به هوازی است.

**روش بررسی:** در این تحقیق میزان تاثیر تغییر پارامتر پتانسیل اکسیداسیون و احیا در تغییر فازهای پیوندی فلزات موجود در رسوبات بستر تالاب بین‌المللی انزلی مورد بررسی قرار گرفت.

**یافته‌ها:** برای تغییر شرایط رداکس، نمونه رسوبات به دست آمده از تالاب انزلی، طی مدت یک ماه در معرض هوادهی قرار گرفت و در زمان‌های ۰، ۱، ۷، ۲۱ و ۲۸ روز میزان Eh و pH اندازه‌گیری شد. در زمان‌های یاد شده از رسوبات نمونه برداری گردید و میزان فلزات سنگین Cu، Zn، Ni و Cr در فازهای پیوندی مختلف با استفاده از آزمایشات استخراج متوالی تعیین شد.

**بحث و نتیجه گیری:** با توجه به نتایج به دست آمده، بیش‌ترین میزان فلز مس در پیوند با مواد آلی و سولفیدی و عمده فلز روی در پیوند با اکسیدهای آهن و منگنز بود. در حالی که فلزات کرم و نیکل بیش‌تر در فاز سخت و باقی‌مانده حضور داشتند. همین‌طور با ادامه روند هوادهی، ۸ تا ۲۳ درصد از فلزات موجود از رسوبات آزاد و وارد فاز محلول شدند. این آزاد سازی عمدتاً از فاز پیوندی با مواد آلی و سولفیدی صورت گرفت.

**واژه‌های کلیدی:** فلزات سنگین، فازهای پیوندی، پتانسیل اکسایش احیا، تالاب انزلی.

۱- استاد، دانشکده مهندسی عمران، دانشگاه علم و صنعت ایران

۲- کارشناس ارشد مهندسی محیط زیست، دانشکده مهندسی عمران، دانشگاه علم و صنعت ایران\* (مسئول مکاتبات).

## **Effect of Redox Potential on Changing of Binding Forms of Heavy Metals in Bottom Sediments of Anzali International Wetland**

**Mohsen Saeedi**<sup>1</sup>

**Mohammad Fakhari**<sup>2\*</sup>

[mohammad.fl364@gmail.com](mailto:mohammad.fl364@gmail.com)

### **Abstract**

**Background and Objective:** Heavy metals are naturally presented in different chemical bonds within sediment. Different factors affect metals bonding in sediment. One of those factors is changing in Redox potential. Redox potential may change under oxic/anoxic conditions in the bottom sediments.

**Method:** In the present study the effect of redox potential on fractionation and bonding of metals within Anzali international wetland bottom sediment is investigated.

**Findings:** Sediment samples of Anzali wetland were aerated for one month and redox potential and pH was measured at 0, 1, 7, 21, and 28<sup>th</sup> days. Subsamples of sediments at mentioned days of experiments were taken and analyzed for Cu, Zn, Ni, and Cr for deferent chemical bonds using sequential extraction analysis.

**Discussion and Conclusion:** Results revealed that majority of Cu were presented in the sulfidic/organic bonds while Zn was associated with Fe/Mn oxides. Nickel and Cr were mostly associated in hard residual bonds. At the end of aeration process, with increasing redox potential, 8-23% of metals were released from sediments into dissolved phase. They mainly released from sulfide/organic bonds.

**Keywords:** Heavy Metals, Binding Forms, Redox Potential, Anzali Wetland.

---

1- Professor, Faculty of Civil Engineering, Iran University of Science and Technology, Narmak, Tehran, IRAN

2- MSc, Environmental Engineering, Faculty of Civil Engineering, Iran University of Science and Technology, Narmak, Tehran, IRAN \* (Corresponding Author)

## مقدمه

رسوبات تالابی می‌توانند محل تجمع آلاینده‌های مختلفی از جمله فلزات سنگین باشند. اما میزان خطرات ناشی از آلاینده‌های فلزی تنها به بزرگی مقدار آن‌ها در رسوبات بستگی ندارد، بلکه علاوه بر آن بر میزان سهولت آزادسازی آن‌ها از رسوبات و ورودشان به فاز محلول و قابل جذب توسط موجودات زنده نیز بستگی دارد. فلزات سنگین در فازهای پیوندی مختلف جذب رسوبات می‌شوند. این فازهای پیوندی عبارتند از فاز قابل مبادله، فاز کربناته، فاز اکسیدهای آهن و منگنز، فاز مواد آلی و سولفیدی و فاز سخت که به ترتیب از فاز قابل مبادله تا فاز سخت، آزادسازی فلزات سنگین سخت‌تر می‌شود. عوامل متعددی می‌توانند باعث تغییر در فازهای پیوندی و آزادسازی فلزات سنگین موجود در رسوبات شوند. از آن جمله می‌توان به فعالیت‌های باکتریایی (۱ و ۲)، تغییرات شوری (۳)، تغییرات pH (۴) و تغییرات پتانسیل ردکس در رسوبات (Eh) (۵-۷) اشاره کرد. از عواملی که باعث تغییر پتانسیل ردکس می‌شوند، می‌توان به تغییرات میزان جریان و سطح آب به دلیل تغییرات میزان بارندگی در فصل‌های مختلف سال، تغییرات سطح آب در اثر جزر و مد روزانه و لایروبی رسوبات اشاره کرد که دلیل عمده در اکثر موارد قرار گرفتن رسوبات بی‌هوازی در معرض اکسیژن است (۵). در تحقیقات پیشین دامنه تغییر پتانسیل ردکس در رسوبات تالابی بین ۵۰۰ میلی‌ولت تا ۳۰۰- میلی‌ولت گزارش شده است (۲۷). از عواملی که به‌طور طبیعی سبب قرار گرفتن رسوبات بی‌هوازی زیرین در معرض هوا می‌شود، لایروبی رسوبات بستر و دفع آنها در محیط خشکی است. با توجه به دفع رسوبات لایروبی شده در محیط باز و تماس مستقیم این رسوبات با هوا، امکان تغییر در پتانسیل اکسیداسیون احیا (از ۱۰۰- تا ۵۰۰+ میلی‌ولت) وجود دارد (۵).

