

## Kepakatan Mn dan Fe dalam Teras Sedimen di Perairan Sarawak dan Sabah

(Concentrations of Mn and Fe in the Sediment Cores of Sarawak and Sabah Coastal Waters)

ZAL U'YUN WAN MAHMOOD, ZAHARUDIN AHMAD & CHE ABD RAHIM MOHAMED\*

### ABSTRAK

Teras sedimen diambil di lapan stesen sepanjang perairan Sarawak dan Sabah dengan menggunakan kotak teras graviti pada Julai 2004. Teras sedimen dipotong pada sela ketebalan 2 cm untuk pengukuran kepekatan Mn dan Fe dengan menggunakan Spektrometer Jisim-Plasma Berpasangan Terinduksi (ICP-MS). Secara keseluruhannya, teras sedimen yang diambil di semua stesen pensampelan mengandungi banyak komposisi lumpur yang terdiri daripada campuran kelodak (46 – 67%) dan lempung (18 – 53%) berbanding pasir (0.4 – 16%). Kepakatan Mn dan Fe yang diperolehi adalah berubah-ubah di semua stesen masing-masing dengan julat 154 – 366 µg/g dan 0.9 – 3.4%. Perubahan ini telah dibuktikan oleh ANOVA yang menunjukkan terdapat perbezaan yang signifikan ( $p = 0.000$ ) untuk kedua-dua kepekatan Mn dan Fe di semua stesen pensampelan. Merujuk kepada julat tersebut, kepekatan Fe adalah lebih tinggi berbanding dengan kepekatan Mn. Dalam hal ini, proses pemelarutan dan pencairan dipercayai akan mempengaruhi kepekatan Mn dalam turus air dan sedimen. Fe menunjukkan hubungan yang signifikan ( $r > 0.5$ ,  $p < 0.01$ ) dengan Mn di semua stesen kajian kecuali SR 03, yang menggambarkan bahawa kewujudan Fe dan Mn adalah secara semulajadi di dalam turus air. Manakala pengelasan Müller pula membuktikan teras sedimen yang diambil di 8 stesen sepanjang perairan Sarawak dan Sabah tidak tercemar dengan kandungan Fe dan Mn dengan indeks geoakumulasi,  $I_{geo} < 1$  dan pengelasan 0 - 1.

Kata kunci: Fe; karbon organik; pengelasan Müller; Mn; teras sedimen; saiz partikel

### ABSTRACT

Sediment cores were taken at eight stations along Sarawak and Sabah coastal waters using a gravity box corer on July 2004. The sediment cores were cut into 2 cm interval for measurement of Mn and Fe concentration using the Inductive Couple Plasma-Mass Spectrometer (ICP-MS). Overall, the sediment cores contained much mud which include a mixture of silt (46 – 67%) and clay (18 – 53%) compared to sand (0.4 – 16%). The concentrations of Mn and Fe were in the range of 154 – 366 µg/g and 0.9 – 3.4%, respectively. The variation was studied by ANOVA, which showed a significant difference ( $p = 0.000$ ) for both of Mn and Fe concentrations at all sampling stations. In those ranges, Fe concentration was higher compared to Mn. It is believed that dissolving and diluting process influenced the concentration of Mn in the water column and sediment. Fe showed a significant correlation ( $r > 0.5$ ,  $p < 0.01$ ) with Mn at all stations except SR 03, indicating the natural occurrence of Mn and Fe in the water column. Meanwhile, Müller classification proved that sediment cores taken at 8 stations along Sarawak and Sabah coastal waters were not polluted with Fe and Mn with geoaccumulation index,  $I_{geo} < 1$  and classification 0 – 1.

Keywords: Fe; Mn; Müller classification; organic carbon; particle size; sediment core

### PENGENALAN

Kehadiran unsur Mn dan Fe yang dibekalkan dari daratan ke dalam sistem akuatik seperti estuari, sungai dan marin sama ada dalam bentuk terlarut ataupun partikel adalah melalui pelbagai punca seperti guguran dari atmosfera, pertanian, industri, pengaliran sisa buangan dan lain-lain (Mihelčić et al. 2006; Takematsu et al. 1993). Manakala, punca pembekalan unsur surih dalam sedimen marin pula adalah melalui pemendapan partikel-partikel yang bergabung dengan unsur tersebut yang terhasil daripada proses pencuacaan semula jadi; pengaliran input antropogenik dari atmosfera dan sungai; dan juga terhasil secara semula jadi di dalam turus air.

Sedimen merupakan takungan utama dan terakhir bagi unsur tersebut dalam kitaran hidrologi (Mihelčić et al. 2006) dan kebanyakan unsur surih lebih cenderung wujud dalam sedimen organik berbanding dengan sedimen bukan organik (Karbassi et al. 2005). Tambahan pula, sedimen biogenik adalah dianggap kurang efektif sebagai takungan geokimia untuk unsur surih berbanding dengan sedimen terigenus terutamanya dalam kes sedimen anoksik (Mihelčić et al. 2006). Dengan itu, profil kepekatan unsur surih dalam sedimen dapat menyediakan maklumat yang berguna mengenai pengayaan sesuatu unsur surih di kawasan tertentu, mengenal pasti sejarah dan punca pencemaran dan juga asal-usul serta pengangkutan

bahan yang mengandungi unsur surih dari terrestrial ke persekitaran marin (Mihelćić et al. 2006). Selain itu, ia boleh digunakan untuk mengenal pasti pembekalan Mn dan Fe yang terhasil daripada proses biologi, input daratan (industri, pertanian, sisa buangan penempatan) dan lain-lain di kawasan tertentu. Di samping itu, profil unsur surih dalam teras sedimen juga berguna untuk menentukan sama ada unsur surih dan bahan pencemaran yang termendar dalam sedimen itu terhasil sama ada daripada perpindahan ataupun dijana semula (Jeter 2000).

