

توزیع جغرافیایی غلظت عناصر اصلی و کمیاب و نسبت ایزوتوپ‌های استرانسیوم در آب‌های سواحل جنوبی دریای خزر با استفاده از طیف‌سنجی جرمی پلاسمای جفت‌شده القایی

شیمیا بخش‌علی‌زاده*؛ علی بانی^۲

۱ استادیار پژوهشی گروه علوم دریایی، پژوهشکده حوضه آبی دریای خزر، دانشگاه گیلان، ایران
۲ دانشیار گروه زیست‌شناسی - علوم دریایی، پژوهشکده حوضه آبی دریای خزر، دانشگاه گیلان، ایران

(تاریخ دریافت: ۱۳۹۵/۱۱/۰۳؛ تاریخ تصویب: ۱۳۹۷/۰۷/۰۹)

چکیده

این آزمایش به منظور بررسی توزیع جغرافیایی نسبت ایزوتوپی $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ و عناصر اصلی و کمیاب در قسمت‌های شرقی و غربی آب‌های سواحل جنوبی دریای خزر انجام شد. نمونه‌برداری آب از قسمت‌های شرقی و غربی آب‌های سواحل جنوبی دریای خزر انجام شد. اندازه‌گیری نسبت ایزوتوپی $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ و عناصر اصلی و کمیاب به ترتیب با استفاده از طیف‌سنجی جرمی پلاسمای جفت‌شده القایی چندکالکتوره و طیف‌سنجی جرمی پلاسمای جفت‌شده القایی صورت گرفت. داده‌های نسبت ایزوتوپی $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ و غلظت عناصر اصلی و کمیاب با استفاده از روش‌های تجزیه واریانس تک متغیره، تجزیه به مولفه‌های اصلی، تجزیه و تحلیل تابع تشخیص، و تجزیه خوشه‌ای مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفتند. نتایج نشان داد غلظت عناصر بین قسمت‌های شرقی و غربی آب‌های سواحل جنوبی دریای خزر متفاوت است. تجزیه مولفه‌های اصلی، تغییرات نسبت ایزوتوپی $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ و غلظت عناصر قسمت‌های شرقی و غربی آب‌های سواحل جنوبی دریای خزر را به دو مولفه اصلی کاهش داد و نشان داد ۹۳/۸۵ درصد کل تغییرات غلظت عناصر مربوط به سدیم، منیزیم، پتاسیم، کلسیم، لیتیم، بور، وانادیم، آهن، کبالت، سلنیوم، روبیدیوم، استرانسیوم، مولیبدن، اورانیوم، نیکل، روی، سرب و $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ است. تفاوت غلظت عناصر بین قسمت‌های شرقی و غربی آب‌های سواحل جنوبی دریای خزر در قالب یک تابع توصیف شد. همبستگی معنی‌داری بین غلظت عناصر در آب‌های سواحل جنوبی دریای خزر مشاهده شد. غلظت عناصر سدیم، منیزیم، پتاسیم، کلسیم، بور، وانادیوم، آهن، کبالت، سلنیوم، روبیدیوم، استرانسیوم، و مولیبدن، در نواحی شرقی به‌طور معنی‌داری بیش از نواحی غربی آب‌های سواحل جنوبی دریای خزر بود.

کلید واژه‌ها: تغییرات عناصر، جنوب دریای خزر، آب‌های ایران، تفکیک، طیف‌سنجی جرمی پلاسمای جفت‌شده القایی چندکالکتوره

سرآغاز

مطالعه تغییرپذیری ویژگی‌های شیمیایی و زیستی آب‌های مناطق ساحلی دریا می‌تواند به تشخیص خاستگاه موجودات آبرزی و فرآیندهایی که سبب چنین تغییراتی در محیط‌زیست می‌شوند کمک کرده، و نحوه مدیریت آنها را روشن می‌سازد (Undrwood et al., 2000). آگاهی از ترکیب عناصر شیمیایی آب‌های ساحلی می‌تواند در پاسخگویی به پرسش‌هایی در خصوص بوم‌شناسی این آب‌ها مفید باشد. در این رابطه، دو منبع مختلف برای عناصر اصلی و کمیاب (عناصری که غلظت‌شان کمتر از یک میلی‌گرم در لیتر است) در آب‌های طبیعی وجود دارد که شامل منابع طبیعی و منابع ناشی از اثرات و فعالیت‌های انسانی می‌شود. منشأ عناصر راه یافته از منابع طبیعی به آب‌ها شامل شستشو و آزاد شدن عناصر از سنگ‌ها در حوضه آبریز می‌شوند که می‌توانند تحت تاثیر تغییرات فعالیت‌های آتشفشانی و حرارت مرکزی زمین، فرسایش زمین، خاک‌ها و گیاهان قرار گیرند. منابع ناشی از اثرات و فعالیت‌های انسانی شامل مواردی چون حمل و نقل، صنعت و معدن، فاضلاب، کشاورزی، شیرابه زباله‌ها و غیره می‌باشند (Foster & Charlesworth, 1996).

استفاده از طیف‌سنجی جرمی پلاسمای جفت‌شده القایی چند کالکتوره به‌طور قابل ملاحظه‌ای توانایی ما را در تعیین نسبت‌های ایزوتوپی و الگوی عناصر حتی در سطوح عناصر کمیاب بهبود بخشیده است (Gallardet et al., 2003). این روش‌ها دانش ما را برای بررسی مقدار عناصر کمیاب در آب‌ها و نیز ردیابی تغییرات آنها در نتیجه تغییرات شیمیایی زمین، به میزان زیادی افزایش داده‌اند.

