

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشکده علوم زمین

پایان نامه کارشناسی ارشد زمین شناسی زیست محیطی

ارزیابی آلودگی و بررسی گونه سازی عناصر بالقوه سمی در رسوبات رودخانه کارون (در
محدوده ی شهر اهواز)

نگارنده: فائزه مطیعی تبار

استاد راهنما

دکتر گیتی فرقانی تهرانی

استاد مشاور

مهندس صغری رستمی

شهریور ماه ۱۳۹۸

تقدیم بہ:

ماحصل آموختہ ہایم را تقدیم می کنم بہ آنان کہ مہر آسمانی شان آرام بخش آلام زمینی ام

است

بہ استوارترین تکیہ گاہم، دستان پر مہر پدرم بہ سبزترین نگاه زندگیم، چشمان سبز مادرم کہ ہر چہ آموختم در مکتب عشق شما آموختم و ہر چہ بگو شتم قطرہ ای از دریای بی کران مہربانی تان را سپاس توانم بگویم. امروز، سستی ام بہ امید شماست و فردا کلید باغ بہ شتم رضای شما. را آوردی کران سنگ تر از این ارزان نداشتم تا بہ خاک پایتان نثار کنم، باشد کہ حاصل تلا شتم نسیم کونہ غبار خستگی تان را بروداید.

بوسہ بردستان پر مہر تان.

مشکر و قدردانی

سپاس مخصوص خداوند مهربان که به انسان توانایی و دانایی بخشد تا به بندگانش شفقت ورزد، مهربانی کند و در حل مشکلاتشان یاری شان نماید. از راحت خویش بگذرد و آسایش هم نوعان را مقدم دارد، با او معامله کند و در این خلوص انباز نگیرد و خوش باشد که پروردگار سمیع و بصیر است. جادارد از تمام عزیزان و بزرگوارانی که مراد انجام این رساله یاری کرده اند مشکر و سپاسگزاری نمایم. در ابتدا از پدرم، خورشیدی که از روشنایی و خودش جان گرفتیم و مادرم سنگ صبوری که الفبای زندگی به من آموخت نهایت

قدردانی و سپاس رادارم. سپس از خواهرهای مهربان و دلسوزم و برادر عزیزتر از جانم
سپاسگزارم. همچنین از استاد فاضل و اندیشمند خود سرکار خانم دکتر کیتی فرقانی به عنوان
استاد راهنما که همواره من را مورد لطف و محبت خود قرار داده اند، کمال تشکر رادارم. از
داوران گرامی جناب آقای دکتر افشین قشلاقی و جناب آقای دکتر جعفری که
زحمت دآوری و تصحیح این پایانامه را به عهده داشتند کمال سپاس رادارم. خالصانه از
تمامی اساتید و معلمان و مدرسانی که در مقطع مختلف تحصیلی به من علم آموخته و مرا از
سرچشمه دانایی سیراب کرده اند تشکر می‌کنم. و در نهایت بر خود لازم می‌دانم از سازمان
حفاظت محیط زیست اهواز برای همکاری با این ایجاب جهت انجام آنالیز کمال تشکر
و قدردانی راداشته باشم.

تعمدنامه

اینجانب فائزه مطیعی تبار دانشجوی دوره کارشناسی ارشد رشته زیست‌محیطی دانشکده علوم زمین دانشگاه صنعتی شاهرود نویسنده پایان‌نامه ارزیابی آلودگی و بررسی گونه‌سازی عناصر بالقوه سمّی در رسوبات رودخانه کارون (در محدوده شهر اهواز) تحت راهنمایی دکتر گیتی فرقانی تهرانی متعهد می‌شوم.