Menurut Takematsu et al. (1993), kepekatan bagi kebanyakan unsur surih dalam sedimen lautan lepas adalah lebih tinggi berbanding dengan sedimen pesisir pantai. Namun demikian, ketinggian aras kepekatan unsur surih dalam sedimen pesisir pantai menunjukkan kawasan tersebut mengalami pencemaran iaitu pengaruh antropogenik adalah lebih signifikan berbanding dengan pengkayaan semulajadi sedimen oleh pencuaaan geologi (Karbassi et al. 2005). Dengan itu, bagi tujuan menilai kepekatan unsur surih dalam sedimen adalah sangat penting untuk membezakan di antara unsur surih yang terhasil secara pemendapan semula jadi atau antropogenik.

Selain proses bio-pengacauan, pemendapan semula, hakisan dan lain-lain proses pencampuran sedimen, proses-proses diagenetik juga turut mengganggu dan mempengaruhi taburan menegak seterusnya akan merubah kepekatan dan kelimpahan unsur surih, dan secara tidak langsung akan menjelaskan sejarah sedimentari.

Dalam kajian ini, kepekatan unsur Fe dan Mn dalam teras sedimen telah diukur dengan menggunakan Spektrometr Jisim-Plasma Berpasangan Terinduksi (ICP-MS) di beberapa stesen yang dikenal pasti yang melibatkan pesisir pantai perairan Sarawak dan Sabah. Sampel teras sedimen telah diambil dari berbagai-bagai kedalaman dengan tujuan untuk melihat perubahan

taburan dan kepekatan Fe dan Mn serta pertaliananya dengan komposisi geokimia dalam teras sedimen dan juga untuk mengenal pasti faktor-faktor yang mempengaruhi kepelbagaiannya kepekatan Mn dan Fe di perairan Sarawak dan Sabah.

## KAEDAH

### PENSAMPELAN

Kawasan kajian adalah meliputi pesisir sepanjang perairan Sarawak dan Sabah di Malaysia Timur (Rajah 1). Sebanyak 8 stesen pensampelan telah dipilih berdasarkan kepada terdapatnya kawasan lumpur yang bermula dari Lunau hingga ke Kinabatangan (Jadual 1). Pensampelan teras sedimen dilakukan pada Julai 2004 dengan menggunakan kotak teras graviti. Sampel kemudiannya dipotong pada sela ketebalan 2.0 cm setiap lapisan. Sampel-sampel tersebut kemudiannya dimasukkan ke dalam bekas polietilena sebelum dikeringkan di makmal.

### ANALISIS SAMPEL DAN PENGUKURAN KEPEKATAN Fe DAN Mn

Kesemua sampel sedimen dikeringkan di dalam ketuhar pada suhu 60°C sehingga mencapai berat tetap. Sampel-sampel yang telah kering ditimbang, dihancurkan dan diayak bagi mendapatkan saiz butiran 200 µm. Penentuan taburan saiz partikel sedimen (< 200 µm) telah dijalankan dengan menggunakan Microtrac S3000 Analyzer. Saiz partikel sedimen yang telah dianalisis terdiri daripada tiga pecahan utama iaitu pecahan pasir (> 63 µm), kelodak (4 – 63 µm) dan lempung (< 4 µm). Manakala terma lumpur (< 63 µm) pula dirujuk kepada campuran sedimen yang terdiri daripada kelodak dan lempung.



RAJAH 1. Peta menunjukkan lokasi stesen pensampelan

JADUAL 1. Kawasan pensampelan, koordinat, kedalaman air dan jarak stesen dari daratan

Lokasi	Kawasan	Stesen	Latitud, °U	Longitud, °T	Kedalaman air (m)	Jarak stesen dari daratan (Batu Nautika)
Perairan Sarawak	Lunau	SR 01	03° 43.7'	110° 01.9'	74.0	113.0
	Kuching	SR 02	04° 00.0'	110° 38.3'	82.0	83.0
	Pulau Brunei	SR 03	04° 23.1'	111° 26.3'	94.0	94.0
	Bintulu	SR 04	04° 52.0'	112° 15.3'	92.0	113.0
	Miri	SR 05	04° 51.1'	113° 29.9'	85.0	32.0
Perairan Sabah	Tuaran	SB 02	06° 32.7'	115° 53.9'	58.5	28.0
	T. Merudu	SB 03	07° 24.7'	116° 46.9'	70.4	9.5
	Kinabatangan	SB 05	04° 44.9'	118° 38.8'	74.3	10.8

Sebanyak 0.5 g sampel sedimen kering dicernakan secara berturutan dengan asid  $\text{HNO}_3$  (GR, 65% Merck),  $\text{HClO}_4$  (GR, 70% Merck) dan  $\text{HCl}$  (GR, 37% Merck) (Wood et al. 1997). Kemudian, sedimen yang tidak terlarut ditambahkan dengan 0.5 M  $\text{HNO}_3$  dan dipisahkan melalui proses penurasan. Seterusnya, Mn dan Fe dalam larutan sampel diukur dengan menggunakan ICP-MS (Perkin Elmer-Elan 9000). Begitu juga, larutan ‘blank’ dan piawai diukur setiap kali pengukuran unsur-unsur dilakukan ke atas larutan sampel.

