

بررسی توزیع ترکیبات مس، آهن و سرب در رسوبات سطحی خور موسی به روش استخراج متوالی

سامان آبسپه^۱، کمال غانمی^{۲*}، یدالله نیک‌پور^۳

۱- فارغ‌التحصیل مقطع کارشناسی‌ارشد شیمی دریا، دانشگاه علوم و فنون دریایی خرمشهر، ایران. پست الکترونیکی: s.absiah@gmail.com

۲- دانشیار گروه شیمی دریا، دانشکده علوم دریایی و اقیانوسی، دانشگاه علوم و فنون دریایی خرمشهر، ایران. پست الکترونیکی: kamal.ghanemi@kmsu.ac.ir

۳- استادیار گروه شیمی دریا، دانشکده علوم دریایی و اقیانوسی، دانشگاه علوم و فنون دریایی خرمشهر، ایران. پست الکترونیکی: nikpour1342@yahoo.com

تاریخ پذیرش: ۹۸/۶/۲۴

* نویسنده مسوول

تاریخ دریافت: ۹۷/۱۲/۲۲

چکیده

تعیین مقدار کل فلزات رسوب می‌تواند به عنوان معیاری جهت ارزیابی آلودگی منطقه مورد استفاده قرار گیرد ولی به تنهایی نمی‌تواند پتانسیل تحرک پذیری، میزان سمیت و دسترس پذیری ترکیبات مختلف یک فلز را در رسوب نشان دهد. در این پژوهش از یک فرایند استخراج متوالی پنج مرحله‌ای جهت استخراج ترکیبات مختلف فلزات آهن، مس و سرب از رسوب استفاده شد. تعداد ۱۸ نمونه از ایستگاه‌های مختلف خور موسی (خلیج فارس) شامل خورهای مجیدیه، غزاله، جعفری، موسی، مریموس و غنام جمع‌آوری گردید. پس از خشک کردن و یکنواخت کردن، یک گرم از رسوب با کمک معرف‌های گزینشی در دما و مدت زمان معینی استخراج شد. پس از هر بار استخراج، نمونه در معرض استخراج‌های بعدی قرار گرفت تا تمام پنج مرحله انجام پذیرد. میزان فلزات محلول‌های جدا شده توسط دستگاه جذب اتمی اندازه‌گیری شد. نتایج نشان داد که قسمت اعظم فلزات، در بخش اکسیدهای فلزی قابل احیا و باقیمانده، جای دارند. بیشترین مقدار ترکیب مس متصل به بخش قابل تبادل کاتیونی مربوط به خور مجیدیه (۵/۳٪) و برای سرب مربوط به خور جعفری (۱۹/۶٪) بود. لذا می‌توان گفت میزان تحرک پذیری یون‌های مس و سرب در خورهای مجیدیه و جعفری که تحت تاثیر فعالیت‌های صنعتی و شهری قرار دارند از بقیه نقاط بیشتر است. مقایسه‌ی میانگین پراکنش ترکیبات مس و سرب در رسوبات خور موسی با سایر نقاط جهان نشان داد که اگرچه الگوی توزیع ترکیبات فلزی کاملاً مشابه است ولی غلظت جزء به جزء این ترکیبات در رسوبات خور موسی از اکثر نقاط مورد مقایسه کمتر است.

کلمات کلیدی: استخراج متوالی، ترکیبات فلزی، رسوبات سطحی، خور موسی.

۱. مقدمه

معناداری بین میزان فلزات متصل به مواد آلی و سولفیدی یا بخش قابل اکسید شدن رسوبات و میزان کربن کل رسوبات وجود داشت (Moore, 2014). همکاران غلظت فلزات سنگین را در رسوبات سطحی خلیج گواتر، جنوب شرق ایران، مورد ارزیابی قرار دادند. نتایج نشان داد که آلودگی منطقه نسبت به فلزات سرب، مس و روی نسبتاً بالا است. همچنین اکسید های فلزی آهن و منگنز موجود در رسوبات نقش مهمی در تجمع و کمپلکس کردن ترکیبات مختلف سرب، مس و روی داشتند (Moore, 2014). در پژوهشی دیگر، قشلاقی و رستمی، آلودگی و گونه شناسی^۳ عناصر فلزی را در رسوبات بستر رودخانه سیاهرود (استان مازندران، ایران) مورد ارزیابی قرار دادند. نتایج نشان داد که بیش از ۵۰٪ از سهم ترکیبات سرب و کادمیم به بخش قابل تبادل کاتیونی تعلق داشتند. این موضوع مبین آن بود که این دو فلز عمدتاً ناشی از فعالیت های انسانی در بستر رودخانه تجمع یافته اند. در حالی که دو عنصر نیکل و روی به بخش باقیمانده رسوبات (بخش پایدار) متصل بودند (Gu, 2018).

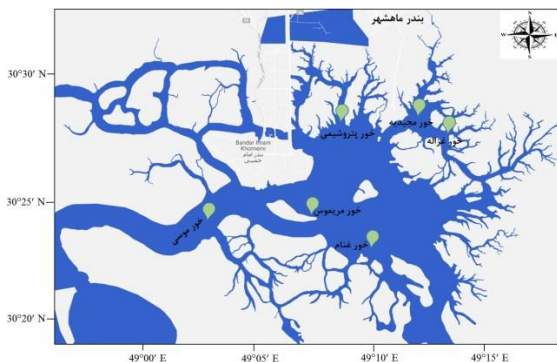
Saleem و همکاران نیز نحوه توزیع و پراکندگی ده ترکیب فلزی (Cd, Pb, Cr, Fe, Sr, Cu, Ni, Co, Zn, Mn) را در رسوبات دریاچه مانگلا پاکستان به روش استخراج متوالی پنج مرحله ای مورد بررسی قرار دادند. نتایج نشان داد که از بین فلزات مورد بررسی Cr, Cu, Mn, Ni, Zn در بخش باقیمانده رسوب بیشترین غلظت را داشتند. ولی فلزات Pb, Cd و Co در بخش های قابل تبادل کاتیونی و بخش قابل احیا شدن توزیع شده بودند. فلز Sr هم عمدتاً در بخش قابل تبادل کاتیونی حضور داشت (Saleem et al., 2018). در تحقیق مشابهی، در رسوبات ساحلی دریاچه ژلین، چین، غلظت هفت گونه فلزی (Cd, Pb, Cr, Ni, Cu, Zn, Mn) به روش استخراج متوالی مورد آنالیز قرار گرفت. نتایج نشان داد که مقدار فلزات در بخش باقیمانده از بقیه بخش های استخراج شده بالاتر است. در مرتبه بعد بیشترین درصد فلزات، به ویژه کادمیم (۲۴/۱٪) و منگنز (۱۵/۷٪)، به بخش قابل شستشو با اسید (کربنات ها) متصل بودند. با توجه به این موضوع و ارزیابی خطرات زیستی، مشخص شد که پتانسیل آلودگی کادمیم و منگنز در ایستگاه های مورد مطالعه از سایر فلزات بیشتر است (Gu, 2018).