- تحقیقات در این پایان‌نامه توسط اینجانب انجام شده است و از صحت و اصالت برخوردار است .
- در استفاده از نتایج پژوهشهای محققان دیگر به مرجع مورد استفاده استناد شده است .
- مطالب مندرج در پایان‌نامه تاکنون توسط خود یا فرد دیگری برای دریافت هیچ نوع مدرک یا امتیازی در هیچ جا ارائه نشده است .
- کلیه حقوق معنوی این اثر متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می‌باشد و مقالات مستخرج با نام « دانشگاه صنعتی شاهرود » و یا « Shahrood University of Technology » به چاپ خواهد رسید .
- حقوق معنوی تمام افرادی که در به دست آمدن نتایج اصلی پایان‌نامه تأثیرگذار بوده اند در مقالات مستخرج از پایان‌نامه رعایت می‌گردد.
- در کلیه مراحل انجام این پایان‌نامه ، در مواردی که از موجود زنده (یا بافتهای آنها) استفاده شده است ضوابط و اصول اخلاقی رعایت شده است .
- در کلیه مراحل انجام این پایان‌نامه، در مواردی که به حوزه اطلاعات شخصی افراد دسترسی یافته یا استفاده شده است اصل رازداری ، ضوابط و اصول اخلاق انسانی رعایت شده است.

تاریخ

امضای دانشجو

مالکیت نتایج و حق نشر

کلیه حقوق معنوی این اثر و محصولات آن (مقالات مستخرج ، کتاب ، برنامه های رایانه ای ، نرم افزار ها و تجهیزات ساخته شده است) متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می‌باشد . این مطلب باید به نحو مقتضی در تولیدات علمی مربوطه ذکر شود .
استفاده از اطلاعات و نتایج موجود در پایان‌نامه بدون ذکر مرجع مجاز نمی‌باشد.

چکیده

هدف از انجام این تحقیق، ارزیابی آلودگی و بررسی گونه‌سازی عناصر بالقوه سمّی در رسوبات رودخانه کارون در محدوده‌ی شهر اهواز می‌باشد. به این منظور تعداد ۱۴ نمونه از رسوبات سطحی (۵-۰ cm) جمع‌آوری شد. پس از هضم اسیدی نمونه‌ها، غلظت کل عناصر اصلی و جزئی توسط دستگاه ICP-OES تعیین گردید. همچنین به منظور بررسی گونه‌سازی و جزء به جزء شدگی عناصر بالقوه سمّی از روش استخراج ترتیبی ۵ مرحله‌ای استفاده شد. داده‌های بدست آمده با استفاده از ضرایب ژئوشیمیایی تجزیه تحلیل شدند. نتایج بدست آمده نشان می‌دهد که pH رسوبات در محدوده‌ی خنثی تا قلیایی قرار دارد. میزان ماده آلی در رسوبات رودخانه کارون در محدوده‌ی ۰/۴ تا ۴/۹ درصد متغیر است. ظرفیت تبادل کاتیونی نمونه‌ها در محدوده‌ی ۵/۴ تا ۱۲/۶ میلی‌اکی‌والان بر ۱۰۰ گرم متغیر است. همچنین مقایسه غلظت عناصر بالقوه سمّی در رسوبات رودخانه کارون با استانداردهای جهانی نشان می‌دهد که میانگین غلظت کروم در رسوبات رودخانه کارون بالاتر از استانداردهای جهانی است. با توجه به مقادیر ضریب غنی‌شدگی کروم و کادمیم دارای غنی‌شدگی متوسط می‌باشد و سایر عناصر در رده‌ی فاقد غنی‌شدگی تا غنی‌شدگی اندک قرار دارند. بر اساس مقادیر ضریب زمین‌انباشت، رسوبات رودخانه کارون از نظر کیفیت زیست محیطی در رده غیر آلوده تا کمی آلوده قرار دارند. براساس نتایج بدست آمده از روش استخراج ترتیبی ۷۸ درصد مس، ۷۷/۶ درصد سرب، ۶۱/۸ درصد کادمیم، ۷۳ درصد روی، ۶۵/۸ درصد نیکل، ۸۵/۸ درصد آرسنیک، ۶۰/۹ درصد کروم، ۶۹/۵ درصد آهن و ۹۶ درصد منگنز در فازهای غیر باقی‌مانده قرار دارند، بنابراین این عناصر در رسوبات رودخانه کارون زیست‌دسترس‌پذیر می‌باشند. همچنین بر اساس ضریب تحرک عناصر، عناصر کادمیم، منگنز، سرب و روی نسبت به سایر عناصر دارای تحرک و زیست‌دسترس‌پذیری بالاتری هستند.