Semua alat radas yang digunakan terlebih dahulu direndam dalam larutan 2 M  $\text{HNO}_3$  semalam dan dibilas dengan air paip diikuti dengan air nyah-ion (2 kali penyulingan). Ujian kawalan kualiti ke atas keputusan dilakukan dengan menggunakan Bahan Rujukan Piawai (SRM 1646a - Estuarine Sediment) yang dikeluarkan oleh National Institute of Standard & Technology (NIST) dan menepati keputusan masing-masing mencapai 83% dan 98% bagi Fe dan Mn.

#### PENENTUAN INDEKS GEOAKUMULASI, $I_{\text{geo}}$

Indeks geoakumulasi,  $I_{\text{geo}}$  dikira dengan menggunakan rumusan berikut (Müller 1979):

$$I_{\text{geo}} = \log_2[C_n/(1.5B_n)],$$

dengan,  $C_n$  ialah kepekatan unsur yang diukur,  $B_n$  ialah kepekatan latarbelakang unsur yang diukur iaitu nilai purata bagi kepekatan unsur yang terendah di sepanjang teras sedimen adalah sebagai nilai latar belakang, 1.5 ialah faktor bagi perubahan ke atas nilai latarbelakang sesuatu unsur di persekitaran dengan menganggap pengaruh antropogenik adalah tersangat kecil.

Indeks ini juga digunakan untuk menentukan tahap pencemaran (Jadual 2) sesuatu unsur di dalam sedimen (Müller 1979; 1981).

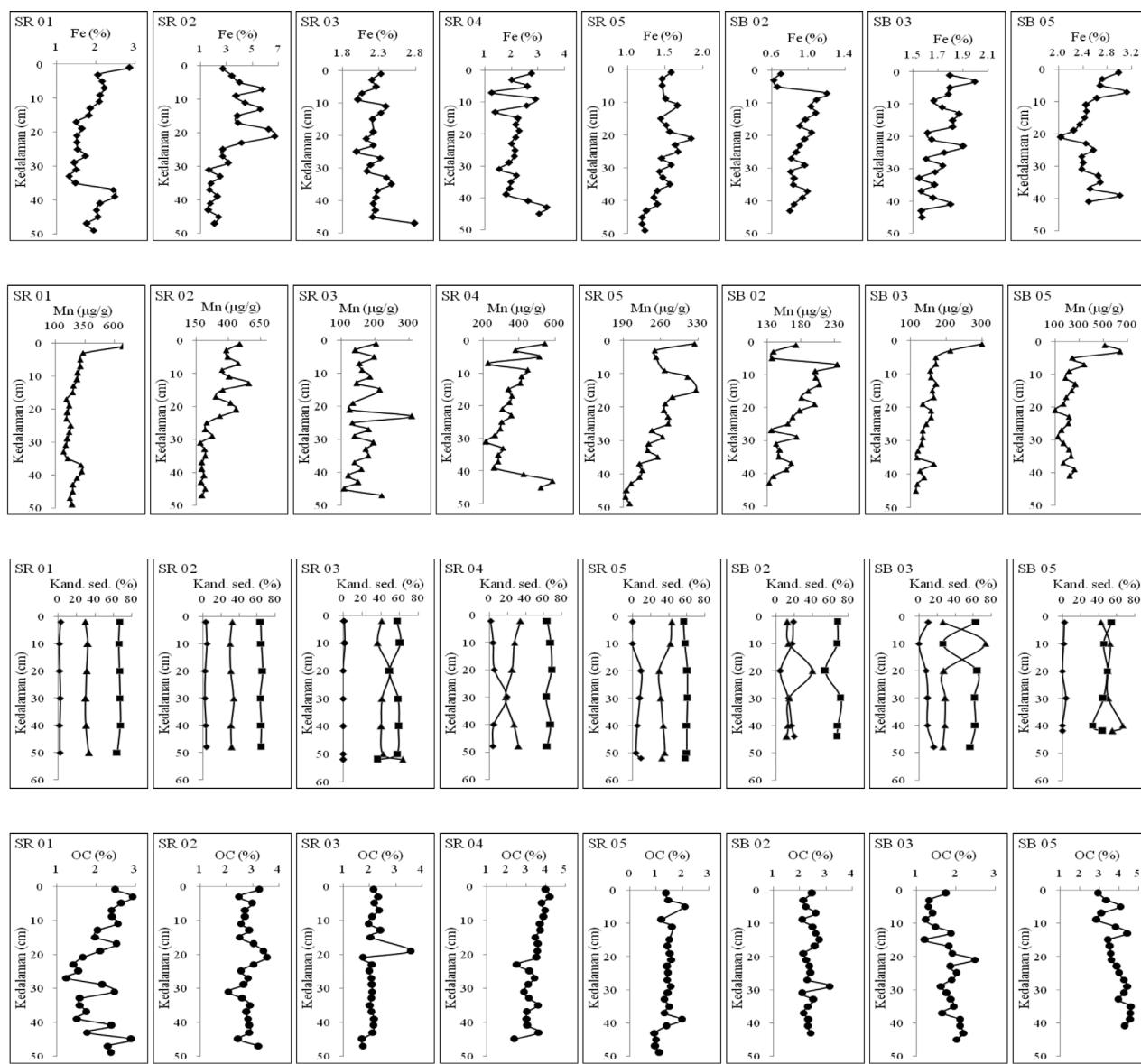
#### KEPUTUSAN DAN PERBINCANGAN

##### TABURAN SAIZ PARTIKEL SEDIMEN

Teras sedimen di keseluruhan stesen pensampelan terdiri daripada tiga komposisi utama iaitu lempung, kelodak dan pasir. Ia mengandungi banyak lumpur ( $< 63 \mu\text{m}$ ) yang terdiri daripada campuran komposisi kelodak (46 – 67%) dan lempung (18 – 53%) berbanding dengan pasir (0.4 – 16%) yang bersaiz  $> 63 \mu\text{m}$  (Jadual 2; Rajah 2). Secara umumnya, ketinggian peratus kandungan lumpur adalah mengikut urutan SR 03>SB 05>SR 01>SR 02>SR 05>SR 04>SB 03>SB 02. Merujuk kepada urutan tersebut, didapati stesen SR 03 merupakan stesen yang