رشد جمعیت و توسعه شدید فعالیت های صنعتی در مناطق ساحلی باعث افزایش روز افزون ورود انواع پساب های کنترل نشده و آلوده به ترکیبات آلی و فلزی به دریا گردیده است. آلودگی ترکیبات فلزی از این جهت اهمیت دارد که به دلیل انحلال پذیری بالا و تخریب ناپذیری دائماً در محیط زیست آبی حضور دارند و لذا پتانسیل بیشتری برای تجمع در رسوبات دارند (Safahieh et al., 2012).

رسوبات سطحی سواحل محل اصلی ته نشست و تجمع آلاینده ها هستند. ترکیبات فلزی به تدریج در فرم های شیمیایی مختلف در میان بخش ها و ترکیبات موجود در رسوب توزیع می شوند (Gleyzes et al., 2002). معمولاً با تغییر ترکیب شیمیایی سمیت آنها به طور کامل از بین نمی رود. اگرچه آنالیز مقدار کل فلزات می تواند اطلاعاتی در خصوص میزان تجمع آنها در رسوب در اختیار قرار دهد ولی در مورد نحوه ی توزیع فرم های شیمیایی فلز در رسوب اطلاعاتی نمی دهد (Nowrouzi et al., 2014). آنالیز رسوبات با روش استخراج متوالی^۱ یا جزء به جزء کردن شیمیایی^۲ می تواند اطلاعات بهتری در مورد منشاء، شکل شیمیایی، جنبه های فیزیکوشیمیایی/بیولوژیکی و میزان پایداری فلزات متصل شده به رسوب در مقابل تغییرات زیست محیطی ارائه دهد (Saleem et al., 2018). همچنین این نوع مطالعه بیشتر بروی تحرک و دسترسی زیستی ترکیبات فلزی تمرکز دارد که از جنبه میزان سمیت برای موجودات آبی اهمیت دارد. علاوه بر این، جزء به جزء شدن شیمیایی، کمک شایانی در درک روند و مکانیسم ته نشینی فلزات در رسوبات می کند (Saleem et al., 2015). تاکنون مطالعات متعددی در زمینه ی نحوه ی توزیع ترکیبات مختلف فلزی در رسوبات در نقاط مختلف جهان و ایران صورت گرفته است. Nowrouzi و همکاران با کمک تکنیک استخراج متوالی غلظت ترکیبات مختلف Pb, Ni و Cd را در رسوبات سطحی جنگل های حرا جزیره ی قشم و بندر خمیر، ایران، اندازه گیری کردند. نتایج نشان داد که بیش از ۵۱ درصد ترکیبات فلزی در بخش باقیمانده قرار دارند که ثابت می کند ترکیبات فلزی با استحکام بالایی به رسوب متصل شده اند و پایدار هستند. همچنین همبستگی مثبت

³ Speciation¹ Sequential extraction² Chemical fractionation

مکان‌های نمونه برداری شده در شکل ۱ نشان داده شده است.



شکل ۱: موقعیت ایستگاه‌های نمونه برداری

به طور کلی دو روش استخراج ساده (هضم کل) و روش استخراج متوالی برای تشخیص شکل‌های متفاوت اتصال فلز به رسوب به کار می‌رود (Zimmerman and Weindorf, 2010). منظور از استخراج متوالی ترکیبات فلزی، تعیین نوع و مقدار ترکیبات شیمیایی است که از تغییر حالت‌های گوناگون طبیعی متأثر می‌گردند، که معمولاً به پنج بخش تقسیم می‌گردند (Tessier et al., 1979). بخش اول، بخش قابل مبادله کاتیونی است. تغییرات فصلی در شیمی آب، ترکیب شیمیایی رسوب و همچنین تغییر در ترکیب یونی آب مانند تغییر شوری آب در دهانه رودخانه‌ها و خورها، براحتی می‌تواند باعث واجذب و رهاسازی این کاتیون‌ها در آب گردد (von der Heyden and Roychoudhury, 2015). کاتیون‌های قابل تبادل به سرعت با محلول‌های آبی اطراف خود به تعادل می‌رسند لذا منعکس کننده ترکیب آبی محیط اطراف خود می‌باشند. مقدار کاتیون‌های قابل تبادل یک رسوب به مقدار مواد معدنی رسی و مواد آلی رسوبات بستگی دارد. بخش دوم، بخش قابل استخراج با اسید است که به صورت پیوند با کربنات‌ها یا هم‌رسوبی شده با کربنات‌ها است. این بخش از ترکیبات فلزی رسوبات به تغییرات pH بسیار حساس هستند (Noel et al., 2007). بخش سوم، پیوند با اکسیدهای فلزی قابل احیا است که از اکسیدهای هیدراته منگنز و آهن تشکیل شده است. این اکسیدها، فلزات قلیایی خاکی،

این مطالعه به منظور بررسی نحوه‌ی توزیع ترکیبات مختلف آهن، مس و سرب در رسوبات سطحی خور موسی مورد انجام گرفت. در این روش ترکیبات شیمیایی از قسمت قابل تبادل کاتیونی^۱ (F1)، پیوند با کربنات‌ها^۲ (F2)، پیوند با اکسیدهای فلزی احیا شونده^۳ (F3)، پیوند با مواد آلی و سولفیدی^۴ (F4)، و باقیمانده^۵ (F5) استخراج شدند. همچنین میزان درصد کربن کربناتی و کربن آلی هر رسوب نیز اندازه‌گیری و نحوه‌ی ارتباط آن با غلظت ترکیبات فلزی بخش‌های مختلف بررسی گردید.

۲. مواد و روش‌ها

خور موسی به صورت کانالی از خلیج فارس قرار دارد که دارای طولی حدود ۱۲۰ کیلومتر و عرض حدود ۴۰ کیلومتر می‌باشد. نمونه برداری از رسوبات سطحی شش ایستگاه خور موسی (هر ایستگاه سه نقطه) در فصل بهار (اواسط خرداد ماه ۱۳۹۳) با استفاده از گرب و نون انجام شد. جهت کاهش تماس نمونه با جداره گرب، نمونه از مرکز رسوب جمع‌آوری شد. این ایستگاه‌ها محل تخلیه فاضلاب شهری، پساب‌های صنعتی، عبور و مرور شناورها یا تخلیه و بارگیری محموله‌های نفتی بودند. مشخصات فیزیکوشیمیایی آب و رسوب هر ایستگاه در جدول ۱ نشان داده شده است.