در سال‌های گذشته محققان زیادی روی تاثیر شرایط ردکس بر گونه‌های پیوندی فلزات سنگین و میزان تحرک آن‌ها در رسوبات مطالعه کرده‌اند. در سال ۱۹۹۱ گامبرل<sup>۱</sup> و دیگران در تحقیقاتی که انجام دادند، شاهد افزایش تحرک فلزات Cu،

Zn، Ni و Cd در اثر اکسیداسیون (افزایش ردکس) رسوبات آلوده در pH اسیدی و خنثی بودند. اما روندی مشابه برای فلز کرم مشاهده نشد و تنها میزان کمی فلز سرب در اثر افزایش پتانسیل ردکس آزاد شد (۸). کالمانو<sup>۲</sup> و همکارانش در سال ۱۹۹۳ بر روی پیوند ها و آزادسازی فلزات سنگین در رسوبات بندر هامبورگ تحت تاثیر pH و پتانسیل ردکس تحقیقاتی انجام دادند. در رسوبات اولیه میزان زیادی از فلزات در فاز پیوندی مواد آلی و سولفیدی قرار داشتند. این فلزات تحت شرایط سولفیدی (کاهنده) به صورت سولفیدهای فلزی پایدار بودند. در تماس با اکسیژن هوا و یا اکسیژن محلول، ترکیبات سولفیدی رسوبات، اکسید شده و محتوای فلزی آن‌ها آزاد گردید. قسمتی از فلزات آزاد شده در محلول باقی مانده و بخشی دیگر دوباره جذب فازهای دیگر به خصوص اکسیدهای آهن و منگنز شد که به‌دلیل اکسیداسیون ایجاد شده بودند (۵). کاربنل<sup>۳</sup> و همکاران در سال ۱۹۹۹ تحقیقاتی در زمینه تاثیر تغییرات پتانسیل ردکس و pH روی تغییرات فازهای پیوندی آرسنیک در لجن فاضلاب شهری انجام دادند. آن‌ها با استفاده از آزمایشات استخراج متوالی دریافتند که در شرایط بی‌هوازی (پتانسیل ردکس پایین) فلز آرسنیک از فاز پیوندی با اکسیدهای آهن و منگنز آزاد شده و سپس به صورت ترکیبات سولفیدی پایدار رسوب می‌کند که باعث کاهش خطرات ناشی از این فلز در محیط می‌گردد (۹). زومیس<sup>۴</sup> و همکارانش (۲۰۰۱) گزارش کردند که با اکسیداسیون رسوبات و افزایش پتانسیل ردکس فلزات Zn، Cu، Pb و Cd از فازهای پیوندی قوی تر قابل اکسیداسیون (آلی و سولفیدی) وارد فازهای پیوندی ضعیف تر کربناته و قابل مبادله می‌شوند. هم‌چنین افزایش فلزات روی و کادمیوم در فاز محلول در اثر اکسیداسیون رسوبات قابل ملاحظه است (۱۰). در سال ۲۰۰۶، میائو<sup>۵</sup> و دیگران تاثیر تغییر شرایط ردکس را بر روی آزاد سازی فلزات و

2- Calmano  
3- Carbonell  
4- Zoumis  
5- Miao

1- Gambrell

اکسید شده بودند و رسوبات کاهیده دست نخورده پرداختند. آن‌ها گزارش کردند که شرایط اکسند به وجود آمده (بالا رفتن رداکس) در اثر لایروبی باعث تحرک فلزات سنگین می‌گردد (۱۴).

تالاب انزلی یکی از تالاب‌های حفاظت شده کشور و به ثبت رسیده در کنوانسیون رامسر است و علاوه بر کاربردهای تفریحی دارای کاربری شیلاتی و اهمیت بالای زیست محیطی و اکولوژیک است، بنابراین حفظ سلامت آبزیان در آن از اهمیت ویژه‌ای برخوردار می‌باشد. به علاوه یکی از طرح‌های ارایه شده برای احیای تالاب انزلی، لایروبی رسوبات است که می‌تواند باعث تغییر در شرایط رداکس رسوبات شود. از این‌رو با توجه به مطالب گفته شده، علاوه بر بررسی کمی آلاینده‌های فلزی در رسوبات، نیاز به بررسی عوامل تاثیر گذار بر آزادسازی و تغییر در فازهای پیوندی فلزات سنگین موجود در رسوبات تالاب انزلی است. برای این منظور در این تحقیق به بررسی آزادسازی و تغییر در فازهای پیوندی فلزات سنگین  $\text{Cu}$ ،  $\text{Zn}$ ،  $\text{Ni}$  و  $\text{Cr}$  در اثر تغییر شرایط رداکس (Eh) در رسوبات تالاب انزلی پرداخته شده است.