JADUAL 2. Klasifikasi Müller untuk penentuan indeks geoakumulasi,  $I_{\text{geo}}$ 

Nilai $I_{\text{geo}}$	Klas	Kualiti sedimen
$\leq 0$	0	Tidak tercemar
0 - 1	1	Tidak tercemar – sederhana tercemar
1 - 2	2	Sederhana tercemar
2 - 3	3	Sederhana tercemar – tercemar
3 - 4	4	Tercemar
4 - 5	5	Tercemar – sangat tercemar
$\geq 5$	6	Sangat tercemar



RAJAH 2. Profil saiz partikel sedimen ( $> 63 \mu\text{m}$ ;  $4 \mu\text{m} - 63 \mu\text{m}$ ;  $< 4 \mu\text{m}$ ), kandungan karbon organik, Fe dan Mn dalam teras sedimen di semua stesen kajian

paling banyak mengandungi lumpur iaitu hampir 100%. Ini menunjukkan stesen SR 03 mempunyai sedimen yang tersangat halus berbanding dengan stesen lain. Tambahan pula stesen tersebut merupakan stesen yang paling dalam iaitu 94 m (Jadual 1). Ini dibuktikan oleh ujian statistik yang menunjukkan terdapat hubungan ( $r = 0.643$ ) di antara kedalaman air dan komposisi lumpur di semua stesen pensampelan. Sugai (1990) juga melaporkan sedimen yang mempunyai butiran halus kebiasaannya terdapat di kawasan yang paling dalam.

Begitu juga, sedimen jenis pasir ( $> 63 \mu\text{m}$ ) didapati berkorelasi secara sederhana dan negatif ( $r = 0.643$ ) dengan kedalaman air. Keadaan ini jelas dapat dilihat di stesen SB 02 yang mempunyai kedalaman air yang paling cetek iaitu 58.5 m dan kandungan pasir paling banyak iaitu 15.64%. Dengan itu, dapat diandaikan bahawa pasir yang terdapat di stesen tersebut merupakan sumber

bekalan dari daratan kerana pasir selalunya tidak diangkut jauh dari daratan.

Secara keseluruhannya, komposisi sedimen jenis kelodak ( $4 - 63 \mu\text{m}$ ) didapati tinggi berbanding dengan lempung dan pasir. Ia didapati berkorelasi secara sederhana ( $r = 0.538$ ) dengan jarak stesen dari daratan. Ini menunjukkan komposisi kelodak adalah tinggi di stesen yang terletak jauh dari daratan seperti dapat dilihat di stesen SR 01 dan SR 04. Keadaan ini berlaku kerana pada kebiasaannya sedimen berbutiran halus terutamanya sedimen jenis kelodak diangkut lebih jauh ke tengah lautan dari daratan berbanding sedimen yang bersaiz besar.

#### KEPEKATAN Mn DAN Fe DALAM TERAS SEDIMENT

**Mangan (Mn)** Purata kepekatan Mn yang dicerap dalam sampel teras sedimen di lapan stesen pensampelan adalah

berubah-ubah dalam julat 154 – 366  $\mu\text{g/g}$  (Jadual 3; Rajah 2). Keputusan ujian ANOVA menunjukkan terdapat perbezaan yang bererti bagi kepekatan Mn ( $p = 0.000$ ) di semua stesen pensampelan.

Merujuk kepada julat tersebut, stesen SR 04 mencatatkan nilai purata tertinggi bagi kepekatan Mn (365.74  $\mu\text{g/g}$ ) dan terendah di stesen SB 03 (154.20  $\mu\text{g/g}$ ). Ketinggian kepekatan Mn di stesen SR 04 kerana kedudukan stesen tersebut yang jauh dari daratan dan mempunyai kedalaman air yang agak dalam berbanding stesen-stesen lain (Jadual 1). Keadaan ini membolehkan partikel-partikel menetap lebih lama di dalam turus air dan menjerap serta bergabung dengan Mn lebih banyak sebelum termendap ke lantai laut; dengan itu, menyebabkan ketinggian kepekatan Mn di stesen berkenaan. Ujian korelasi menunjukkan terdapat hubungan signifikan di antara kepekatan Mn dengan jarak stesen dari daratan ( $r = 0.885, p = 0.019$ ) dan kedalaman turus air ( $r = 0.873, p = 0.023$ ). Hubungan korelasi yang kuat menunjukkan bahawa kewujudan Mn adalah secara autogenik (wujud secara semulajadi di dalam turus air) di stesen tersebut.

Ketinggian Mn di stesen SR 04 juga disebabkan oleh pergerakan Mn secara mendatar dan menegak dari kawasan sekitar atau dari lapisan bawah ke lapisan atas teras sedimen serta perpindahannya ke perantaraan air-sedimen untuk keperluan pengambilan biotik, yang mana Mn merupakan unsur surih yang mudah bergerak melalui penyebaran air (Karbassi & Amirnezhad 2004; Tsunogai et al. 1979).

Tsunogai et al. (1979) juga melaporkan bahawa kepekatan Mn berkurangan dalam sedimen pesisir pantai. Keadaan ini jelas dapat dilihat di stesen yang terletak di pesisir pantai iaitu berhampiran dengan daratan dan turus air yang cetek seperti stesen SB 02, SB 03 dan SB 05 yang mempunyai kepekatan Mn yang rendah berbanding dengan stesen lain.