جدول ۱: مکان‌های نمونه برداری و مشخصات فیزیکوشیمیایی آب هر ایستگاه و نمونه‌های رسوب آنها

ایستگاه	دمای نمونه (°C)	EC (ms/cm)	pH	کربن آلی (%)	کربن کربناتی (%)
خور مجیدیه	۲۴/۰	۴۷/۶	۷/۶۸	۱۳/۶۴	۱۲/۳
خور غزاله	۲۴/۰	۴۷/۵	۷/۶۶	۱۱/۹۵	۱۵/۶۶
خور جعفری	۲۴/۰	۴۷/۲	۷/۵۹	۱۷/۳۹	۹/۶۸
خور موسی	۲۳/۷	۴۷/۱	۷/۵۹	۱۴/۰۴	۱۰/۴۲
خور مرموس	۲۴/۳	۴۷/۷	۷/۵۵	۱۶/۶۴	۸/۹۲
خور غنام	۲۴/۴	۴۸/۵	۷/۶۱	۱۸/۰۶	۹/۰۲

¹ Exchangeable

² Bound to Carbonates

³ Reducible metal oxide

⁴ Bound to Organic Matter and sulfides

⁵ Residual

۱-۲ آماده‌سازی نمونه‌ها و سنجش

کلیه معرف ها، اسید ها و مواد شیمیایی مورد استفاده در این تحقیق با درجه تجزیه ای و یا فوق خالص بوده و از شرکت مرک آلمان تهیه شد. در آزمایشگاه تحقیقاتی شیمی دانشگاه علوم و فنون ریایی خرمشهر، نمونه های رسوب در ظروف شیشه ای قرار داده و در آون با دمای 105°C خشک شد. نمونه های پودر شده از الک نایلونی 250 میکرون عبور داده شدند. نمونه های الک شده در ظروف پلی اتیلنی جمع آوری و تا زمان آنالیز در دمای 4°C نگه داری شد. میزان درصد کربن کربناتی و کربن آلی رسوبات اندازه گیری شد (Bufflap and Allen, 1995). در تمام مواد شیمیایی مورد استفاده، مقدار عناصر مورد بررسی کمتر از حد تشخیص دستگاه بود. به ازای 1 گرم از نمونه رسوب خشک شده مراحل استخراج متوالی به ترتیب مطابق جدول ۲ انجام شد (Tessier et al., 1979).

جدول ۲: شرایط استخراج مورد استفاده جهت جداسازی گونه های فلزی از بخش های مختلف رسوب به روش استخراج متوالی

بخش قابل استخراج	غلظت و حجم معرف	مدت همزدن (ساعت)	دما ($^{\circ}\text{C}$)
۱-بخش قابل تبادل (F1)	۸ mL منیزیم کلراید با pH معادل ۵/۰	۱	۲۵
۲-بخش پیوند با کربنات (F2)	۸ mL از سدیم استات یک مولار با pH معادل ۵/۰	۵	۲۵
۳-بخش پیوند با اکسیدهای فلزی (F3)	۲۰ mL هیدروکسیل آمین هیدروکلراید ۰/۰۴ مولار در استیک اسید ۲۵ درصد	۵	96 ± 3
۴-بخش پیوند با مواد آلی و سولفیدی (F4)	۱- ۳ mL از محلول ۰/۰۲ M HNO_3 و ۵ mL آب اکسیژنه ۳۰٪ با pH=۲	۲	85 ± 2
	۲- ۳ mL از آب اکسیژنه ۳۰٪ که pH آن با اسید نیتریک روی ۲ تنظیم شده دوباره به نمونه اضافه شد.	۳	85 ± 2
	۳- ۳ mL از ۳/۲ M NH_4OAC با HNO_3 ۲۰ % v/v و رقیق سازی تا حجم ۲۰ mL.	۰/۵	۲۵
۵-بخش باقیمانده (F5)	۱- یک گرم نمونه رسوب (وزن خشک) را در کروزه ی پلاتینی ریخته به آن ۲ mL HClO_4 و ۱۰ mL HF اضافه کرده و تا نزدیک خشک شدن حرارت داده شد.	۳	95 ± 3
	۲- به مخلوط باقیمانده HClO_4 ۱ mL و HF ۱۰ mL دیگر اضافه گردید و مخلوط تا نزدیک به خشک شدن تبخیر گردید.	۳	95 ± 3
	۳- HClO_4 ۱ mL به تنهایی اضافه و نمونه تا زمانی که از آن بخار سفید رنگ متصاعد گردد حرارت داده شد.	۱	95 ± 3
	۴- باقیمانده مخلوط حاصل در ۱۲ M HCl حل شد و تا ۲۵ mL رقیق گردید.	۰/۵	۲۵

Savanta Sigma اندازه گیری شدند. کلیه آزمایش ها سه بار تکرار شدند. همچنین با هر سری از آزمایش ها، یک روش آزمایش شاهد جهت اطمینان از صحت داده ها و نبود آلودگی انجام شد.

فلزات سنگین (به ویژه کاتیون های دو ظرفیتی) و شبه فلزات را به خوبی جذب می کنند. در اصل، بخش قبل احیا در محیط های غنی از اکسیژن پایدار باقی می ماند. در حالت هایی که در محیط آبی کمبود اکسیژن وجود داشته باشد، رسوبات از لحاظ ترمودینامیکی ناپایدار می شوند و می توانند کاتیون های خود را رها کنند (Bermond, 1992). بخش چهارم، قسمت قابل اکسید شدن یا پیوند با مواد آلی است. بخش قابل اکسید شدن شامل ترکیبات فلزی متصل به مواد آلی (کمپلکس های فلزی) یا سولفیدی می باشند که در شرایط غیرهوازی پایدار باقی می ماند. تحرک و جابجایی فلزات متصل به گونه های قابل اکسید شدن با تجزیه میکروبی مواد آلی و یا غنی شدن محیط آبی بستر از اکسیژن افزایش می یابد. بخش پنجم شامل بخش باقیمانده است. فلزاتی که در درون بخش بلوری اولیه و ثانویه آلومینوسیلیکات ها قرار دارند به بخش باقیمانده تعلق دارند.

جهت مقایسه و تعیین صحت مقدار کل آهن، سرب و مس بدست آمده از مراحل استخراج متوالی، یک روش هضم کل مستقل نیز استفاده شد (H. Kennedy et al., 1997). کلیه فلزات با دستگاه جذب اتمی شعله ای GBC ساخت کشور استرالیا مدل

۳. نتایج و بحث

بستر می تواند فرم شیمیایی قابل انتقال آهن را افزایش دهد. کمتر بودن مقدار آهن متصل به مواد آلی و سولفیدی (F4) نسبت به دو بخش قبلی می تواند به رقابت منگنز جهت تشکیل کمپلکس های آلی مربوط باشد (Saleem et al., 2015). میزان همبستگی درصد کربن کربناتی، درصد کربن آلی و درصد کربن کل رسوبات با غلظت های آهن استخراج شده از بخش های مختلف رسوب بررسی شد. نتایج نشان داد که بالاترین میزان ضریب همبستگی بین درصد کربن آلی و آهن متصل به مواد آلی و سولفیدی بود ($r=0.3967$) اما با آهن متصل به بقیه بخش های رسوب همبستگی نشان نداد. دلیل این موضوع می تواند به تفاوت مقدار رسوبات مربوط باشد که به دلیل داشتن بار منفی نقش مهمی در تجمع انواع کاتیون های فلزی دارد (Qeshlaqi & Rostami, 2016). در مقایسه با ایستگاه های دیگر، میزان آهن متصل به مواد آلی و سولفیدی در خور مجیدیه بسیار بالاتر بود. خور مجیدیه در انتها الیه کانال خور موسی قرار دارد و بسیاری از جریان های جذر و مدی آلودگی مناطق بالادستی را با خود به این منطقه حمل می کند (Babadi et al., 2015). همچنین در حین نمونه برداری در این ایستگاه، ورود پساب های شهری به خور قابل مشاهده بود.