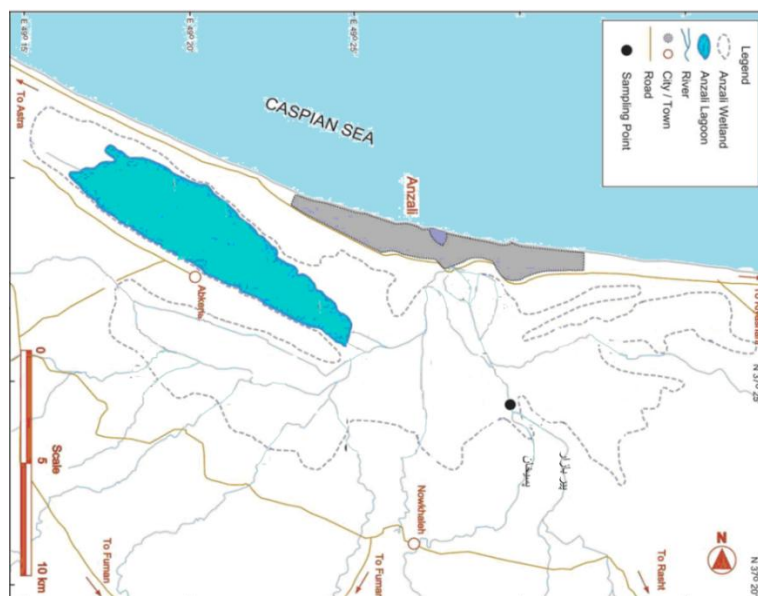
#### مواد و روش‌ها

نمونه رسوب مورد نظر از مکانی واقع در قسمت جنوب شرقی تالاب انزلی، در خرداد ماه سال ۱۳۹۰ برداشته شد (شکل ۱). مختصات نقطه نمونه برداری بر اساس UTM، (۴۱۴۱۸۳۳/۱۳، ۳۶۶۷۸۹) است.

مواد مغذی از رسوبات رودخانه می‌سی‌سی‌پی بررسی کردند. با افزایش پتانسیل رداکس از ۲۰۰- به ۵۰۰ میلی‌ولت، میزان pH از ۷.۱ به ۵.۷ کاهش یافت و این افزایش اسیدیته به دلیل افزایش پتانسیل رداکس باعث آزاد سازی فلزات سنگین  $\text{Pb}$ ،  $\text{Ca}$ ،  $\text{Zn}$ ،  $\text{Al}$  و  $\text{Mg}$  به داخل آب گردید (۶). کلدمن<sup>۱</sup> و همکارانش در سال ۲۰۰۷ مطالعاتی در مورد تاثیر پتانسیل رداکس روی فازهای پیوندی فلزات سنگین ( $\text{Pb}$ ،  $\text{Cu}$ ،  $\text{Zn}$ ) در رسوبات کانالی واقع در دلفت<sup>۲</sup> هلند انجام دادند. آن‌ها دریافتند که افزایش پتانسیل رداکس در رسوبات بی‌هوازی منجر به آزاد سازی ۷ تا ۳۷ درصدی فلزات یاد شده از رسوبات می‌گردد و این به طور عمده مربوط به اکسیداسیون سولفیدهای فلزی است (۷).

همان‌گونه که ذکر شد لایروبی رسوبات یکی از عوامل تغییر پتانسیل رداکس رسوبات است. در طی لایروبی، هوادهی مخلوط رسوبات می‌تواند باعث بالا رفتن پتانسیل اکسایش و کاهش (رداکس) و دما گردد که موجب تشدید فرآیندهای میکروبی شیمیایی می‌شود (۱۱). هم‌چنان اکسیداسیون سولفیدها در رسوبات لایروبی شده به محض تماس آن‌ها با اکسیژن رخ می‌دهد که در بعضی مواقع باعث تغییرات شدید pH می‌گردد. به دلیل اکسیداسیون سولفیدهای فلزی نامحلول، غلظت فلزات محلول افزایش می‌یابد و در ادامه با اکسیداسیون سولفیدهای آهن و مصرف کربنات که خاصیت بافری دارد، افت شدیدی در pH رخ داده که باعث آزادسازی فلزات بیش‌تری می‌شود (۱۲). در تحقیقی که برندن<sup>۳</sup> و دیگران در سال ۱۹۹۳ انجام دادند، تغییرات به‌وجود آمده در خصوصیات فیزیکی-شیمیایی رسوبات لایروبی شده و دفع شده در خشکی بررسی شد. آن‌ها دریافتند که رسوبات پس از دفع در خشکی اکسید می‌شوند که این باعث کاهش میزان pH و افزایش پتانسیل رداکس می‌گردد (۱۳). در سال ۱۹۹۸ تاک<sup>۴</sup> و همکارانش به مقایسه میزان تحرک فلزات سنگین ( $\text{Cu}$ ،  $\text{Zn}$ ،  $\text{Pb}$  و  $\text{Cd}$ ) در رسوباتی که در اثر لایروبی

1- Kelderman  
2- Delft  
3- Brandon  
4- Tack



شکل ۱- محل قرارگیری نقطه نمونه برداری در تالاب انزلی

Fig 1- Location of Sampling point in Anzali Wetland

پلاستیکی نمونه برداری گردید. بعد از جدا سازی آب، میزان فلزات Cu، Zn، Ni و Cr در پنج فاز پیوندی مختلف با استفاده از آزمایشات استخراج متوالی ارایه شده توسط تزیر<sup>۱</sup> (۱۶) تعیین گردید که شامل مراحل زیر است:

F1- ۸ میلی لیتر محلول  $MgCl_2$  یک مولار با  $pH=7$  در دمای اتاق به مدت ۴۵ دقیقه تا یک ساعت با نمونه تر معادل یک گرم از نمونه خشک مخلوط شد و نمونه‌های آماده شده با کاغذ صافی واتمن ۰/۴۵ میکرومتر فیلتر گردید. در این مرحله فلزات موجود در فاز پیوندی قابل مبادله (سست) از رسوب جدا شدند.

F2- رسوب باقی مانده از مرحله قبل با ۸ میلی لیتر محلول NaOAc یک مولار که  $pH$  آن با اسید استیک در عدد ۵ تنظیم شده در دمای اتاق به مدت ۱ ساعت مخلوط و مانند مرحله قبل فیلتر گردید. در این مرحله فلزات موجود در پیوندهای کربناته از رسوب جدا شدند.