مطالعه ترکیب عناصر موجود در آب‌های دریای خزر به عنوان بزرگترین دریاچه جهان از سال ۱۸۹۷ با مطالعه روی شوری آب آغاز شد (Kosarev et al., 1994; Terziev et al., 1996). در طول زمان سطح آب این دریا تغییر کرده و بالاترین سطح ثبت شده آن در سال ۱۸۹۶ بود که تقریباً ۲۵ متر پایین‌تر از سطح آب اقیانوس‌های آزاد گزارش شد. پایین‌ترین سطح ثبت شده هم در سال ۱۹۷۷، ۲۹ متر پایین‌تر از سطح آب اقیانوس‌های آزاد عنوان شد. هم‌اکنون سطح فعلی آب دریای خزر ۲۷ متر پایین‌تر از سطح آب اقیانوس‌های آزاد گزارش شده است (Aladin & Plotnikov, 2004). این تغییر مداوم سطح

آب منجر به زیر آب رفتن زمین‌های مجاور شامل زمین‌های حاوی ذخایر نفتی، کشاورزی و سایت‌های دفع زباله‌های سمی شد که خود منجر به افزایش بار آلودگی در این سیستم بسته شده است (Dumont, 1998; Dahl & Kuralbayeva, 2001).

رودخانه ولگا با سهم ۸۰٪ جریان سالیانه و رودخانه‌های کورا و اورال به ترتیب با سهم ۶٪ و ۵٪، مهم‌ترین منابع تامین‌کننده آب دریای خزر می‌باشند، باقی‌مانده سهم آب این دریا از طریق سایر رودخانه‌های روسیه و ایران تامین می‌شود (Kostianoy & Kosarev, 2005). در حدود ۴۳ رودخانه کوچک و بزرگ به آب‌های ایرانی سواحل جنوبی دریای خزر می‌ریزند (Alizadeh, 2004). مهم‌ترین رودخانه‌هایی که به سواحل شرقی و غربی آب‌های ایرانی دریای خزر می‌ریزند، به ترتیب قره‌سو، گرگان‌رود و سفیدرود هستند (Alizadeh, 2004). همچنین بخش عمده بچه ماهیان خاویاری و استخوانی به علت نامساعد بودن وضعیت رودخانه‌ها، در مصب این سه رودخانه رهاسازی می‌شوند تا ذخایر آنها در دریای خزر بازسازی و حفاظت شود. در بخش ایران، بر اساس اطلاعات مربوط به سال‌های ۲۰۰۷-۱۹۷۲ میلادی سهم منابع آبی ورودی به این دریا 1263×10^6 متر مکعب در سال است که سهم آب‌های سطحی و زیرزمینی به ترتیب 958×10^6 متر مکعب در سال و 306×10^6 متر مکعب در سال گزارش شده است، و میزان منابع آبی به ازای هر نفر در این دریا ۱۳۶۸ متر مکعب در سال برآورد شده است (Kostianoy & Kosarev, 2005).

به دلیل ورود آب شیرین، میزان شوری در دهانه رودخانه‌های ولگا و اورال کمتر از ۱/۱psu است، اما در بخش‌های میانی و جنوبی دریای خزر به ۱۳/۵-۱۲/۶ psu می‌رسد (Alizadeh, 2004). برخی گزارش‌ها بیان‌گر آن است که میزان شوری در قسمت‌های عمیق این دریا و نیز از غرب به شرق آن افزایش می‌یابد، اما این امر هنوز به اثبات نرسیده است. ترکیبات شوری نیز در مناطق مختلف آن به دلایلی چون فاضلاب‌های کشاورزی متفاوت بوده و در مناطقی که فاضلاب‌های کشاورزی وجود دارد، میزان سولفات بیشتری در آب دیده می‌شود (Karpinsky, 1992). از طرفی انحلال لایه دما-شیب نیز سبب اکسیژن‌رسانی کامل به بستر این دریاچه بزرگ می‌شود (Dumont, 1998).

نوار ساحلی دریای خزر ۵۵۸۰ کیلومتر است و با در نظر گرفتن

در این آزمایش ما اثر تفاوت‌های جغرافیایی را بر نسبت ایزوتوپی $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ و غلظت عناصر اصلی و کمیاب در آب‌های ساحلی متعلق به ایران در شرق و غرب جنوب دریای خزر بررسی نمودیم. این اطلاعات برای تشخیص و جداسازی مناطق ساحلی و نیز پر کردن شکاف مربوط به عدم وجود اطلاعات مربوط به نسبت ایزوتوپی و غلظت عناصر در آب‌های ساحلی جنوبی دریای خزر بسیار مفید است. با توجه به مشخص نبودن سهم این مناطق در بقای ذخایر محلی، هرگونه اطلاعات بنیادی و پایه‌ای که بتواند کمک شایان توجهی به مدیریت و برداشت پایدار از این منابع آبی کند، ارزشمند خواهد بود. همچنین از نتایج این آزمایش می‌توان برای ارزیابی منابع آلودگی، مدیریت منابع آب و شناخت الگوی مهاجرت ماهیان استخوانی و خاویاری استفاده کرد.