Ketinggian kepekatan Mn di stesen SR 02 dan SR 04 pula adalah disebabkan terdapatnya perkaitan di antara Mn dan karbon organik (OC). Memandangkan Mn merupakan unsur yang cenderung berasosiasi dengan OC

dan mempunyai afiniti yang tinggi terhadap OC, dengan itu OC merupakan pembawa utama Mn ke stesen tersebut. Keadaan ini dibuktikan oleh terdapatnya hubungan korelasi yang signifikan ( $p < 0.01$ ) di antara kepekatan Mn dan kandungan OC iaitu masing-masing dengan  $r = 0.868, p = 0.001$  di stesen SR 05 dan  $r = 0.868, p = 0.000$  di stesen SB 05 (Jadual 4). Keadaan ini juga boleh diandaikan bahawa kedua-duanya berasal dari sumber yang sama iaitu sama ada melalui kemasukan fluks terigenus atau sumbangan biogenik dan juga; berkemungkinan Mn dan OC mempunyai perlakuan diagenesis yang sama.

Secara umumnya, profil Mn dalam teras sedimen mempamerkan ketinggian kepekatannya atau pengkayaan secara relatif di lapisan permukaan sedimen dan berkurangan secara seragam di bawah zon pengkayaan (Rajah 2). Keadaan ini berlaku kerana terdapatnya perubahan ke atas keupayaan redoks iaitu berubah dari keadaan pengoksidaan kepada keadaan penurunan yang disebabkan oleh diagenesis bahan organik (Angelidis et al. 2001). Manakala, ketinggian kepekatan Mn di lapisan permukaan sedimen seperti yang dapat dilihat di stesen SR 01, SR 04, SR 05, SB 03 dan SB 05 adalah disebabkan berlakunya pergerakan dan penyebaran Mn di antara lapisan sedimen melalui air liang dan memasuki turus air. Keadaan ini menyebabkan kepekatan Mn tinggi di perantaraan air-sedimen dan permukaan sedimen (Angelidis et al. 2001). Tambahan pula, Mn merupakan unsur yang sensitif terhadap redoks menyebabkan ia terbebas dari fasa pepejal partikel terampai, diangkat oleh air dan seterusnya termendap ke dalam sedimen terutamanya di kawasan oksik (Angelidis et al. 2001).

**Ferum (Fe)** Seperti Mn, kepekatan Fe dalam teras sedimen juga didapati berubah-ubah di semua stesen kajian dengan julat 0.9 – 3.4% (Rajah 2 dan Jadual 3). Analisis ANOVA telah membuktikan bahawa terdapat perbezaan yang signifikan ke atas kepekatan Fe di semua stesen kajian dengan nilai  $p = 0.000$ .

Ketinggian purata kepekatan Fe seperti yang dipamirkan di stesen SR 02 berkemungkinan disebabkan

JADUAL 3. Purata saiz partikel sedimen, karbon organik, kepekatan Fe dan Mn dan Mn/Fe dalam teras sedimen yang diambil di perairan Sarawak dan Sabah

Stesen	< 4 $\mu\text{m}$ (Lempung) (%)	4 $\mu\text{m}$ – 63 $\mu\text{m}$ (Kelodak) (%)	> 63 $\mu\text{m}$ (Pasir) (%)	Karbon Organik (%)	Fe (%)	Mn ( $\mu\text{g/g}$ )	Mn/Fe
SR 01	31.21	66.50	2.29	$2.15 \pm 0.07$	$1.89 \pm 0.02$	$266.70 \pm 2.75$	$0.0139 \pm 0.0002$
SR 02	31.89	64.64	3.47	$2.87 \pm 0.08$	$3.36 \pm 0.04$	$309.94 \pm 3.53$	$0.0097 \pm 0.0002$
SR 03	45.85	53.79	0.36	$2.11 \pm 0.08$	$2.26 \pm 0.02$	$168.82 \pm 1.78$	$0.0075 \pm 0.0001$
SR 04	27.51	65.87	6.62	$3.49 \pm 0.12$	$2.22 \pm 0.02$	$365.74 \pm 3.82$	$0.0166 \pm 0.0003$
SR 05	34.35	59.47	6.18	$1.44 \pm 0.10$	$1.47 \pm 0.02$	$251.36 \pm 3.17$	$0.0171 \pm 0.0003$
SB 02	17.98	66.38	15.64	$2.44 \pm 0.07$	$0.90 \pm 0.01$	$168.67 \pm 1.90$	$0.0188 \pm 0.0003$
SB 03	35.18	55.88	8.94	$1.77 \pm 0.12$	$1.72 \pm 0.02$	$154.20 \pm 1.80$	$0.0089 \pm 0.0001$
SB 05	53.17	45.53	1.30	$4.03 \pm 0.14$	$2.55 \pm 0.03$	$242.59 \pm 3.08$	$0.0093 \pm 0.0002$

oleh perpindahan Fe dari air liang ke dalam sedimen, yang mana teras sedimen di stesen tersebut mengandungi kandungan lumpur ( $< 63 \mu\text{m}$ ) yang agak tinggi (Jadual 3). Ini kerana lumpur berkeupayaan menampung lebih banyak air untuk membentuk liang-liang berbanding dengan sedimen kasar. Selain itu, butiran sedimen pula boleh mengawal kepekatan unsur seperti Fe yang mana ia lebih cenderung berasosiasi dengan partikel halus seperti lumpur yang mempunyai luas permukaan spesifik besar berbanding dengan partikel kasar seperti pasir dan sebagainya (Forstner et al. 1989). Dengan itu sedimen yang bersaiz halus mempunyai keupayaan yang kuat untuk menjerap unsur-unsur seperti Fe dan lain-lain. Ini turut diakui oleh kebanyakan penyelidik-penyalidik lain yang mendapatkan corak taburan unsur adalah berkait rapat dengan tekstur sedimen di mana ketinggian kepekatan selalunya berlaku dalam sedimen yang halus. Dengan kata lain, sedimen berlumpur mempunyai kepekatan unsur surih yang lebih tinggi berbanding dengan sedimen berpasir (Ergin et al. 1996).