F3- رسوب باقی مانده از مرحله قبل با ۲۰ میلی لیتر از محلول ۰/۰۴ مولار  $NH_2OH.HCl$  در اسید استیک ۲۵ درصد حجمی بر روی گرم کن در دمای ۹۰ درجه سلسیوس به مدت ۴۵ دقیقه گرم شد و مانند مرحله قبل فیلتر گردید. در این

دلیل انتخاب این نقطه قرار گرفتن آن در تلاقی دو رودخانه پیر بازار و پسیخان است که محل ورود عمده آلاینده ها به تالاب انزلی شامل فاضلاب شهر رشت می باشد. از طرفی دلیل دیگر انتخاب، اجرای عملیات لایروبی در نزدیک به این نقطه است. نمونه برداری از رسوب توسط دستگاه نمونه گیر گرب (grab) صورت گرفت. رسوبات به دست آمده در کیسه پلاستیکی ریخته شده و هوای آن خارج گردید و در کیسه‌ها به طور کامل بسته و در دمای زیر ۴ درجه سانتی‌گراد تا رسیدن به آزمایشگاه نگهداری شد.

در آزمایشگاه میزان  $pH$  و Eh اندازه گیری شد. محتوای آب رسوبات با خشک کردن یک نمونه وزن شده در دمای ۱۰۵ درجه سلسیوس برای مدت ۲۴ ساعت اندازه گیری شد (۱۵). رسوبات به صورت تر با نسبت ۱:۱۰ (آب مقطر : رسوب خشک) با آب مقطر مخلوط گردید. مخلوط حاصله که شامل ۱۰۰ گرم وزن خشک رسوب و ۱ لیتر آب بود، به مدت چهار هفته مورد هوادهی با میزان ثابت توسط یک پمپ آکواریوم قرار گرفت. در زمان‌های ۰، ۱، ۷، ۲۱ و ۲۸ روز میزان  $pH$  و Eh در مخلوط اندازه گیری شد. برای اندازه گیری  $pH$  و Eh از  $pH$  متر CyberScan مدل  $pH / ORP$  Meter 6500 استفاده شد. در هر یک از زمان‌های مذکور از مخلوط رسوبات توسط سرنگ

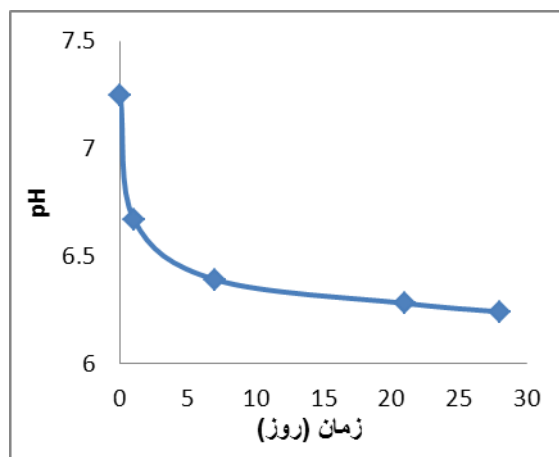
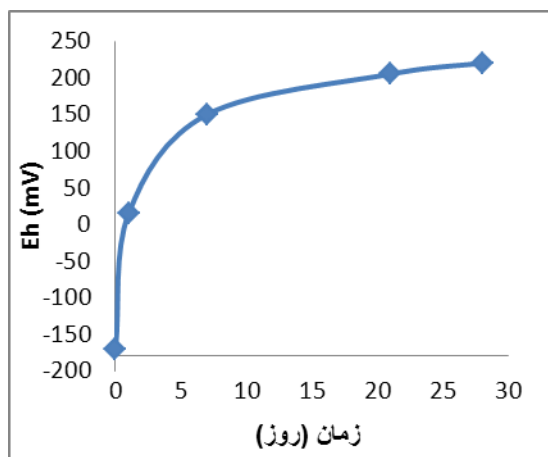
مرحله بعد شامل افزودن ۵ میلی لیتر  $\text{HClO}_4$  به نمونه و حرارت دادن مجدد است. در این مرحله فلزات موجود در فاز سخت و باقی مانده از رسوبات جدا شدند. در نهایت میزان فلزات روی، مس، نیکل و کرم در نمونه‌های به دست آمده توسط دستگاه جذب اتمی (Bulck scientific 210) تعیین گردید.

### نتایج

همان‌طور که در بخش قبل گفته شد، برای تغییر پتانسیل رداکس، مخلوط آب و رسوب مورد هوادهی قرار گرفت. در شکل (۲) نمودار تغییرات Eh و pH مخلوط طی یک ماه هوادهی ارائه شده است.

مرحله فلزات پیوندی با اکسیدهای آهن و منگنز از رسوب جدا شدند. F4- شامل اضافه کردن دو مرحله استخراج کننده بود. در مرحله اول ۳ میلی لیتر اسید نیتریک ۰/۰۲ و ۵ میلی لیتر آب اکسیژنه ۳۰٪ که pH آب اکسیژنه با اسید نیتریک بر روی ۲ تنظیم شده بود به رسوب باقی مانده از مرحله قبل زده و به مدت ۴۵ دقیقه در دمای ۸۵ حرارت داده شد. در مرحله دوم ۳ میلی لیتر آب اکسیژنه ۳۰٪ (pH=2 اسید نیتریک) اضافه و نمونه به مدت ۴۵ دقیقه حرارت داده شد. پس از کمی سرد شدن، ۵ میلی لیتر  $\text{NH}_4\text{OAc}$  ۳.۲ مولار آماده شده در ۲۵ درصد حجمی اسید نیتریک اضافه و نمونه تا ۲۰ میلی لیتر رقیق گردید و به مدت ۲۵ دقیقه مخلوط و در نهایت فیلتر شد. در این مرحله فلزات پیوندی با مواد آلی و سولفیدی از رسوب جدا شدند.