مواد و روش بررسی

• منطقه مورد مطالعه

این تحقیق در آب‌های کم‌عمق سواحل شرقی و غربی آب‌های ایرانی دریای خزر انجام گرفت (شکل ۱). کلیه نمونه‌برداری‌ها از این مناطق در خرداد ۱۳۹۴ انجام شد. سه نمونه آب از هر یک از مصب‌های سفیدرود در منطقه غرب، و قره‌سو و گرگان‌رود در منطقه شرق جمع‌آوری شد. همچنین سه نمونه آب از عمق ۲/۵ متری هر یک از سواحل شرقی و غربی آب‌های ایرانی دریای خزر جمع‌آوری شد.

• جمع‌آوری آب

پیش از جمع‌آوری نمونه‌های آب، ابتدا بطری‌ها با آب دوبار تقطیر شستشو و سپس در محلول اسید نیتریک دو درصد غوطه‌ور و نهایتاً زیر هود لامینار خشک شدند. سرنگ‌های پنجاه میلی‌لیتری پلی‌اتیلن/پلی‌پروپیلن (Sigma Aldrich) نیز به همین روش شستشو و آماده‌سازی شدند. صافی‌های نایلونی ۰/۴۵ میکرومتری نیز با عبور از محلول اسید نیتریک دو درصد و سپس با آبکشی با آب دوبار تقطیر شسته و در زیر هود لامینار خشک شدند. نهایتاً کلیه وسایل و تجهیزات مورد استفاده در کیسه‌های زیپ‌دار مجزا قرار داده شدند و به عنوان کیت نمونه‌برداری مورد استفاده قرار گرفتند. هر کیت نمونه‌برداری شامل سه صافی برای سه بار نمونه‌برداری، سه بطری پنجاه

کیلومتر نوار ساحلی جزایر موجود در سواحل ایرانی دریای خزر این مرز به ۷۰۰۰ کیلومتر هم می‌رسد. سه حوضه مجزا در سواحل آب‌های ایرانی دریای خزر وجود دارد، به گونه‌ای که بخش‌های مرکزی و غربی کاملاً عمیق بوده، در حالی که بخش شرقی آن کم‌عمق است (Alizadeh, 2004). علاوه بر این، میانگین دمای سطحی آب معمولاً در بخش شرقی بیش از بخش غربی است (Ginzburg, 2005).

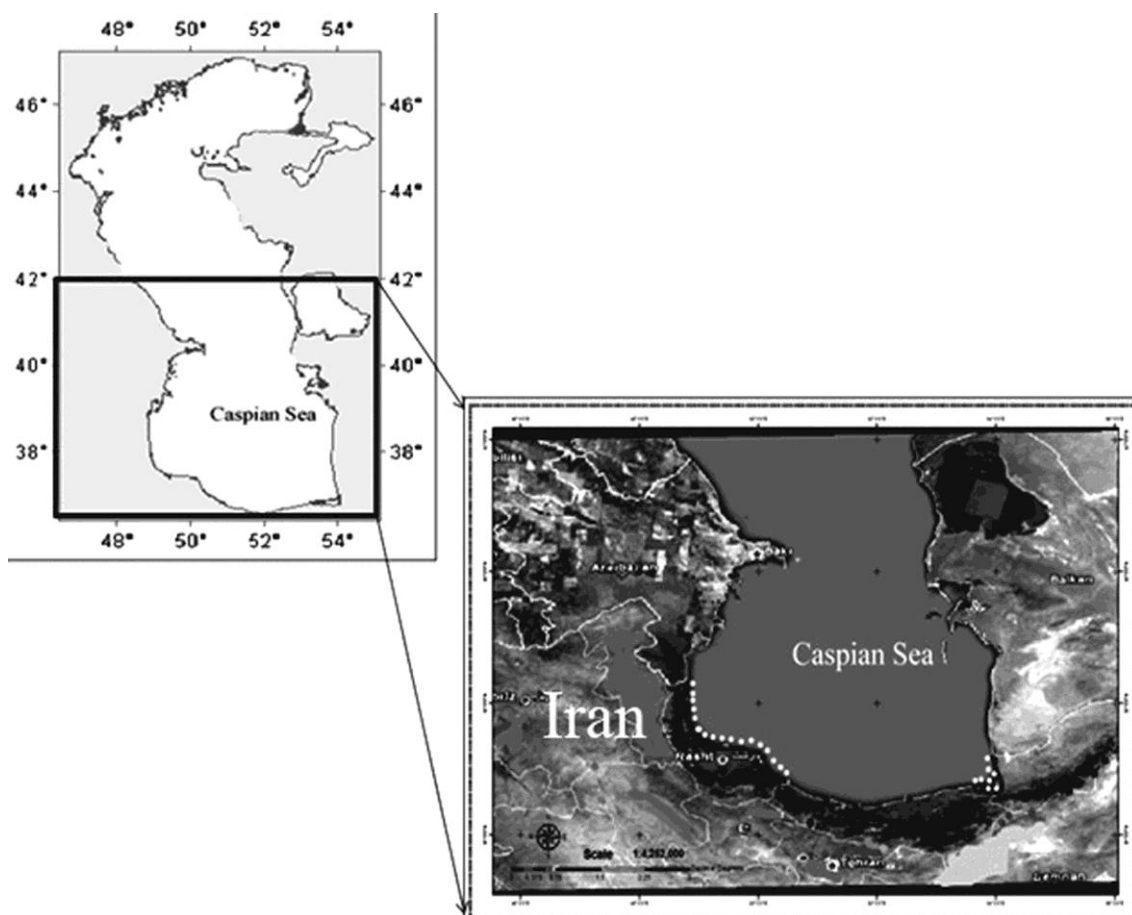
از سوی دیگر، ویژگی‌های زمین‌شناسی دریای خزر بسیار متغیر بوده، به گونه‌ای که مواد رسوبی بستر آن ترکیبی از مواد آهکی، کمی آهکی، و حاصل سایش رودخانه‌ها و جریان‌های آبی می‌باشند. به علاوه، کربنات کلسیم خود آن نیز دارای دو منشأ بیوژنیک و هیدروژنوس است (Krilov, 1987; Kosarev et al., 1994).