با استفاده از استخراج پنج مرحله ای، رسوبات ایستگاه های مختلف، برای بررسی وضعیت فلزات گوناگون موجود در این رسوبات، استخراج گردیدند. جدول ۳ مقادیر غلظت آهن به دست آمده از پنج مرحله استخراج و مقایسه مجموع آن مراحل با مقدار بدست آمده به روش هضم کل را نشان می دهد. نتایج نشان می دهد که مجموع مقادیر آهن به دست آمده از ۵ مرحله استخراج، در تمام ایستگاه های نمونه برداری، دارای خطای کمتر از یک درصد در مقایسه با هضم کل است. درصد خطای نسبی با مقایسه جمع کل مقدار بدست آمده از پنج مرحله استخراج متوالی با مقدار هضم کل بدست آمد. کمترین مقدار ترکیبات آهن استخراج شده مربوط به بخش های قابل تبادل و پیوند با کربنات می باشد. این موضوع نشان می دهد که تغییرات شوری یا pH محیطی تاثیر قابل توجهی بر جابجایی و انتقال آهن ندارد و از این بابت پایداری بالایی دارد. بیشترین مقدار ترکیب آهن متصل به ترکیبات کربناتی در خور جعفری به میزان ۱/۶۹ میکروگرم بر گرم (وزن خشک) مشاهده شد. بیشترین مقدار ترکیبات آهن مربوط به بخش پیوند اکسیدهای فلزی احیا شونده (F3) و بخش باقیمانده (F5) می باشد. لذا واکنش های اکسایش- کاهش در

جدول ۳: مقادیر آهن حاصل از پنج مرحله استخراج رسوب (وزن خشک، $\mu\text{g/g}$) و مقایسه جمع آنها با مقدار بدست آمده از هضم کل

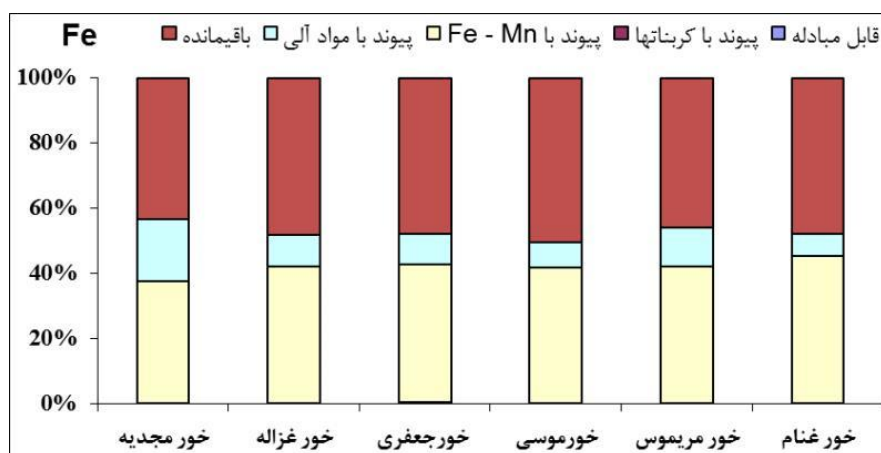
مراحل استخراج	خور مجیدیه	خور غزله	خور جعفری	خور موسی	خور مریموس	خور غنام
۱- قابل تبادل (F1)	۰/۰۰	۰/۰۰	۰/۰۰	۰/۰۰	۰/۰۰	۰/۰۰
۲- پیوند با کربنات (F2)	۰/۳۹	۰/۷۵	۱/۶۹	۰/۵۲	۱/۰۳	۰/۰۰
۳- پیوند با اکسیدهای فلزی احیا شونده (F3)	۲۱۷/۳۵	۲۴۲/۵۲	۲۴۰/۱۳	۲۴۰/۱۰	۲۳۸/۴۹	۲۶۰/۷۶
۴- پیوند با مواد آلی و سولفیدی (F4)	۱۰۹/۳۱	۵۷/۹۷	۵۱/۳۹	۴۵/۵۵	۶۸/۴۴	۳۹/۳۴
۵- باقیمانده (F5)	۲۵۰/۹۳	۲۷۹/۴۱	۲۷۱/۳۶	۲۹۰/۶۰	۲۶۳/۱۷	۲۷۶/۵۳
جمع ۵ مرحله	۵۷۷/۹۸	۵۸۰/۶۴	۵۶۴/۵۶	۵۷۶/۷۶	۵۷۱/۱۲	۵۷۶/۶۲
هضم کل	۵۷۳/۸۸	۵۷۵/۵۳	۵۶۸/۳۶	۵۷۰/۶۷	۵۷۲/۵۱	۵۷۲/۱۸
خطای نسبی (%)	۰/۷	۰/۹	۰/۶	۱/۰	۰/۲	۰/۷

نگاهی به دو مرحله قابل تبادل و بخش کربناتی، مشاهده می شود که تقریباً آهن در این دو مرحله استخراج نشده است و یا مقدار آن نسبت به مراحل بعد بسیار کمتر بوده است. براساس نتایج به دست آمده برای فلز آهن مشاهده می شود که میانگین توزیع آن در رسوبات برداشته شده به این صورت می باشد:

درصد مقادیر آهن به دست آمده از ۵ مرحله استخراج، در ایستگاه های مختلف نمونه برداری، در شکل ۲ دسته بندی گردیده است. با توجه به تقسیم بندی اعمال شده، مشاهده می شود که الگوی توزیع ترکیبات آهن در فاز های مختلف رسوب در ایستگاه های مختلف تکرار شده است. همچنین در

جدول ۴ نشان داده شده است. نتایج نشان می دهد که در مرحله اول و دوم، مقادیر مس استخراج شده نزدیک به هم می باشد. مجموع غلظت های ترکیبات مس استخراج شده در ۵ مرحله استخراج با تقریب بسیار خوبی نزدیک به مقدار حاصل شده از هضم کل می باشد، که نشان می دهد استخراج این فلز به طور کامل انجام پذیرفته است (جدول ۴).

باقیمانده < اکسیدهای فلزی احیا شونده > مواد آلی < کربنات ها. سهم آهن در فاز باقیمانده و اکسیدهای فلزی احیا شونده به ترتیب ۴۷/۳ و ۴۱/۷ درصد می باشد. از طرف دیگر، فاز متصل به مواد آلی ۱۰/۸ درصد و فاز کربنات ها فقط ۰/۱۵ درصد آهن دارد. غلظت یون مس بدست آمده از مراحل استخراج متوالی در



شکل ۲: مقادیر قابل استخراج آهن با استفاده از روش استخراج متوالی در ایستگاه های مختلف نمونه برداری شده

جدول ۴: مقادیر فلز مس حاصل شده از پنج مرحله استخراج و مقایسه جمع آنها با مقدار بدست آمده از هضم کل (µg/g)