F5- شامل دو مرحله است: مرحله اول شامل افزودن ۱۰ میلی لیتر تیزاب سلطانی ( $\text{HCl}:\text{HNO}_3$ , 3:1) به رسوبات باقی مانده از مرحله قبل و حرارت دادن نمونه‌ها روی هیتر و



شکل ۲- نمودارهای تغییرات پتانسیل رداکس (Eh) و pH طی یک ماه هوادهی

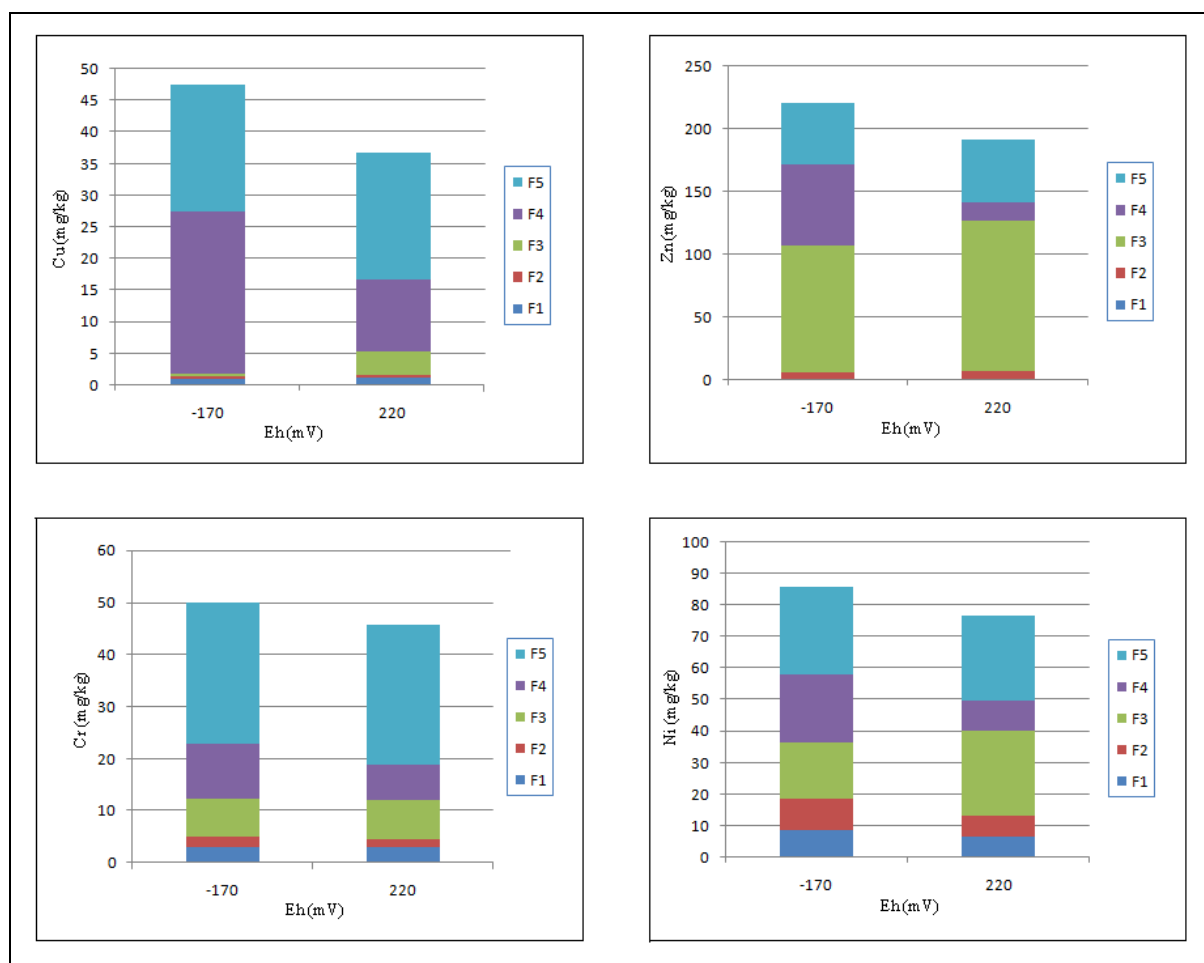
Fig 2- Diagrames of Redox and pH variations in one month aeration

با اندازه‌گیری میزان فلزات موجود در رسوب بر حسب میلی گرم فلز در کیلوگرم رسوب خشک، ترتیب غلظت‌ها به صورت  $\text{Cu} < \text{Cr} < \text{Ni} < \text{Zn}$  به دست آمد. از سویی دیگر با توجه به شکل (۳) مشاهده می‌شود که قبل از آغاز هوادهی Eh برابر

همان‌گونه که مشاهده می‌شود، میزان پتانسیل رداکس (Eh) از ۱۷۰- میلی‌ولت در زمان آغاز هوادهی تا ۲۲۰ میلی‌ولت در پایان روز ۲۸ افزایش یافته است. همین‌طور میزان pH از ۷.۲۵ به ۶.۲۴ کاهش یافت.

ولت)، آزاد سازی فلزات Cu، Zn، Ni و Cr از رسوبات به ترتیب به میزان ۲۳، ۱۴، ۱۰ و ۸ درصد رخ داد. با تغییرات پتانسیل رد اکس از ۱۷۰- تا ۲۲۰ میلی ولت طی یک ماه تغییراتی در فاز های مختلف پیوندی فلزات مشاهده می شود. در شکل (۳) میزان فلزات موجود در فازهای پیوندی مختلف نشان داده شده است.

۱۷۰- میلی ولت) بیشترین میزان مس در فاز پیوندی با مواد آلی و سولفیدی (F4) و سپس در فاز سخت (F5) قرار دارد. در حالی که فلز روی بیش تر در پیوند با اکسیدهای آهن و منگنز (F3) است. اما بیشترین میزان فلزات کرم و نیکل در فاز سخت (F5) قرار دارند. در پایان روز ۲۸ (Eh) برابر ۲۲۰ میلی