از سوی دیگر بررسی نسبت ایزوتوپی $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ و غلظت عناصر اصلی و کمیاب در سواحل شرقی و غربی آب‌های ایرانی دریای خزر، برآورد ذخایر آبیان و تشخیص تاریخچه حرکت آنها را روشن خواهد کرد؛ چرا که عناصر موجود در آب، شیمی ساختارهای کلسیمی آبیان را متأثر می‌سازد (Eldson & Gillanders, 2006)؛ به گونه‌ای که ثابت شده است تغییر ترکیبات استرانسیوم و باریم در قسمت‌های سخت بدن آبیان، منعکس‌کننده شیمی آب محیط بوده و متأثر از تغذیه آنها نیست (Clarke et al., 2007). بنابراین، اطلاع از غلظت عناصر در مناطق مختلف دریای خزر، به مدیریت ذخایر ارزشمند و رو به انقراض ماهیان خاویاری کمک خواهد نمود.

اگرچه خصوصیات ژئوشیمی و توزیع چندین عنصر اصلی و کمیاب در بخش‌هایی از دریای خزر (غیر از مناطق مربوط به ایران) تعیین شده است (Froehlich et al., 1999)، اما اطلاعاتی در خصوص آب‌های ساحلی متعلق به ایران وجود ندارد. علاوه بر این، جنس بستر آب‌های ساحلی متعلق به ایران متفاوت بوده، به گونه‌ای که در سواحل غربی ماسه‌ای، و در سواحل شرقی رسی-سیلتی است (Alizadeh, 2004) و با توجه به متفاوت بودن درجه حرارت، شوری و شدت جریان آب در شرق و غرب قسمت جنوبی دریای خزر، انتظار می‌رود که ترکیب عناصر شیمی آب تحت تاثیر قرار بگیرد.

تغییرات جمع‌آوری و بلافاصله با افزودن اسید نیتریک دو درصد اسیدی شده و برای تجزیه و تحلیل‌های بعدی مورد استفاده قرار گرفتند. نمونه‌ها تا زمان تجزیه، در دمای اتاق نگهداری شدند.

میلی‌لیتری، یک سرنگ، دستکش‌های پلی‌اتیلن، و یک نایلون زیپ‌دار اضافی برای نگهداری نمونه‌های آب بود. نمونه‌های آب در بطری‌های پلی‌اتیلن متراکم پنجاه میلی‌لیتری (Fisher Brand) طبق روش کار Shiller (2000) با اندکی



شکل (۱): مکان‌های نمونه‌برداری (فلش‌های سیاه) شرق و غرب آب‌های سواحل ایرانی دریای خزر.

محاسبه‌ها با استفاده از استانداردهای کنترل کیفی کالیبره شد.

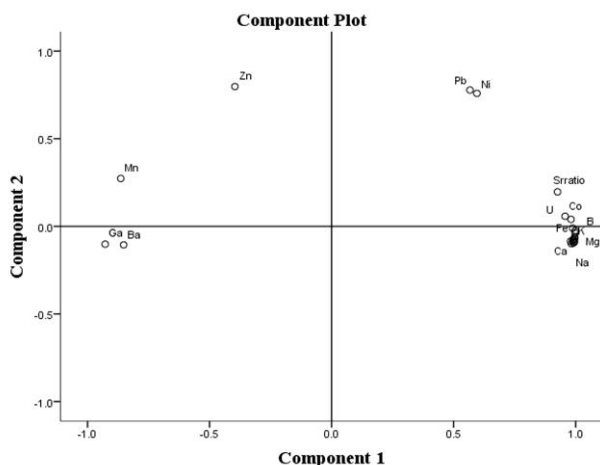
• اندازه‌گیری ایزوتوپ استرانسیوم $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ موجود در آب

نمونه‌های آب پس از فیلتراسیون با یک صافی استات سلولز (صافی سرنگ ۰/۴۵ میکرومتر، Minisart، Sartorius، Germany، Gottingen) تا غلظت ۱۰ نانوگرم استرانسیوم بر گرم آب با استفاده از اسید نیتریک یک درصد رقیق شدند. نسبت‌های ایزوتوپ استرانسیوم با استفاده از دستگاه طیف‌سنج جرمی پلاسمای جفت‌شده القایی چندکالتوره (Nu Plasma) جرمی پلاسمای جفت‌شده القایی (HR، Nu Instruments، Wrexham، UK) همراه با پوسته

• اندازه‌گیری عناصر آب

نمونه‌های آب با اسید نیتریک دو درصد دوبار جوشیده (double-subboiled) ابتدا ده برابر و سپس صد برابر رقیق شدند تا تداخل ماتریکسی عناصر در تجزیه دستگاهی به حداقل برسد. تجزیه عناصر اصلی و کمیاب با استفاده از یک طیف‌سنج جرمی پلاسمای جفت‌شده القایی (ELAN DRC II، Perkin Elmer، Waltham، MA، USA) صورت گرفت. اندازه‌گیری عناصر به‌وسیله کالیبراسیون خارجی (-ICP-MS multi، Merck، USA) با استفاده از ایندیوم (ICP-MS single-element standard solution، Merck، USA) برای نرمال‌سازی سیگنال‌ها انجام شد. صحت