Kepekatan Fe didapati tinggi di permukaan sedimen di stesen SB 03 dan SB 05 yang terletak berhampiran dengan daratan dan kedalaman air yang agak cetek (Jadual 1). Keadaan ini berlaku kerana stesen tersebut banyak menerima input terigenus dan antropogenik (konsep impak antropogenik termasuklah urbanisasi, pembinaan di pesisir pantai, pembangunan sumber manusia dan industri, akuakultur marin, perkapanan, rekreasi dan lain-lain aktiviti) dari daratan. Dengan kata lain ia dipengaruhi oleh bahan buangan yang terhasil daripada aktiviti-aktiviti yang telah dijelaskan di atas yang melibatkan penggunaan logam dan besi di pesisir pantai berhampiran. Karbassi et al. (2005) juga melaporkan bahawa kebanyakan kajian geokimia persekitaran mendapatkan ketinggian kepekatan unsur surih di kawasan yang berhampiran dengan daratan adalah kerana pengaruh kemasukan unsur-unsur tersebut kesan daripada pembangunan industri dan lain-lain aktiviti manusia.

Kepekatan Fe adalah berkorelasi kuat yang signifikan ( $p < 0.01$ ) dengan karbon organik di stesen SR 02 dan SR 05 masing-masing dengan nilai  $r = 0.831$  ( $p = 0.000$ ), dan  $-0.846$  ( $p = 0.000$ ) (Jadual 4). Ini menunjukkan bahawa Fe adalah berasosiasi dengan OC. Karbon organik merupakan pembawa geokimia utama Fe dari kawasan sekitar ke stesen SR 02. Ini disokong oleh Samuel dan Phillips (1988) yang menyatakan bahawa terdapat korelasi antara kebanyakan unsur dan OC, dengan itu beliau membuat kesimpulan bahawa bahan organik sedimen bertindak sebagai pembawa kepada unsur atau logam dan juga pembentukan kompleks secara semulajadi antara unsur dan bahan organik yang memain peranan penting di dalam corak taburannya. Rubio et al. (2000) pula menyatakan, OC merupakan faktor penting yang mengawal kelimpahan sesuatu unsur surih seperti yang ditunjukkan oleh Fe di dalam kajian ini.

Hubungan yang negatif bagi kedua-dua spesies tersebut di stesen SR 05 pula menunjukkan terdapatnya

penguraian ke atas OC dan pengoksidaan ke atas Fe oleh bakteria. Keadaan ini juga disebabkan oleh peningkatan kandungan OC di stesen tersebut akibat daripada pemendapannya di lantai laut yang terhasil daripada penguraian biotik yang mati di dalam turus air.

Secara umumnya, terdapat perbezaan yang ketara ke atas kepekatan unsur Fe berbanding dengan Mn di dalam semua jenis tekstur sedimen dan semua stesen kajian. Ini adalah kerana Fe mempunyai afiniti yang sangat tinggi terhadap sedimen, dengan itu kepekatan Fe lebih tinggi daripada Mn di dalam sedimen (Cross et al. 1970). Tambahan pula, ketinggian Fe di kawasan kajian berbanding dengan Mn adalah disebabkan oleh Fe merupakan unsur yang terhasil daripada pemendapan dari sumber daratan (Chambers et al. 2000). Pengurangan kepekatan Mn dalam teras sedimen juga dipercayai dipengaruhi oleh proses pemelarutan dan pencairan ke atas Mn di dalam turus air kerana kemasukannya ke dalam sedimen adalah melalui penyebaran air. Memandangkan sifat Mn yang mudah bergerak, dengan itu meningkatkan lagi pergerakan dan pergerakan semula unsur tersebut dari sedimen bawah dan sebaliknya serta peningkatan kemasukannya ke dalam air liang (Mihelčić et al. 2006).

Walaupun kepekatan Fe lebih tinggi daripada Mn tetapi ia mempunyai hubungan yang signifikan ( $p < 0.01$ ) dengan Mn di semua stesen kecuali stesen SR 03 (Jadual 4). Dengan itu, dapat diandaikan bahawa kedua-dua unsur tersebut berasal dari alam sekitar dan sumber semulajadi atau terhasil secara autogenik di dalam turus air di stesen tersebut. Selain itu, boleh diandaikan bahawa kedua-dua unsur tersebut mempunyai perlakuan diagenesis yang sama. Manakala bagi stesen SR 03 pula, menunjukkan tidak terdapat hubungan di antara Fe dan Mn. Ini menunjukkan pengurangan kepekatan Mn di stesen SR 03 adalah disebabkan oleh pengambilan Mn yang tinggi oleh biotik. Keadaan ini juga boleh diandaikan bahawa proses pemelarutan dan pencairan berlaku ke atas Mn di dalam turus air sebelum ia termendap di dalam sedimen kerana stesen tersebut merupakan stesen yang paling dalam iaitu 94 m.