واژه‌های کلیدی: رودخانه کارون، گونه‌سازی، عناصر بالقوه سمّی، استخراج ترتیبی، غلظت کل

فهرست مطالب

فصل اول: کلیات ۱

- ۱-۱- مقدمه ۲
- ۲-۱- موقعیت رودخانه کارون در استان خوزستان ۴
- ۳-۱- منابع آلاینده رودخانه کارون ۵
- ۴-۱- آب و هوای منطقه مورد مطالعه ۵
- ۵-۱- زمین‌شناسی منطقه مورد مطالعه ۷
- ۶-۱- اهداف پژوهش ۸

فصل دوم: مروری بر مطالعات پیشین ۹

- ۱-۲- مقدمه ۱۰
- ۲-۲- منابع آلاینده رودخانه ۱۰
- ۱-۲-۲- منابع طبیعی ۱۰
- ۲-۲-۲- منابع انسانزاد ۱۱
- ۳-۲- آلودگی رسوبات رودخانه‌ای ۱۲
- ۴-۲- پارامترهای مؤثر در جذب آلاینده‌ها توسط رسوبات ۱۲
- ۱-۴-۲- اندازه رسوبات ۱۲
- ۲-۴-۲- بافت رسوبات ۱۳
- ۳-۴-۲- تغییرات فصلی ۱۳
- ۵-۲- اهمیت اندازه‌گیری غلظت عناصر بالقوه سمی ۱۳
- ۶-۲- اثرات زیست محیطی عناصر بالقوه سمی ۱۴
- ۷-۲- عناصر بالقوه سمی و سازکارهای جذب آن ۱۶
- ۸-۲- مطالعات پیشین ۱۶

۹-۲- مطالعات انجام شده در منطقه ۱۹

فصل سوم: روش انجام تحقیق ۲۱

۱-۳- روش انجام پژوهش ۲۲

۲-۳- نمونه برداری از رسوبات ۲۲

۳-۳- آماده سازی نمونه‌های رسوب ۲۵

۴-۳- اندازه‌گیری پارامترهای کیفی نمونه‌های رسوب ۲۵

۱-۴-۳- اندازه‌گیری pH نمونه‌های رسوب ۲۵

۲-۴-۳- اندازه‌گیری ماده آلی نمونه‌های رسوب ۲۶

۳-۴-۳- اندازه‌گیری ظرفیت تبادل کاتیونی (CEC) نمونه‌های رسوب ۲۷

۴-۴-۳- اندازه‌گیری درصد کربنات کلسیم در نمونه‌های رسوب ۲۸

۵-۴-۳- اندازه‌گیری هدایت الکتریکی (EC) گل اشباع ۲۸

۵-۳- اندازه‌گیری غلظت کل عناصر بالقوه سمی در نمونه‌های رسوب ۲۹

۱-۵-۳- آنالیز استخراج ترتیبی نمونه‌های رسوب ۲۹

۶-۳- محاسبه شاخص‌های ژئوشیمیایی با استفاده از داده‌های غلظت کل ۳۳

۱-۶-۳- ضریب غنی‌شدگی ۳۳

۲-۶-۳- ضریب زمین‌انباشت ۳۴

۳-۶-۳- شاخص ریسک اکولوژیکی عناصر بالقوه سمی ۳۵

۴-۶-۳- شاخص‌های کیفی رسوب (SQGs) ۳۶

۷-۳- شاخص‌های ژئوشیمیایی با استفاده از داده‌های آنالیز استخراج ترتیبی ۳۷

۱-۷-۳- ضریب آلودگی انفرادی و ضریب آلودگی کلی ۳۷

۲-۷-۳- کد ارزیابی ریسک ۳۷

۳-۷-۳- ضریب تحرک ۳۸

فصل چهارم: ارزیابی آلودگی و بررسی کوزه‌سازی عناصر بالقوه سمی در رسوبات رودخانه کارون ۳۹