کاهش (PC1=۰.۸۴/۲۲ و PC2=۰.۹۶۲) (شکل‌های ۲ و ۳) و نیز نشان داد که در این میان ۹۳/۸۵٪ کل تغییرات با تغییرپذیری عناصر سدیم، منیزیم، پتاسیم، کلسیم، لیتیوم، بور، وانادیوم، آهن، کبالت، سلنیوم، روبیدیوم، استرانسیوم، مولیبدن، اورانیوم، نیکل، روی، سرب و نیز نسبت ایزوتوپی استرانسیوم $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ مرتبط است. نمودار دو بعدی وزن هر نشانه مولفه اصلی را نشان داد. مولفه اول عمدتاً تحت تاثیر سدیم، منیزیم، پتاسیم، کلسیم، لیتیوم، بور، وانادیوم، آهن، کبالت، سلنیوم، روبیدیوم، استرانسیوم، مولیبدن، اورانیوم، و $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ بود، در حالی که بیشترین مقادیر در PC2 درباره نیکل، روی، و سرب اتفاق افتاد (شکل ۲).



شکل (۲): عناصر ویژه بارگذاری شده در مولفه‌های اصلی ۱ (PC1) و ۲ (PC2) حاصل از تجزیه مولفه‌های اصلی (PCA) عناصر و نسبت ایزوتوپی استرانسیوم $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ در شرق و غرب آب‌های سواحل ایرانی دریای خزر

تفاوت متغیرها میان نواحی شرقی و غربی معنی‌دار بود ($Wilk's\ lambda=0/04$ ، $\chi^2=18/69$ ، $P<0/05$)، و با یک تابع تشخیص (DC1) توصیف شد که ۱۰۰٪ تغییرات را نمایان کرد. طبقه‌بندی cross-validated در تجزیه تشخیص، نیز موفقیت صددرصدی نسبت به آن چه توسط قانون جایگزینی مجدد ساده پیشنهاد شده بود، نشان داد. شباهت‌ها عمدتاً در عناصر سدیم، منیزیم، پتاسیم، کلسیم، بور، وانادیوم، آهن، کبالت، سلنیوم، روبیدیوم، استرانسیوم، و مولیبدن بود و این عناصر به‌طور معنی‌داری با همدیگر همبستگی داشتند

مه‌پاش (DSN 100, Nu Instruments) اندازه‌گیری شد (Swoboda et al., 2008). برای کنترل کیفی استاندارد، ۵ نانوگرم در گرم SRM987 حل شده در اسید نیتریک یک درصد، از ایزوتوپ استاندارد کربنات استرانسیوم (SrCO_3) استفاده شد.

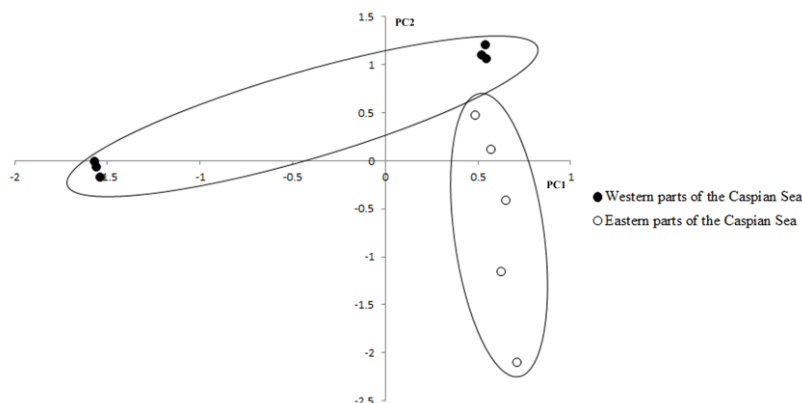
• تجزیه و تحلیل آماری

پس از کنترل نرمال بودن و یکنواختی واریانس عناصر و نسبت ایزوتوپی $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ، تجزیه و تحلیل واریانس تک متغیره (ANOVA) صورت گرفت تا دقت ارزیابی تغییرات احتمالی نسبت ایزوتوپی $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ و غلظت عناصر افزایش یابد (Zar, 1996). تجزیه به مولفه‌های اصلی (PCA) برای کاهش تعداد متغیرها بدون از دست دادن اطلاعات صورت گرفت (Quinn & Keough, 2002). نمودار سنگ‌ریزه‌ای (eigenvalues) در برابر تعداد مولفه‌های اصلی و مقادیر واریانس تجمعی تهیه شد تا مولفه‌های اصلی و عناصری که نقش مهم‌تری در این تغییرات دارند، شناسایی شوند. از روش تجزیه تابع تشخیص برای محاسبه درصد نواحی که به درستی به منطقه جغرافیایی خود انتساب داده شده بودند استفاده شد. ضریب همبستگی پیرسون برای ارزیابی همبستگی میان عناصر شیمیایی استفاده شد. از پیوستگی داخل گروهی برای ایجاد دندوگرام خوشه‌ای با استفاده از فاصله اقلیدسی (بر اساس روش میانگین پیوستگی) و به عنوان مکملی برای تجزیه تشخیصی استفاده شد. کلیه تجزیه و تحلیل‌های آماری با نرم‌افزار (SPSS Inc., Chicago, SPSS) صورت گرفت. سطح معنی‌داری در سطح $\alpha=0/05$ در نظر گرفته شد.