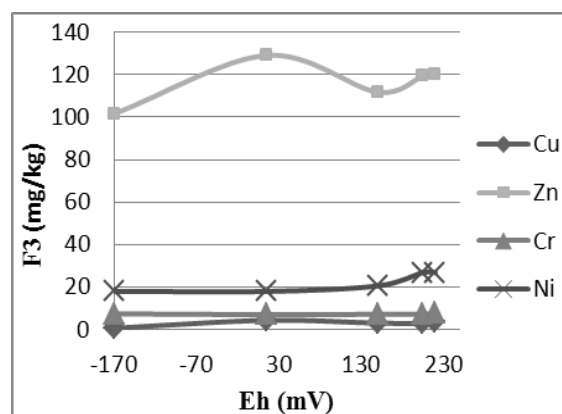
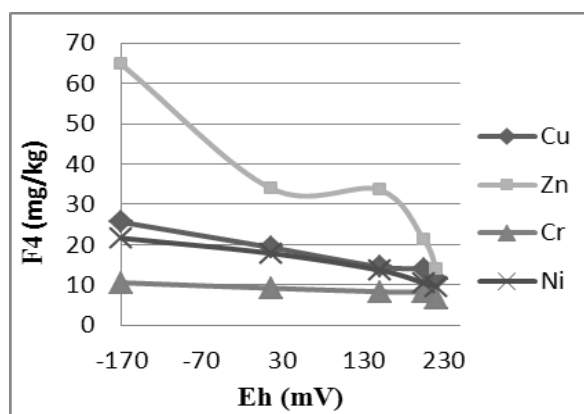
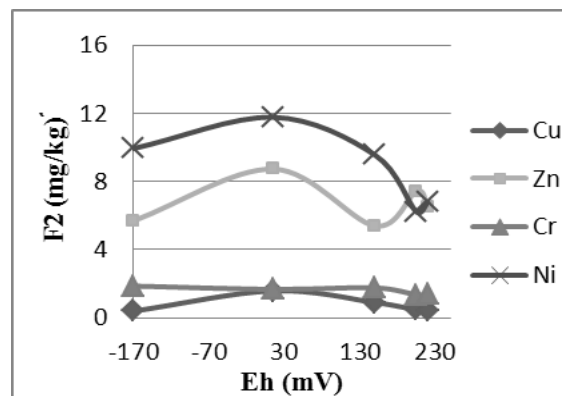
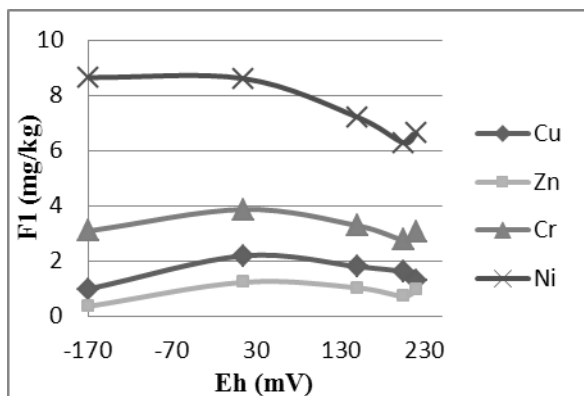


شکل ۳- میزان فلزات Cu، Zn، Ni و Cr در فازهای پیوندی F1-F5 با رسوب در آغاز و پایان هوادهی

Fig 3- The amount of metals Cu, Zn, Ni and Co in F1-F5 binding fractions of sediment at the beginning and end of the aeration

که در شکل (۴) مشخص است با افزایش پتانسیل رد اکس (Eh) فلزات موجود در فاز پیوندی با مواد آلی و سولفیدی (F4) کاهش می یابند و میزان فلزات در فاز اکسیدهای آهن و منگنز افزایش نسبی می یابند.

برای روشن تر شدن تغییرات در فازهای مختلف پیوندی با تغییرات پتانسیل رد اکس (Eh) در شکل (۴)، نمودار تغییرات هر یک از فازهای پیوندی F1-F4 در شرایط مختلف رد اکس برای هر یک از فلزات Cu، Zn، Ni و Cr آورده شد. همان طور



شکل ۴- تغییرات فازهای پیوندی F1-F4 برای هر یک از فلزات Cu, Zn, Ni و Cr با تغییر رداکس (Eh)

Fig 4- Variation of F1-F4 binding forms of Cu, Zn, Ni and Cr by Redox change

### بحث و نتیجه گیری

واحد کاهش pH نیز در سایر تحقیقات گزارش شده است (۱۷و۶).

از نتایج به دست آمده (شکل ۳) مشخص شد که در نمونه رسوبات تالاب انزلی، فلز مس بیش تر در فاز پیوندی با مواد آلی و سولفیدی حضور دارد (حدود ۵۰٪). مشابه این مطلب در تحقیقات دیگری که درباره فازهای پیوندی فلزات سنگین در رسوبات سایر نقاط جهان صورت گرفته نیز مشاهده شده است (۵، ۷، ۱۸و۱۹). میزان بالای فلز مس در فاز مواد آلی و سولفیدی را می توان به خاطر قابلیت بالای فلز مس در ترکیب با مواد آلی مثل اسید هومیک دانست (۲۰). به علاوه میزان بالای سولفید مس را می توان با توجه به حلالیت پایین CuS در مقایسه با سایر سولفیدهای فلزی توجیه کرد (۲۱).

همان طور که گفته شد برای پی بردن به تغییرات فازهای پیوندی فلزات در رسوبات تالاب انزلی در اثر تغییرات پتانسیل رداکس، رسوبات به دست آمده طی مدت یک ماه با میزان ثابت هوادهی شدند. مشابه این روش توسط سایر محققان نیز صورت گرفته است (۵ و ۷). دلیل افزایش پتانسیل رداکس از -۱۷۰ به ۲۲۰ میلی ولت در اثر هوادهی (شکل ۲) را می توان بالا رفتن غلظت اکسیژن در مخلوط و غالب شدن شرایط اکسایش دانست. هم چنین با هوادهی مخلوط میزان pH کاهش می یابد که دلیل عمده آن اکسید شدن محتوای سولفیدی رسوبات به سولفات و بالا رفتن اسیدیته در مخلوط است (۵-۷). نسبت تغییرات پتانسیل رداکس به تغییر pH (Eh/pH)، در تحقیق حاضر برابر ۳۸۶ میلی ولت افزایش Eh در برابر هر واحد کاهش pH است. مقادیر ۳۵۹ و ۵۰۴ میلی ولت افزایش Eh با هر



رسیدند (۷۵ و ۲۶). آزاد شدن فلزات سنگین از فاز رسوب و ورود آن‌ها به فاز محلول می‌تواند باعث افزایش احتمال در دسترس قرار گرفتن چنین فلزاتی برای موجودات زنده و در نتیجه ورود آن‌ها به چرخه غذایی و به خطر افتادن سلامت آبزیان و انسان شود. بنابراین تغییر پتانسیل رداکس در رسوبات تالاب انزلی که به دلیل لایروبی حجم زیادی از رسوبات به وجود می‌آید، ممکن است باعث آزادسازی حجم زیادی از فلزات به داخل آب و بروز معضلات محیط زیستی گردد.