مراحل استخراج	خور مجدیه	خور غزاله	خور جعفری	خور موسی	خور مریموس	خور غنام
۱- قابل تبادل (F1)	۱/۶۰	۰/۷۲	۰/۶۵	۰/۶۲	۰/۴۱	۰/۹۳
۲- پیوند با کربنات (F2)	۰/۹۱	۰/۹۱	۰/۷۷	۱/۲۷	۰/۸۴	۱/۱۷
۳- پیوند با اکسیدهای فلزی احیا شونده (F3)	۱۱/۶۸	۱۱/۱۵	۱۰/۰۲	۱۵/۴۵	۱۷/۱۱	۷/۷۴
۴- پیوند با مواد آلی (F4)	۲/۱۳	۱/۷۵	۱/۰۱	۰/۷۷	۰/۸۶	۰/۸۱
۵- باقیمانده (F5)	۱۳/۴۹	۱۴/۲۱	۱۴/۲۳	۱۳/۷۳	۱۲/۸۷	۱۲/۲۵
جمع ۵ مرحله	۲۹/۸۱	۲۸/۷۴	۲۶/۷۰	۳۱/۸۵	۳۲/۰۹	۲۲/۹۰
هضم کل	۲۸/۰۰	۲۵/۲۱	۲۴/۷۰	۳۲/۹۸	۳۰/۲۲	۲۲/۱۵
درصد خطای نسبی (%)	۶/۴	۱۴/۰	۸/۱	۳/۴	۶/۲	۳/۲

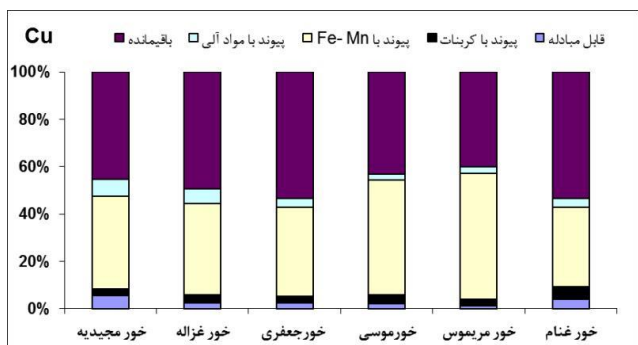
باقیمانده و پیوند با اکسیدهای فلزی (F3+F5) تعلق دارند. بالا بودن مقدار مس در بخش باقیمانده نسبت به بخش های دیگر رسوب، نشان دهنده این است که عمده ی مس موجود در رسوب ها منشأ طبیعی دارند و به دلیل اتصال با سیلیکات ها در دسترس اکوسیستم آبی نیستند (Tüzen, 2003). در همه رسوبات بین ۱/۲ تا ۵/۳ درصد از مقدار کل مس به ترکیبات قابل تبادل و کاتیونی اختصاص دارد. سهم یون مس در بخش قابل تبادل و

شکل ۳ درصد توزیع فلز مس در فازهای مختلف تشکیل دهنده رسوب را مشخص می سازد. الگوی توزیع این فلز در رسوبات همه ایستگاه ها تقریباً مشابه است. الگوی میانگین توزیع فلز مس به صورت: باقیمانده < اکسیدهای فلزی احیا شونده > مواد آلی < کربنات ها > قابل مبادله، است که به ترتیب، میانگین درصد موجود در هر کدام از فازها ۴۷/۴، ۴۱/۹، ۴/۳، ۳/۵ و ۲/۹ می باشد. به طور کلی بین ۸۶ تا ۹۱٪ ترکیبات مس به دو بخش

مقدار سرب در بخش قابل تبادل رسوبات خور مجیدیه و جعفری نسبت به ایستگاه های دیگر بیشتر است که می تواند به تخلیه پساب های شهری و صنعتی مربوط باشد (Azimi et al., 2012b). همچنین همبستگی مثبت معناداری بین درصد کربن آلی رسوبات با مقدار غلظت سرب در بخش تبادل داشت ($P < 0.05$). اما سرب متعلق به بخش پیوند با مواد آلی و سولفیدی ارتباط معناداری با مقدار کربن آلی رسوب نشان نداد. این موضوع نشان می دهد که یون های سرب احتمالاً از طریق تبادل یون با سایت های منفی گروه های عاملی ترکیبات آلی متصل هستند و در بخش پیوند با مواد آلی و سولفیدی به صورت پیوند با سولفیدها پایدار شده باشند. بیشترین مقدار سرب متصل به بخش قابل تبادل مربوط به خور جعفری و با مقدار 19.3% بود (شکل ۴).

در تحقیقی بر روی رسوبات رودخانه سیاهرود، مشخص شد که درصد زیادی از یون سرب به بخش قابل تبادل کاتیونی تعلق دارد و لذا منشاء آن را انسان زاد دانستند (Qeshlaqi & Rostami, 2016). بنابراین، به طور مشابه می توان گفت که سهم نسبتاً بالای یون های سرب متصل به بخش قابل تبادل کاتیونی و پیوند با کربنات رسوبات خور موسی ناشی از فعالیت های انسانی است. دلیل این موضوع به همجواری و نزدیکی این خورها به مناطق صنعتی پتروشیمی، تردد کشتی ها، سوخت فایق ها و برخی پساب های صنعتی ارتباط دارد. این آلاینده ها توسط جریان های جزر و مدی و امواج غالب تا خور مجیدیه گسترش می یابند (Azimi et al., 2012a). همچنین مقدار کل سرب موجود در خور جعفری و مریموس در مقایسه با ایستگاه های دیگر به طور معنی داری بالاتر بود.

پیوند با کربنات در رسوبات ایستگاه مجیدیه به نسبت به ایستگاه های دیگر بالاتر است. به نظر می رسد که رسوبات این ایستگاه به دلیل فعالیت های انسانی مانند ورود پساب های شهری، اسکله نفتی و قرار کردن در انتهای مسیر جزر و مدی آلوده شده اند (Babadi et al., 2015). لذا با توجه به بالا بودن سهم یون مس متصل به بخش قابل تبادل کاتیونی و کربناتی، رسوبات این ایستگاه پتانسیل بیشتری جهت رهاسازی مجدد یون های مس به اکوسیستم آبی و جابجایی را دارند. همچنین در خورهای موسی و مریموس، مقادیر مس در دو فاز باقیمانده و پیوند با اکسیدهای فلزی احیا شونده نسبت به بقیه خورها افزایش را نشان می دهد.

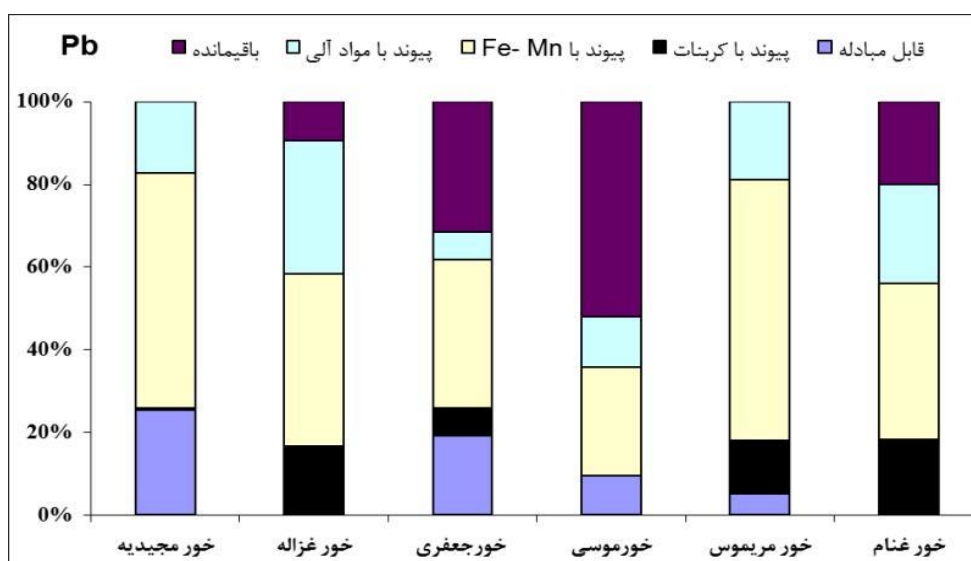


شکل ۳: مقادیر قابل استخراج مس با استفاده از روش استخراج متوالی در ایستگاه های مختلف نمونه برداری