یافته‌ها

به جز عناصر لیتیوم، منگنز، نیکل، گالیوم، باریوم، سرب و اورانیوم و نیز نسبت ایزوتوپی $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ، غلظت سایر عناصر اندازه‌گیری شده در آب اختلاف معنی‌داری را در بین دو منطقه جغرافیایی نشان داد ($P<0/05$) (جدول ۱). به گونه‌ای که به جز در مورد غلظت عنصر روی، این غلظت‌ها در مناطق شرقی مقادیر بیشتری نسبت به مناطق غربی به خود اختصاص داد (جدول ۱). تغییرپذیری عناصر و نیز نسبت ایزوتوپی میان دو منطقه با استفاده از تجزیه و تحلیل مولفه‌های اصلی، به دو مولفه

حالی که تغییراتی در غلظت عناصر این دو منطقه مشاهده شد، قسمت‌های شرقی و غربی هم در دو زیرگروه مجزا قرار گرفتند. (همبستگی پیرسون، جدول ۲). دندوگرام (شکل ۴) نیز توانست نواحی شرقی و غربی را به دو زیرگروه اصلی تقسیم نماید. در



شکل (۳): تجزیه به مولفه‌های اصلی (PCA) غلظت عناصر و نسبت ایزوتوپی استرانسیوم $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ در شرق و غرب آب‌های سواحل ایرانی دریای خزر. نمودار پراکنده‌گی امتیاز نمونه‌های آب در PC1 به PC2 را نشان می‌دهد که ۹۳/۸۵٪ کل تغییرات را توجیه می‌کند.

جدول (۱): غلظت عناصر و نسبت ایزوتوپی استرانسیوم $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ در شرق و غرب آب‌های سواحل ایرانی دریای خزر. در صورتی که P کمتر از ۰/۰۵+ (معنی‌دار) باشد، علامت * روی مقدار P درج شده است.

مقدار P	میانگین \pm خطای معیار		عنصر
	منطقه غرب	منطقه شرق	
۰/۰۱۹*	۲۲۸۸/۱۲ \pm ۹۲۲/۰۰	۵۱۹۵/۲۰ \pm ۶۵/۲۸	Na ($\mu\text{g g}^{-1}$)
۰/۰۲۴*	۴۶۹/۱۱ \pm ۱۹۴/۰۰	۱۰۵۳/۳۲ \pm ۱۷/۴۲	Mg ($\mu\text{g g}^{-1}$)
۰/۰۳۲*	۵۱/۵۸ \pm ۲۱/۱۱	۱۱۱/۰۷ \pm ۳/۵۳	K ($\mu\text{g g}^{-1}$)
۰/۰۲۲*	۲۴۱/۵۷ \pm ۵۵/۰۱	۴۰۹/۵۴ \pm ۶/۱۰	Ca ($\mu\text{g g}^{-1}$)
۰/۰۵۰	۲۰۰/۸۸ \pm ۸۲/۳۷	۴۰۸/۳۹ \pm ۹/۸۱	Li (ng g $^{-1}$)
۰/۰۴۵*	۱۷۸۲/۰۹ \pm ۷۹۷/۱۰	۳۸۴/۶۵ \pm ۵۸/۹۲	B (ng g $^{-1}$)
۰/۰۱۷*	۱۲/۳۲ \pm ۵/۵۱	۳۰/۲۵ \pm ۰/۸۴	V (ng g $^{-1}$)
۰/۱۱۶	۱۱/۹۱ \pm ۲/۳۰	۶/۳۹ \pm ۲/۱۱	Mn (ng g $^{-1}$)
۰/۰۲۵*	۱۲۰۲/۵۰ \pm ۲۹۰/۴۶	۲۰۶۹/۰۴ \pm ۳۱/۲۳	Fe (ng g $^{-1}$)
۰/۹۳۸	۴/۶۰ \pm ۰/۶۵	۴/۵۲ \pm ۰/۶۲	Ni (ng g $^{-1}$)
۰/۰۲۵*	۰/۳۸ \pm ۰/۱۷	۰/۹۱ \pm ۰/۰۶	Co (ng g $^{-1}$)
۰/۰۳۰*	۱۰/۴۵ \pm ۰/۱۸	۶/۵۹ \pm ۱/۶۵	Zn (ng g $^{-1}$)
۰/۳۷۷	۱/۷۳ \pm ۰/۶۳	۱/۰۶ \pm ۰/۲۲	Ga (ng g $^{-1}$)
۰/۰۳۶*	۱۹/۲۰ \pm ۱۸/۶۰	۴۲/۶۹ \pm ۱/۰۰	Se (ng g $^{-1}$)
۰/۰۴۳*	۴/۷۱ \pm ۱/۶۰	۹/۰۰ \pm ۰/۳۹	Rb (ng g $^{-1}$)
۰/۰۲۶*	۶۲۱۰/۲۴ \pm ۱۹۷۴/۲۷	۱۲۰۶۵/۵۰ \pm ۲۳۰/۵۱	Sr (ng g $^{-1}$)
۰/۰۴۴*	۷/۸۷ \pm ۳/۵۲	۱۷/۰۷ \pm ۰/۶۸	Mo (ng g $^{-1}$)
۰/۶۱۲	۸۵/۷۹ \pm ۲۹/۹۵	۶۶/۸۰ \pm ۱۵/۹۶	Ba (ng g $^{-1}$)
۰/۴۳۹	۱/۳۰ \pm ۰/۳۷	۰/۹۳ \pm ۰/۱۷	Pb (ng g $^{-1}$)
۰/۰۷۵	۳/۳۰ \pm ۰/۹۵	۵/۴۷ \pm ۰/۳۰	U (ng g $^{-1}$)
۰/۱۰۴	۰/۷۰۸۰۹ \pm ۰/۰۰۰۱۶	۰/۷۰۸۴۶ \pm ۰/۰۰۰۰۹	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$