#### NISBAH Mn/Fe

Purata nisbah Mn/Fe yang dicerap dalam sampel teras sedimen di semua stesen pensampelan adalah berubah-ubah dalam julat  $0.0075 - 0.0188$  (Jadual 3). Secara umumnya, nisbah Mn/Fe didapati rendah di semua stesen kajian iaitu  $< 1$ , maka boleh diandaikan bahawa kebanyakan sumber Fe dan Mn adalah daripada pemendakan hidrogenetik dalam turus air. Nilai Mn/Fe ( $0.0188$ ) yang tinggi secara relatif di stesen SB 02, menunjukkan sedimen di stesen tersebut mempunyai kandungan Fe yang rendah kerana berlaku penjerapan Fe ke dalam air liang di antara lapisan sedimen dan memasuki turus air. Dalam hal yang lain, kandungan Mn yang tinggi di situ pula adalah berpunca dari pembekalan air liang di antara lapisan sedimen.

JADUAL 4. Korelasi antara Fe, Mn dan karbon organik dalam teras sedimen

Stesen	Korelasi antara Fe (%) dengan Mn ( $\mu\text{g/g}$ )	Korelasi antara Fe (%) dengan OC (%)	Korelasi antara Mn ( $\mu\text{g/g}$ ) dengan OC (%)
SR 01	r = 0.855** p = 0.000	-	-
SR 02	r = 0.835** p = 0.000	r = 0.831** p = 0.000	-
SR 03	-	-	-
SR 04	r = 0.828** p = 0.000	-	-
SR 05	r = 0.725** p = 0.000	r = -0.846** p = 0.000	r = 0.868** p = 0.001
SB 02	r = 0.849** p = 0.000	-	-
SB 03	r = 0.538** p = 0.008	-	-
SB 05	r = 0.633** p = 0.002	-	r = 0.868** p = 0.000

\*\* korelasi adalah signifikan pada aras 0.01 (2 hujung)

- tiada korelasi

#### INDEKS GEOAKUMULASI, $I_{\text{geo}}$ BAGI Fe DAN Mn DAN KUALITI SEDIMEN

Indeks geoakumulasi bagi Fe dan Mn; dan kualiti sedimen di stesen kajian diringkaskan di dalam Jadual 5. Merujuk kepada nilai  $I_{\text{geo}}$  dan kualiti sedimen di keseluruhan kawasan kajian mendapati nilainya  $< 1$  dan di bawah pengelasan 0 – 1. Fe dan Mn dalam sedimen dikelaskan sebagai tidak tercemar – sederhana tercemar, masing-masing di stesen SR 02; SR 04 dan SR 02; SR 04; SB 05. Keadaan ini berlaku mungkin disebabkan kitaran biogeokimia bagi Fe dan Mn adalah sangat aktif dan cepat terutamanya Mn di stesen tersebut. Juga boleh dikaitkan dengan kewujudan Fe dan Mn secara autigenik di dalam turus air dan mineral-mineralnya dalam sedimen di stesen tersebut.

Secara keseluruhannya, keadaan ini boleh diandaikan bahawa sedimen di semua stesen kajian masih lagi belum tercemar dengan Fe dan Mn. Kemasukan Fe dan Mn di kawasan kajian bukan dari sumber antropogenik.

#### KESIMPULAN

Dalam kajian ini didapati teras sedimen di semua stesen pensampelan mengandungi banyak lumpur (campuran komposisi kelodak dan lempung) berbanding dengan pasir. Pada keseluruhannya, keputusan kajian mendapati kepekatan Mn dan Fe yang diukur adalah berubah-ubah di semua stesen kajian di mana kepekatan Fe lebih tinggi berbanding dengan kepekatan Mn. Perubahan itu telah

JADUAL 5. Indeks geoakumulasi,  $I_{\text{geo}}$  bagi Fe dan Mn dan kualiti sedimen di stesen kajian

Stesen	Fe			Mn		
	$I_{\text{geo}}$	Klas	Kualiti sedimen	$I_{\text{geo}}$	Klas	Kualiti sedimen
SR 01	-0.26	0	Tidak tercemar	-0.16	0	Tidak tercemar
SR 02	0.27	1	Tidak tercemar – sederhana tercemar	0.03	1	Tidak tercemar – sederhana tercemar
SR 03	-0.42	0	Tidak tercemar	-0.08	0	Tidak tercemar
SR 04	0.11	1	Tidak tercemar – sederhana tercemar	0.07	1	Tidak tercemar – sederhana tercemar
SR 05	-0.30	0	Tidak tercemar	-0.23	0	Tidak tercemar
SB 02	-0.16	0	Tidak tercemar	-0.30	0	Tidak tercemar
SB 03	-0.45	0	Tidak tercemar	-0.22	0	Tidak tercemar
SB 05	-0.27	0	Tidak tercemar	0.38	1	Tidak tercemar – sederhana tercemar

dibuktikan oleh ANOVA yang menunjukkan terdapat perbezaan yang signifikan ( $p < 0.01$ ) untuk kedua-dua kepekatan unsur tersebut di semua stesen pensampelan. Ujian korelasi juga menunjukkan terdapat beberapa faktor seperti diagenesis, kedalaman air, jarak stesen dari daratan; saiz dan tekstur sedimen; kandungan karbon organik; sumber pembekalan dan lain-lain mempengaruhi kepelbagaiannya kepekatan Mn dan Fe. Indeks geoakumulasi dan nisbah Mn/Fe menunjukkan tidak terdapat pencemaran Fe dan Mn dalam sedimen dan kedua-duanya berasal dari sumber yang sama iaitu wujud secara semula jadi atau berhasil secara autogenik di dalam turus air di stesen tersebut melalui pemendakan hidrogenetik dan bukannya dari antropogenik.