مقادیر به دست آمده برای فلز سرب (جدول ۵) نشان می دهد که این فلز در تمام بخش های رسوب وجود دارد. مشابه این الگوی پراکندگی، در استخراج متوالی سرب در رسوبات دریاچه مانگلا، پاکستان، نیز مشاهده گردید (Saleem et al., 2015).

جدول ۵: مقادیر فلز سرب حاصل شده از پنج مرحله استخراج و مقایسه جمع آنها با مقدار بدست آمده از هضم کل ($\mu\text{g/g}$)

مراحل استخراج	خور مجیدیه	خور غزاله	خور جعفری	خور موسی	خور مریموس	خور غنم
۱- قابل تبادل (F1)	۱/۲۵	۰/۹۳	۲/۲۸	۰/۸۲	۰/۷۳	۰/۵۹
۲- پیوند با کربنات (F2)	۰/۰۱	۰/۸۷	۰/۸۲	۰/۰۰	۱/۸۳	۰/۵۲
۳- پیوند با اکسیدهای فلزی احیا شونده (F3)	۲/۸۰	۲/۱۹	۳/۹۸	۲/۲۶	۸/۹۴	۱/۰۷
۴- پیوند با مواد آلی (F4)	۰/۸۵	۱/۶۹	۰/۷۸	۱/۰۵	۲/۶۹	۰/۶۸
۵- باقیمانده (F5)	۰/۲۳	۰/۴۹	۳/۷۵	۴/۴۸	۰/۳۸	۰/۵۷
جمع مراحل استخراج متوالی	۵/۱۴	۶/۱۷	۱۱/۶۰	۸/۶۰	۱۴/۵۷	۳/۴۳
هضم کل- استخراج ساده	۴/۹۱	۵/۲۴	۱۱/۹۰	۷/۶۴	۱۴/۱۹	۲/۸۴
خطای نسبی (%)						
	۲۰/۷	۲/۶	۱۲/۵	۲/۵	۱۷/۷	۴/۷



شکل ۴: مقادیر قابل استخراج سرب با استفاده از روش استخراج متوالی در ایستگاه های مختلف نمونه برداری

سایر ایستگاه ها می باشد. ترکیبات فلزی که جذب سطحی می گردند، با تغییر در ترکیب یونی آب (مثال: آب دهانه رودخانه ها) متحمل اثر جذب سطحی-واجذب می شوند (فاز قابل تبادل). غلظت قابل توجه ترکیبات فلزی می توانند در رسوبات کربناتی وجود داشته باشند، که این جزء مستعد جابجایی با تغییر pH است (Singh et al., 2005). ترکیبات فلزی با منشاء انسانی، عموماً به فرم های کمپلکس های آلی و یون های هیدراتی به طبیعت وارد می شوند و از طریق پیوندهای فیزیکی و شیمیایی نسبتاً ضعیف به آسانی روی سطح ذرات رسوب جذب می گردند. بدین سان ترکیبات فلزی با منشا انسانی قطعاً به عنوان بخش قابل استخراج ناپایدار در رسوبات به شمار می روند. پیوند به بخش مواد آلی و سولفیدی می تواند توضیحی برای تمایل بالای این فلزات، خصوصاً Cu, Fe, Pb به مواد هیومیک که بخشی از مواد آلی طبیعی هستند، باشد (Anjan Kumar Prusty et al., 2009).

در جدول ۶، نتایج به دست آمده در این پژوهش با چند تحقیق دیگر که در خلیج فارس و سایر نقاط جهان انجام شده مقایسه شده است (Moore et al., 2014, Gao et al., 2010, Anjan Kumar Prusty et al., 2009, Gu, 2018). همان گونه که در مورد آهن مشاهده می شود میانگین غلظت آهن خور موسی در بخش های قابل تبادل و کربناتی (F1+F2) در مقایسه با خلیج گواتر بیشتر است. در مورد بخش های قابل احیا شدن (F3)،

در شکل ۴ نشان داده شده که درصد نسبی توزیع ترکیبات سرب در فاز های مختلف رسوب، در ایستگاه های مختلف نیز از هیچ الگوی خاصی پیروی نمی کند، و در هر نمونه به یک صورت می باشد.

مقایسه میانگین درصد سهم هر فلز در فازهای مختلف رسوب و میزان پایداری فلز در هر یک از فازها بدین صورت است: فاز باقیمانده: $Pb < Fe < Cu$ ، فاز پیوند با مواد آلی: $Cu < Pb < Fe$ ، فاز اکسیدهای فلزی احیا شونده: $Pb < Cu < Fe$ ، فاز کربناتی: $Fe < Cu < Pb$ و فاز قابل مبادله: $Fe < Cu < Pb$.

فاز باقیمانده حاوی مواد معدنی اصلی اولیه و ثانویه است، که می تواند فلزات را درون ساختار کریستالی خود نگه دارد و نباید انتظار داشت که این فلزات در محدوده زمانی معقولی تحت شرایط عادی در اکوسیستم آبی آزاد شوند. به همین جهت می توان گفت اکثر فلزات که در این فاز وجود دارند، تقریباً تحرکی ندارند و پایدار هستند. اکسیدهای فلزی احیا شونده در کلوخه ها، ذرات سنگ، پیوند بین ذرات یا پوشش روی ذرات وجود دارند. این اکسیدها، ترکیبات فلزی را بسیار عالی جذب می کنند و در حالت هایی که کمبود اکسیژن وجود داشته باشد از لحاظ ترمودینامیکی ناپایدار می شوند. نتایج نشان می دهد که در خور مجیدیه و خور جعفری مقدار کل ترکیبات فلزی نسبت به فازهای دیگر بسیار بیشتر است این مهم نشان می دهد که امکان دسترسی زیستی ترکیبات فلزی در رسوبات این منطقه بیشتر از

متصل به مواد آلی (F4) و بخش باقیمانده (F5) میزان آهن در مقایسه با خلیج گواتر به شدت بالا است. این موضوع نشان می‌دهد که تغییرات جزئی pH یا تغییر قدرت یونی آب تاثیر

جدول ۶: مقایسه مقادیر جزء به جزء فلزات به دست آمده با روش استخراج متوالی با سایر نقاط جهان