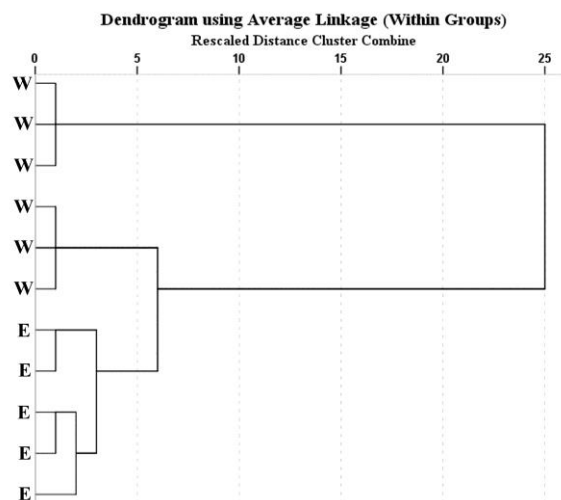
طورکلی تغییرپذیری عناصر کمیاب مستقل از هم نبوده و با عناصر اصلی ارتباط و همبستگی دارد (Gaillardet et al., 2003). برای مثال غلظت اورانیوم، روییدوم، باریوم، و استرانسیوم همبستگی نزدیکی با تغییر عناصر اصلی دارد (Seylet et al., 1999) که در مطالعه حاضر نیز چنین مشاهداتی به دست آمد. همچنین قبلاً گزارش شده بود اورانیوم، روییدوم و نیکل هیچ تغییرات معنی‌داری در طی چرخه هیدرولوژیکی نشان نمی‌دهند.

(Gaillardet et al., 2003). مشاهده شد که غلظت آهن و کبالت با افزایش pH افزایش می‌یابد. این امر به ویژه در آب‌های قاره آسیا که دارای کربنات هستند و قلیابیت آنها (pH) بالاست دیده می‌شود (Gaillardet et al., 2003). بنابراین، مطالعه و بررسی توام آب‌های سطحی و رسوبات بستر در شرق و غرب آب‌های سواحل ایرانی دریای خزر و همچنین تعیین تغییرات زمانی آنها در خلال روزها و هفته‌های متوالی و نیز در فصول مختلف، از ارزش بالایی برخوردار خواهد بود. ضمناً تداوم مقایسه پراکنش طبیعی عناصر در شرق و غرب آب‌های سواحل ایرانی دریای خزر پیش از انجام هرگونه تلاشی در احیا و بازسازی تاریخچه محیط‌زیستی این مناطق، از اهمیت زیادی برخوردار خواهد بود. چرا که آگاهی از پراکنش عناصر درک بهتر را از الگوی مهاجرتی ماهیان، تاثیر صنایع، فاضلاب‌های شهری و کشاورزی و نیز شیرابه زباله‌ها در بدنه آبی به ما خواهد داد و کمک خواهد نمود بدانیم که چگونه آنها را مدیریت نماییم تا آسیب‌های محیط زیست را به حداقل برسانیم.

نتایج این بررسی به تفکیک و جداسازی مناطق ساحلی شرقی و غربی آب‌های ایرانی دریای خزر منتهی شد و نتایج حاصل از آن می‌تواند به تشخیص خاستگاه موجودات آبی و نحوه مدیریت آنها کمک شایان توجهی کند.

تشکر و قدردانی

از سازمان محیط زیست ایران برای صدور مجوز و نیز همکاری در نمونه‌برداری تشکر می‌شود. از آقایان آ. کر، م. عقیل‌نژاد، آ. حسینی، آ. خوزینی و همین‌طور کارشناسان محیط‌زیست بوجاق برای همکاری در نمونه‌برداری سپاسگزاریم. از دکتر ش. عبدالملکی برای حمایت از انجام این تحقیق قدردانی می‌کنیم. این تحقیق توسط دانشگاه گیلان و صندوق محمد بن زاید مورد



شکل (۴): دندوگرام حاصل از تجزیه خوشه‌ای غلظت عناصر و نسبت ایزوتوپی استرانسیوم $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ در شرق (E) و غرب (W) آب‌های سواحل ایرانی دریای خزر

بحث و نتیجه‌گیری

نسبت ایزوتوپی استرانسیوم و غلظت عناصر اصلی و کمیاب تعیین شد تا تفاوت‌های جغرافیایی آب‌های سواحل ایرانی دریای خزر مطالعه شود. تفاوت دیده شده در غلظت عناصر اصلی و کمیاب در آب‌های شرقی و غربی قابل پیش‌بینی بود. زیرا، آب‌های این دو منطقه جغرافیایی از چند نظر مثل جریان‌های ورودی آب شیرین، گل‌آلودگی، جریان‌های آب شور، و کاربری زمین‌های مجاور دریا با هم متفاوتند که همگی بر غلظت عناصر موجود در آب (Surge & Lohmann, 2002; Eldson & Gillanders, 2006)، اتصال فعال عناصر به رسوبات (Li & Chan, 1979; Eldson & Gillanders, 2006)، و اثر تغییرات شوری بر میزان دسترسی عناصر موثرند (Turner et al., 1981; Eldson & Gillanders, 2006). بنابراین، به نظر می‌رسد نمونه‌برداری بیشتر به ارزیابی تاثیر این پارامترها در آینده کمک خواهد کرد.