### جمع بندی

برای بررسی میزان تاثیر شرایط رداکس (پتانسیل اکسیداسیون و احیا) در تغییر فازهای پیوندی فلزات سنگین در رسوبات تالاب انزلی، میزان فازهای پیوندی (قابل مبادله، کربناته، اکسیدهای آهن و منگنز، موادآلی و سولفیدی و سخت و باقی مانده) فلزات مس، روی، کرم و نیکل در شرایط متفاوت رداکس رسوبات اندازه گیری شد. برای تغییر دادن (افزایش) پتانسیل رداکس، رسوبات به مدت یک ماه هوادهی شدند. نتایج به دست آمده حاکی از این مطلب بود که با ادامه روند هوادهی میزان pH از ۷/۲۵ به ۶/۲۴ کاهش و میزان Eh از ۱۷۰- به ۲۲۰+ میلی ولت افزایش می‌یابد. از طرفی به دلیل بالا رفتن پتانسیل اکسیداسیون، سولفیدهای فلزی موجود در فاز مواد آلی و سولفیدی اکسید شده و غلظت فلزات در این فاز به شدت کاهش یافت. برخی از این فلزات آزاد شده مجدداً جذب فازهای سست قابل مبادله و کربناته (F1 و F2) شدند، البته با کاهش pH از میزان فلزات در این دو فاز کاسته شد. از سوی دیگر به علت تشکیل اکسی هیدروکسیدهای آهن و منگنز، غلظت فلزات در فاز F3 افزایش نسبی دارند. به طور کلی می‌توان بیان داشت با ادامه روند هوادهی و افزایش پتانسیل رداکس، فلزات مس (۲۳٪)، روی (۱۴٪)، کرم (۸٪) و نیکل (۱۰٪) از رسوبات خارج و وارد فاز محلول شدند. بنابراین افزایش پتانسیل رداکس رسوبات در اثر لایروبی در تالاب انزلی ممکن است منجر به آزادسازی فلزات سنگین از رسوبات به

برای فلز روی بیشترین میزان در فاز F3 (اکسیدهای آهن و منگنز) یافت شد (۴۵٪). دلیل این امر می‌تواند استحکام بالای پیوند فلز روی با اکسیدها و هیدروکسیدهای آهن و منگنز باشد (۷، ۱۹ و ۲۲).

همان گونه که ذکر شد با افزایش پتانسیل رداکس فازهای پیوندی فلزات در رسوبات تغییر کردند (شکل ۴). عمده این تغییرات در فاز F4 (مواد آلی و سولفیدی) صورت می‌گیرد. برای فاز F4 از شروع آزمایش تا پایان آن به طور متوسط حدود ۵۷ درصد کاهش مشاهده شد که علت عمده آن اکسیداسیون سولفیدهای فلزی نامحلول و آزاد شدن فلزات از رسوب به داخل محلول است (۵، ۷ و ۲۳). مقداری از فلزات آزاد شده از فاز F4 (مواد آلی و سولفیدی)، جذب فازهای F1-F3 شدند. بازجذب فلزات در فاز F1 (قابل مبادله) به علت افزایش مکانیسم تبادل یونی در اثر افزایش رداکس است (۲۴). همچنین افزایش در فاز F2 (کربناته) به دلیل شکل گیری کربناتهای فلزی است که در شرایط Eh برابر ۰ و pH خنثی رخ می‌دهد (۷ و ۵). البته با گذشت زمان و کاهش pH، فلزات موجود در فازهای F1 و F2 که بسیار سست هستند دوباره از رسوبات آزاد شدند. با ادامه روند افزایش پتانسیل رداکس میزان فلزات موجود در فاز F3 (اکسیدهای آهن و منگنز) افزایش می‌یابد (حدود ۲۴ درصد) که دلیل عمده آن شکل گیری اکسی هیدروکسیدهای آهن و منگنز در شرایط اکسند (که جذب کننده فلزات سنگین هستند) است. مشابه این روند توسط سایر محققان نیز مشاهده شده است (۵)، البته گروهی از محققان نتایجی متفاوت به دست آورده‌اند (۷ و ۲۳). فاز F5 (سخت و باقی مانده) با تغییر پتانسیل رداکس تغییر مشهودی ندارد. مشابه این روند در تحقیقات برخی محققین دیگر نیز مشاهده شده است (۷ و ۲۵).

به طور کلی با افزایش پتانسیل رداکس از ۱۷۰- تا ۲۲۰ میلی‌ولت، میزان قابل توجهی از فلزات سنگین (۸ تا ۲۳ درصد) از رسوبات آزاد و وارد فاز محلول شدند. کالمانو و همکاران (۱۹۹۳)، کولاوینی<sup>۱</sup> و همکارانش (۲۰۰۰)، و کلدومن و همکارانش (۲۰۰۷) به مقادیر تقریباً مشابه در آزادسازی فلزات