مرجع	Pb ($\mu\text{g/g}$)	Cu ($\mu\text{g/g}$)	Fe ($\mu\text{g/g}$)	بخش استخراج شده	موقعیت
پژوهش جاری	۱/۱۰	۰/۸۲	۰/۰۰	(F1)	خور موسی، ایران
	۰/۶۸	۰/۹۸	۰/۷۳	(F2)	
	۳/۵۴	۱۲/۱۹	۲۳۹/۸۹	(F3)	
	۱/۲۹	۱/۲۲	۶۲/۰۰	(F4)	
	۱/۶۹	۱۳/۴۶	۲۷۲/۰۰	(F5)	
(Moore et al., 2014)	-	-	-	(F1)	خلیج گواتر، ایران
	۸/۰۹	۳/۳۸	۰/۰۵	(F2)	
	۴۲/۳۶	۴۶/۲۹	۱۵/۷۴	(F3)	
	۱۰/۱۱	۱۲/۶۲	۱۱/۴۰	(F4)	
	۳۹/۴۳	۳۷/۷۰	۷۲/۸۲	(F5)	
(Gao et al., 2010)	-	-	-	(F1)	خلیج دایا، چین
	۴/۷۳	۲/۳۶	-	(F2)	
	۳۲/۱۷	۸/۰۸	-	(F3)	
	۳/۱۳	۵/۰۵	-	(F4)	
	۶۰/۱۸	۸۴/۱۳	-	(F5)	
(Arain et al., 2008)	-	-	-	(F1)	دریاچه مانچار، پاکستان
	۲/۳۲	۱۵/۸۱	-	(F2)	
	۵۰/۵۱	۴۶/۷۶	-	(F3)	
	۹/۷۰	۲۰/۶۷	-	(F4)	
	۳۷/۶۸	۱۶/۸۶	-	(F5)	
(Gu, 2018)	-	-	-	(F1)	خلیج ژلین، جنوب چین
	۰/۱۵	۰/۲۳	-	(F2)	
	۲/۵۶	۰/۷۴	-	(F3)	
	۰/۴۶	۰/۸۷	-	(F4)	
	۳۲/۵۱	۶/۱۲	-	(F5)	

۴. نتیجه گیری

این پژوهش با هدف تعیین غلظت ترکیبات فلزی مس، آهن و سرب در بخش های مختلف رسوب از طریق فرایند استخراج متوالی در ایستگاه های مختلف خور موسی انجام گرفت. استخراج از طریق یک فرایند پنج مرحله ای صورت گرفت که توانایی استخراج یون های قابل تبادل کاتیونی، پیوند با کربنات ها، متصل به اکسیدهای فلزی احیاء شونده، متصل به مواد آلی و سولفیدی و متصل به ساختار سیلیکاتی رسوب را داشت. در کلیه خورهای مورد بررسی مقدار آهن قابل تبادل و متصل به کربنات ها در مقایسه با مقدار کل آهن رسوب بسیار ناچیز بود. عمده ی آهن موجود در رسوب به بخش های اکسیدهای فلزی قابل احیا و بخش باقیمانده اختصاص داشت. همچنین بخش متصل به مواد آلی و سولفیدی ترکیبات آهن در خور مجیدیه از سایر ایستگاه ها بسیار بالاتر بود. در مورد ترکیب مس، بخش های قابل تبادل کاتیونی حدود ۱/۲ تا ۴/۰ درصد مقدار کل مس را به خود اختصاص می داد. در ایستگاه خور مجیدیه مقدار مس در بخش قابل تبادل کاتیونی از سایر ایستگاه ها بالاتر بود. این موضوع نشان دهنده ی تحرک و جابجایی بالای ترکیبات مس در این منطقه نسبت به سایر ایستگاه ها است. مقدار ترکیبات سرب نیز در بخش های قابل تبادل و پیوند با کربنات بالا بود. این الگوی پراکنش ترکیبات مس و سرب در سایر نقاط جهان نیز مشابه بود. نتایج نشان داد که اگرچه مقدار ترکیبات سرب و مس در همه بخش های رسوبات خور موسی دیده می شود ولی پتانسیل آلاینده گی و تحرک آنها به طور قابل توجهی از اکثر نقاط مورد بررسی کمتر بود.

۵. سپاسگزاری

این فعالیت پژوهشی با حمایت مادی معاونت پژوهشی دانشگاه علوم و فنون دریایی خرمشهر از محل پژوهانه سال ۱۳۹۲ صورت گرفته است.

منابع

Afshin Qeshlaqi & Shima Rostami., 2016. Contamination and fractionation of heavy metals in bedload sediments

به طور مشابه میزان غلظت مس و سرب در بخش های قابل تبادل و کربناتی (F1+F2) منطقه مورد مطالعه در مقایسه با میانگین غلظت این فلزات در خلیج گواتر، خلیج دایا، و دریاچه ی مانچار بسیار پایین تر است اما از مقدار سرب و مس در بخش قابل تبادل رسوبات خلیج ژلین بالاتر است. به طور کلی، فلزاتی که در بخش های قابل استخراج (F3+F4) یا غیر باقیمانده باشند، می توانند بطور کم و بیش در اختیار موجودات زنده دریایی قرار گیرند و حتی بین غلظت آنها در رسوبات و مقدار فلزات در بافت میکروارگانیسم ها همبستگی وجود دارد (Roosa et al., 2016). مطابق جدول ۶ غلظت فلزات مس و سرب در بخش های قابل استخراج خور موسی نیز در مقایسه خلیج گواتر، خلیج دایا و دریاچه ی مانچار کمتر ولی از خلیج ژلین بیشتر است. لذا می توان گفت که پتانسیل سمیت و جابجایی فلزات سرب و مس در خور موسی در مقایسه با اکثر نقاط مورد بررسی کمتر است. به استناد این موضوع، در خور موسی میزان دسترس زیستی میکروارگانیسم ها به فلز آهن در مقایسه با خلیج گواتر بیشتر است زیرا مقدار آهن در کلیه بخش های قابل استخراج (F2+F3+F4) به طور قابل توجهی بالاست. الگوی استخراج ترکیبات آهن از رسوب به روش استخراج متوالی در خور موسی با الگوی استخراج آهن در خلیج گواتر انطباق کامل دارد. در هر دو منطقه، مقدار ترکیبات آهن موجود در بخش های متصل به مواد آلی (F3) و بخش باقیمانده (F5) از سایر بخش ها بالاتر است (Moore et al., 2014). مشابه با سایر نقاط، الگوی پراکنده گی و توزیع ترکیبات مس و سرب در رسوبات خور موسی دیده می شود. با بررسی بیشتر غلظت فلزات مس و سرب در بخش های باقیمانده (F5) کلیه نقاط با رسوبات خور موسی، می توان دید که غلظت سرب در فاز باقیمانده رسوبات خور موسی کمتر از سایر نقاط است (جدول ۶). برای عنصر مس این تفاوت با دریاچه مانچار قابل توجه نیست و در مقایسه با خلیج ژلین کمی بیشتر است. علاوه بر این غلظت ترکیبات سرب و مس در سایر بخش های قابل استخراج نیز کمتر از موقعیت های مقایسه شده به غیر از خلیج ژلین است. لذا می توان گفت، به طور نسبی ترکیبات مس و سرب رسوبات خور موسی پتانسیل تحرک و سمیت کمتری در مقایسه با اکثر نقاط دارند.