مشخص شده است که تغییرات شوری آب نقش مهمی در تغییرپذیری عناصر آن بازی می‌کند (Eldson & Gillanders, 2006). به نظر می‌رسد به خاطر کمبود آب شیرین و تبخیر زیاد آب در قسمت شرقی دریای خزر، شوری آب افزایش یافته (Bairami et al., 2003) که می‌تواند عامل افزایش غلظت عناصر در منطقه شرق نسبت به غرب دریای خزر باشد. به

حمایت قرار گرفت.

فهرست منابع

- Abraham, G.; Parker, R. & Nichol, S. 2007. Distribution and assessment of sediment toxicity in Tamaki Estuary, Auckland, New Zealand. *Environmental Geology* 52(7): 1315-1323.
- Alizadeh, H. 2004. Introduction to the Caspian Sea. Norbakhsh Press, Tehran (In Persian).
- Bayramil A.; Abtahi, B.; Farajzadeh, M. A.; Mohammadi, M.; Rahnama, M. & Haghdoost, M. 2003. Measurement of salinity and major element concentrations in the southeastern of Caspian Sea. *Iranian Journal of Marine Science and Technology* 2(2-3): 21-27(In Persian).
- Clarke, A.; Telmer, K. & Mark-Shrimpton, J. 2007. Elemental analysis of otoliths, fin rays and scales: a comparison of bony structures to provide population and life-history information for the Arctic grayling (*Thymallus arcticus*). *Ecology of Freshwater Fish* 16, 354-361.
- Dahl, C. & Kuralbayeva, K. 2001. Energy and the environment in Kazakhstan. *Energy Policy* 29(6): 429-440.
- Dumont, H. 1998. The Caspian Lake: history, biota, structure, and function. *Limnology and Oceanography* 43(1): 44-52.
- Elsdon, T. S., & B. M. Gillanders. 2004. Fish otolith chemistry influenced by exposure to multiple environmental variables. *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology* 313(2): 269-284.
- Elsdon, T. S. & Gillanders, B. M. 2006. Temporal variability in strontium, calcium, barium, and manganese in estuaries: implications for reconstructing environmental histories of fish from chemicals in calcified structures. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 66(1):147-156.
- Foster, I. & Charlesworth, S. 1996. Heavy metals in the hydrological cycle: trends and explanation. *Hydrological processes* 10(2): 227-261.
- Gaillardet, J.; Viers, J. & Dupré, B. 2003. Trace elements in river waters. *Treatise on Geochemistry* 5: 225-272.
- Ginzburg, A. I.; Kostianoy, A. G. & Sheremet, N. A. 2005. Sea surface temperature variability. Pages 59-81 in *The Caspian Sea Environment*. Springer.
- Karpinsky, M. 1992. Aspects of the Caspian Sea benthic ecosystem. *Marine pollution bulletin* 24(8): 384-389.
- Kosarev, A. N.; Yablonskaya, E. & Iablonskia, E. 1994. *The Caspian Sea*, volume 20. SPB Academic Publishing The Hague.
- Kostianoy, A. G. & Kosarev, A. N. 2005. *The Caspian Sea Environment*, volume 5. Springer Science & Business Media.
- Krilov, H. 1987. *Caspian Sea. Geology and Oil-Gas Presence*. Nauka, Moscow.
- Li, Y. H. & Chan, L. H. 1979. Desorption of Ba and ²²⁶Ra from river-borne sediments in the Hudson estuary. *Earth and Planetary Science Letters* 43(3):343-350.
- Quinn, G. P. & Keough, M. J. 2002. *Experimental design and data analysis for biologists*. Cambridge University Press.
- Seyler, P.; Boaventura, G. R., Sondag, F. & Alves, V. P. 1999. Distribution and partition of trace elements in the amazon basin. *International symposium: Hydrological and geochemical processes in large scale river basins : program and abstract*. Brasilia (BRA) ; Brasilia: Aneel; CNPq, p. 170.
- Shiller, A. M. 2003. Syringe filtration methods for examining dissolved and colloidal trace element distributions in remote field locations. *Environmental science & technology* 37(17): 3953-3957.
- Surge, D. M. & Lohmann, K. C. 2002. Temporal and spatial differences in salinity and water chemistry in SW Florida estuaries: effects of human-impacted watersheds. *Estuaries* 25(3): 393-408.
- Swoboda, S.; Brunner, M.; Boulyga, S. F.; Galler, P.; Horacek, M. & Prohaska, T. 2008. Identification of Marchfeld asparagus using Sr isotope ratio measurements by MC-ICP-MS. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. 390(2): 487-494.

-
- Terziev, F. S. & Maksimova, M. P. 1996. *Gidrometeorologiai Hidrokhimia Morey. VIKaspiskoy More.*
- Turner, D.; Whitfield, M. & Dickson, A. 1981. The equilibrium speciation of dissolved components in freshwater and sea water at 25 C and 1 atm pressure. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 45(6): 855-881.
- Underwood, A.; Chapman, M. & Connell, S. 2000. Observations in ecology: you can't make progress on processes without understanding the patterns. *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology* 250(1): 97-115.
- Zar, J. 1996. *Biostatistical Analysis*, 3rd edn, . Prentice Hall, New Jersey.