#### PENGHARGAAN

Kajian penyelidikan ini adalah sebahagian daripada projek Pembangunan Data Asas Keradioaktifan Marin di Malaysia di bawah kerjasama Nuklear Malaysia-AELB [kod projek AELB-MINT (ENV-4/2003)]. Kami mengucapkan terima kasih kepada AELB kerana menyediakan peruntukan bagi melaksanakan projek ini, dan Jabatan Perikanan Malaysia kerana menyediakan kapal untuk ekspedisi pensampelan. Terima kasih juga diucapkan kepada UKM dan semua warga RAS, Agensi Nuklear Malaysia yang membantu dalam memperolehi dan penyediaan sampel. Terima kasih yang tidak terhingga kepada En. Awangku Jamaludin yang telah memberi kerjasama dan bantuan semasa pengukuran sampel dengan menggunakan ICP-MS.

#### RUJUKAN

- Angelidis, M.O., Gavrill, A. & Aloupi, M. 2001. Trace metal distribution in core sediments and pore water from Kalloni Bay, Lesvos, Greece. *7th International Conference on Environmental Science and Technology Ermoupolis*. Syros Island, Greece, Sept.
- Chambers, R.M., Hollibaugh, J.T., Snively, C.S. & Plant, J.N. 2000. Iron, sulfur and carbon diagenesis in sediments of Tomales bay, California. *Estuaries* 23(1): 1-9.
- Cross, F.A., Duke, T.W. & Wills, J.N. 1970. Bogegeochemistry of trace elements in a coastal plain estuary: distribution of manganese, iron, and zinc in sediments, water and polychaetous worms. *Cheasapeake Science* 11(4): 221-234.
- Ergin, M., Kazan, B. & Ediger, V. 1996. Source and depositional controls on heavy metal distribution in marine sediments of the Gulf of Iskenderun, Eastern Mediterrenean. *Marine Geology* 133: 223-239.
- Forstner, U., Ahlf, W. & Calmano, W. 1989. Studies on the transfer of heavy metals between sedimentary phases with a multy-chamber device-combined effects of salinity and redox variation. *Marine Chemistry* 28(1-3): 145-158.
- Jeter, H.W. 2000. Determination the ages of recent sediments using measurements of trace radioactivity. *Terra et Aqua* 78: 21-28.
- Karbassi, A.R. & Amirnezhad, R. 2004. Geochemistry of heavy metals and sedimentation rate in a bay adjacent to the Caspian Sea. *International of Journal Environmental Science Technology* 1(3): 199-206.
- Karbassi, A.R., Nabi-Bedhendi, Gh.R. & Bayati, I. 2005. Environmental geochemistry of heavy metals in a sediment core off Bushehr, Persian Gulf. *Iran of Journal Environmental Health Science Engineering* 2(4): 255-260.
- Mihelčić, G., Lojen, S., Dolenc, T. & Kniewald, G. 2006. Trace metals conservation in Morinje Bay sediment: Historical record of anthropogenic emissions into a Shallow Adriatic Bay. *Croatica Chemica Acta CCACAA* 79(1): 161-167.
- Müller, G. 1979. Schwermetalle in den sedimenten des Rheins-Veraänderungen seit 1971. *Umschan* 79: 778-783.
- Müller, G. 1981. Die Schwermetallbelastung der sedimente des Neckars und seiner Nebenflusse: eine Bestandsaufnahme. *Chemical Zeitung* 105: 157-164.
- Rubio, B., Nombela, M.A. & Vilas, F. 2000. Geochemistry of major and trace elements in sediments of the Ria de Vigo (NW Spain): an assessment of metal pollution. *Marine Pollution Bulletin* 40: 968-980.
- Samuel, N.L. & Phillips, D.J.H. 1988. Distribution, variability and impacts of trace elements in San Francisco Bay. *Marine Pollution Bulletin* 19: 413-425.
- Sugai, S.F. 1990. Transport and sediment accumulation of  $^{210}\text{Pb}$  and  $^{137}\text{Cs}$  in two southeast Alaskan fjords. *Estuaries* 13(4): 380-392.
- Takematsu, N., Sato, Y., Kato, Y. & Okabe, K. 1993. Factors regulating the distribution of elements in marine sediments predicted by a simulation model. *Journal of Oceanography* 49: 425-441.
- Tsunogai, S., Yonemaru, I. & Kusakabe, M. 1979. Post depositional migration of Cu, Zn, Ni, Co, Pb and Ba in deep sea sediments. *Geochemical Journal* 13: 239-252.
- Wood, A.K.H., Ahmad, Z., Shazili, N.A.M., Yaakob, R. & Carpenter, R. 1997. Geochemistry of sediments in Johore Strait between Malaysia and Singapore. *Continental Shelf Research* 17(10): 1207-1228.
- Zal U'yun Wan Mahmood  
Pusat Pengajian Sains Sekitaran & Sumber Alam  
Fakulti Sains & Teknologi,  
Universiti Kebangsaan Malaysia  
43600 Bangi, Selangor D.E.  
Malaysia
- Zaharudin Ahmad  
Agensi Nuklear Malaysia  
Kompleks MINT, Bangi  
43000 Kajang, Selangor D.E.  
Malaysia
- Che Abd. Rahim Mohamed\*  
Pusat Penyelidikan Ekosistem Marin (EKOMAR)  
Fakulti Sains & Teknologi  
Universiti Kebangsaan Malaysia  
43600 Bangi, Selangor D.E.  
Malaysia

\*Pengarang untuk surat-menjurut; email: carmohd@ukm.my

Diserahkan: 18 Februari 2009

Diterima: 6 April 2009