- Bufflap, S. E., & Allen, H. E., 1995. Sediment pore water collection methods for trace metal analysis: A review. *Water Research*, 29(1): 165-177.
[https://doi.org/10.1016/0043-1354\(94\)E0105-F](https://doi.org/10.1016/0043-1354(94)E0105-F)
- Gao, X., Arthur Chen, C.-T., Wang, G., Xue, Q., Tang, C., & Chen, S., 2010. Environmental status of Daya Bay surface sediments inferred from a sequential extraction technique. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 86(3): 369-378.
<https://doi.org/10.1016/j.ecss.2009.10.012>
- Gleyzes, C., Tellier, S., & Astruc, M., 2002. Fractionation studies of trace elements in contaminated soils and sediments: a review of sequential extraction procedures. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 21(6): 451-467.
[https://doi.org/10.1016/S0165-9936\(02\)00603-9](https://doi.org/10.1016/S0165-9936(02)00603-9)
- Gu, Y.-G., 2018. Heavy metal fractionation and ecological risk implications in the intertidal surface sediments of Zhelin Bay, South China. *Marine Pollution Bulletin*, 129(2): 905-912.
<https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2017.10.047>
- H. Kennedy, V., L. Sanchez, A., H. Oughton, D., & P. Rowland, A., 1997. Use of Single and Sequential Chemical Extractants to Assess Radionuclide and Heavy Metal Availability From Soils for Root Uptake. *Analyst*, 1289, 89R-100R.
<https://doi.org/10.1039/a704133k>
- Moore, F., Nematollahi, M. J., & Keshavarzi, B., 2014. Heavy metals fractionation in surface sediments of Gowatr bay-Iran. *Environmental Monitoring and Assessment*, 187(1): 4117.
<https://doi.org/10.1007/s10661-014-4117-7>
- Noel, J .D., Biswas, P., & Giammar, D. E., 2007. Evaluation of a Sequential Extraction Process Used for Determining Mercury Binding Mechanisms to Coal Combustion Byproducts. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 57(7): 856-867.
- of the Siahrood River (Qaem-Shar area-Mazandaran Province), 32 (2):73-90.
- Anjan Kumar Prusty, B., Chandra, R., & Azeez, P. A., 2009. Chemical partitioning of Cu, Pb and Zn in the soil profile of a semi arid dry woodland. *Chemical Speciation & Bioavailability*, 21(3):141-151.
<https://doi.org/10.3184/095422909X466103>
- Arain, M. B., Kazi, T .G., Jamali, M. K., Jalbani, N., Afridi, H. I., & Baig, J. A., 2008. Speciation of heavy metals in sediment by conventional, ultrasound and microwave assisted single extraction methods: A comparison with modified sequential extraction procedure. *Journal of Hazardous Materials*, 154(1): 998-1006.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.11.004>
- Azimi, A., Dadolahi Sohrab, A., Safahieh, A., Zolgharnein, H., Savari, A., & Faghiri, I., 2012a. The Study of Heavy Metals (Hg, Cd, Pb and Cu) Levels in Sediments of North-West of Persian Gulf - Imam Khomeini Port. *Journal of Oceanography*, 3(11): 33-41.
- Azimi, A., Safahieh, A., Dadollahi Sohrab, A., Zolgharnein, H., Saffar, B., & Savari, A., 2012b. Assessment of Metallothionein as a Biomarker of Heavy Metal (Hg, Cd, Pb, and Cu) in Oyster *Crassostrea gigas* in Imam Khomeini Port. *Journal of Oceanography*, 3(9): 27-39.
- Babadi, S., Safahieh, A. R., Nabavi, S. M. B., Ghanemi, K., & Rounagh, M. T., 2015. Assessment of Mercury Accumulation in Surficial Sediments of Musa Estuary (Khuzestan Province, Persian Gulf). *Journal of Oceanography*, 6(21): 19-26.
- Bermond, A. P., 1992. Thermodynamics applied to the study of the limits of sequential extraction procedures used for the speciation of trace elements in sediments and soils. *Environmental Technology*, 13(12): 1175-1179.
<https://doi.org/10.1080/09593339209385257>

- Lake, Pakistan. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, 4: 27-36.
<https://doi.org/10.1016/j.enmm.2015.02.002>
- Singh, K. P., Mohan, D., Singh, V. K., & Malik, A., 2005. Studies on distribution and fractionation of heavy metals in Gomti river sediments—a tributary of the Ganges, India. *Journal of Hydrology*, 312(1): 14-27.
<https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2005.01.021>
- Tessier, A., Campbell, P. G. C., & Bisson, M., 1979. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analytical Chemistry*, 51(7):844-851.
<https://doi.org/10.1021/ac50043a017>
- Tüzen, M., 2003. Determination of trace metals in the River Yeşilirmak sediments in Tokat, Turkey using sequential extraction procedure. *Microchemical Journal*, 74(1): 105-110.
[https://doi.org/10.1016/S0026-265X\(02\)00174-1](https://doi.org/10.1016/S0026-265X(02)00174-1)
- von der Heyden, B. P., & Roychoudhury, A. N., 2015. Application, Chemical Interaction and Fate of Iron Minerals in Polluted Sediment and Soils. *Current Pollution Reports*, 1(4): 265-279.
<https://doi.org/10.1007/s40726-015-0020-2>
- Zimmerman, A. J., & Weindorf, D. C., 2010. Heavy Metal and Trace Metal Analysis in Soil by Sequential Extraction: A Review of Procedures. *International Journal of Analytical Chemistry*, 2010: 1-8.
<https://doi.org/10.1155/2010/387803>
- Nowrouzi, M., Pourkhabbaz, A., & Rezaei, M., 2014. Sequential extraction analysis of metals in sediments from the Hara Biosphere Reserve of Southern Iran. *Chemical Speciation & Bioavailability*, 26(4): 273-277.
<https://doi.org/10.3184/095422914X14141630849689>
- Roosa, S., Prygiel, E., Lesven, L., Wattiez, R., Gillan, D., Ferrari, B. J. D., Billon, G., 2016. On the bioavailability of trace metals in surface sediments: a combined geochemical and biological approach. *Environmental Science and Pollution Research*, 23(11): 10679-10692.
<https://doi.org/10.1007/s11356-016-6198-z>
- Safahieh, A., Farhad, M., Nabavi, S. M. B., Ghanemi, K., Movahedi Nia, A., & Darabpour, M., 2012. Accumulation of Heavy Metals Ni, V, Cu and Pb in Sediments and Bivalves *Crassostrea gigas* In Bandar Imam Khomeini. *Journal of Oceanography*, 2(8):49-59.
- Saleem, M., Iqbal, J., Akhter, G., & Shah, M. H., 2018. Fractionation, bioavailability, contamination and environmental risk of heavy metals in the sediments from a freshwater reservoir, Pakistan. *Journal of Geochemical Exploration*, 184:199-208.
<https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2017.11.002>
- Saleem, M., Iqbal, J., & Shah, M. H., 2015. Geochemical speciation, anthropogenic contamination, risk assessment and source identification of selected metals in freshwater sediments—A case study from Mangla