7. Kelderman, P., Osman, A.A., 2007. *Wind Effect of redox potential on heavy metal binding forms in polluted canal sediments in Delft (The Netherlands)*. WATER RESEARCH, Vol.41, pp.4251-4261.
8. Gambrell, RP., Wiesepape, JB., Patrick, Jr., Duff, MC., 1991. *The effects of pH, redox, and salinity on metal release from a contaminated sediment*. Water Air Soil Poll., Vol.57-58, pp.359-367.
9. Carbonell-Barrachina, A., Jugsujinda, A., DeLaune, R.D., Patrick, W.H., 1999. *The influence of redox chemistry and pH on chemically active forms of arsenic in sewage sludge-amended soil*. Environment International, Vol.25 (5), pp.613-618.
10. Zoumis, T., Schmidt, A., Grigorova, L., Calmano, W., 2001. *Contaminants in sediments: remobilisation and demobilisation*. Sci Total Environ., Vol.266, pp.195-202.
11. Farrah, H., Pickering, W.F., 1993. *Factors influencing the potential mobility and bioavailability of metals in dried lake sediments*. Chemical Speciation and Bioavailability, Vol.5, pp.81-96.
12. Förstner, U., 1993. *Metal speciation – general concepts and application*. Int. J. Environ. Anal. Chem., Vol.51, pp.5-23.
13. Brandon, D.L., Lee, C.R., Simmers, J.W. Skogerboe, J.G., Wilhelm, G.S., 1993. *Long-term evaluation of plants and animals colonising contaminated dredged material placed in upland, and wet land environments*. Environmental Contamination (ed. J.P. Vernet), pp.231-258. Elsevier, Amsterdam.

محیط آب و افزایش دسترسی موجودات زنده اکوسیستم به آنها گردد.

#### منابع

1. Bosecker, K., 1997. *Bioleaching: metal solubilization by microorganisms*. FEMS Microbiol. Rev., Vol.20, pp.591-604.
2. Lors, C., Tiffreau, C., Laboudigue, A., 2004. *Effects of bacterial activities on the release of heavy metals from contaminated dredged sediments*. Chemosphere, Vol.56, pp.619-630.
3. Du Laing, G., De Vos, R., Vandecasteele, B., Lesage, E., Tack, F.M.G., Verloo, M.G., 2008. *Effect of salinity on heavy metal mobility and availability in intertidal sediments of the Scheldt estuary*. Estuarine, Coastal and Shelf Science, Vol.77, pp.589-602.
4. Cappuyns, Swennen, R., 2008. *The application of  $pH_{stat}$  leaching tests to assess the pH-dependent release of trace metals from soils, sediments and waste materials*. Journal of Hazardous Materials, Vol.158, pp.185-195.
5. Calmano, W., Hong, J., Forstner, U., 1993. *Binding and mobilization of heavy metals in contaminated sediments affected by pH and redox potential*. Wat. Sci. Tech., vol.28 (8-9), pp.223-235.
6. Miao, Sh., DeLaune, R.D., Jugsujinda, A., 2006. *Influence of sediment redox conditions on release/solubility of metals and nutrients in a Louisiana Mississippi River deltaic plain freshwater lake*. Science of the Total Environment, Vol.371, pp.334-343.

21. Stumm, W., Morgan, J.J., 1996. *Aquatic Chemistry: An Introduction Emphasizing Chemical Equilibria in Natural Water*. third ed. Wiley, New York.
22. Ramos, L., González, M.J., Hernández, L.M., 1999. *Sequential extraction of copper, lead, cadmium and zinc in sediments from Ebro River (Spain): relationship with levels detected in earthworms*. Bull. Environ. Contam. Toxicol., Vol.62, pp.301–308.
23. Saeki, K., Okazaki, M., Matsumoto, S., 1993. *The chemical phase changes in heavy metals with drying and oxidation of the lake sediments*. Water Res., Vol.27 (7), pp.1243–1251.
24. Förstner U., Wittmann G.T.W., 1983. *Metal Pollution in the Aquatic Environment*. second ed., Springer, Berlin.
25. Kersten, M., Förstner, U., 1987. *Effect of sample pretreatment on the reliability of solid speciation data of heavy metals – implication for the study of early diagenetic processes*. Mar. Chem., Vol.22, pp.299–312.
26. Collavini, F., Zonta, R., Novelli, A.A., Zaggia, L., 2000. *Heavy metals behaviour during resuspension of the contaminated anoxic sludge of the Venice canals*. Toxicol. Environ. Chem., Vol.77 (3–4), pp.171–187.
27. Patrick, Jr.W.H., DeLaune, R.D., 1977. *Chemical and biological redox systems affecting nutrient availability in coastal wetlands*. Geosci Man, 18, 131–7.
14. Tack, F.M.G., Singh, S.P., Verloo, M.G., 1996. *Heavy metal concentrations in consecutive saturation extracts of dredged sediment derived surface soils*. Environ. Pollut., Vol.103, pp.109–115.
15. Black, C.A., 1965. *Methods of Soil Analysis. Part 2. Chemical and Microbiological Properties*. Agronomy Monograph 9, second ed. ASA, Madison.
16. Tessier, A., Campbell, P.G.C., Bisson, M., 1979. *Sequential Extraction Procedure for the Speciation of Particulate Trace Metals*. ANALYTICAL CHEMISTRY, Vol.51(7), pp.844–851.
17. DeLaune, R.D., Smith, C.J., 1985. *Release of nutrients and metals following oxidation of freshwater and saline sediment*. Environ. Qual., Vol.14(2), pp.164–172.
18. Pardo, R., Barrado, E., Perez, L., Vega, M., 1990. *Determination and speciation of heavy metals of the Pisuerga River*. Water Res., Vol.24(3), pp.373–379.
19. Yu, K.C., Chang, C.Y., Tsai, L.J., Ho, S.T., 2000. *Multivariate analysis on heavy metal binding fractions of river sediments in southern Taiwan*. Water Sci. Technol., Vol.42 (7–8), pp.193–199.
20. Perin, G., Fabris, R., Manente, S., Rebello Wagener, A., Hamacher, C., Scotto, S., 1997. *A five-year study on the heavy metal pollution of Guanabara Bay sediments (Rio de Janeiro, Brazil) and evaluation of the metal bioavailability by means of geochemical speciation*. Water Res., Vol.31 (12), pp.3017–3028.