- ۴-۱- بررسی پارامترهای فیزیکی-شیمیایی نمونه‌های رسوب ۴۰
- ۴-۱-۱- pH نمونه‌های رسوب ۴۱
- ۴-۱-۲- میزان ماده آلی نمونه‌های رسوب ۴۱
- ۴-۱-۳- میزان کربن آلی نمونه‌های رسوب ۴۲
- ۴-۱-۴- میزان کربن آلی کل نمونه‌های رسوب ۴۲
- ۴-۱-۵- ظرفیت تبادل کاتیونی نمونه‌های رسوب ۴۲
- ۴-۱-۶- درصد کربنات کلسیم نمونه‌های رسوب ۴۳
- ۴-۱-۷- میزان هدایت الکتریکی نمونه‌های رسوب ۴۴
- ۴-۲- آمار توصیفی داده‌های غلظت عناصر اصلی و جزئی در رسوبات ۴۴
- ۴-۳- بررسی توزیع عناصر بالقوه سمّی در نمونه‌های رسوب ۴۷
- ۴-۳-۱- مس ۴۷
- ۴-۳-۲- سرب ۴۸
- ۴-۳-۳- روی ۴۹
- ۴-۳-۴- کروم ۵۰
- ۴-۳-۵- نیکل ۵۱
- ۴-۳-۶- آرسنیک ۵۲
- ۴-۳-۷- کادمیم ۵۳
- ۴-۴- ارزیابی کمی شدت آلودگی رسوب به عناصر بالقوه سمّی ۵۴
- ۴-۴-۱- ضریب غنی‌شدگی ۵۴
- ۴-۴-۲- ضریب زمین‌انباشت ۵۵
- ۴-۴-۳- شاخص ریسک اکولوژیکی بالقوه ۵۶
- ۴-۴-۴- شاخص‌های کیفی رسوب ۵۶
- ۴-۵- نتایج حاصل از استخراج ترتیبی ۵۷
- ۴-۶- گونه‌سازی عناصر در نمونه‌های رسوب ۵۹
- ۴-۶-۱- مس ۵۹
- ۴-۶-۲- سرب ۶۰
- ۴-۶-۳- کادمیم ۶۱

۶۲ ۴-۶-۴ روی
۶۳ ۵-۶-۴ نیکل
۶۴ ۶-۶-۴ آرسنیک
۶۵ ۷-۶-۴ کروم
۶۶ ۸-۶-۴ آهن
۶۷ ۹-۶-۴ منگنز
۶۸ ۷-۴ شاخص‌های کیفی رسوب با استفاده از نتایج استخراج ترتیبی
۶۸ ۱-۷-۴ ضریب آلودگی انفرادی و کلی
۷۰ ۲-۷-۴ کد ارزیابی ریسک
۷۱ ۳-۷-۴ ضریب تحرک

فصل پنجم: نتیجه‌گیری و پیشنهادها ۷۳

۷۴ ۱-۵ نتایج
۷۶ ۲-۵ پیشنهادها
۷۷ منابع فارسی
۷۸ منابع لاتین

فهرست شکل‌ها

- شکل (۱-۱) موقعیت رودخانه کارون در استان خوزستان ۵
- شکل (۲-۱) نقشه زمین‌شناسی منطقه مورد مطالعه ۸
- شکل (۱-۳) تصاویری از عملیات نمونه‌برداری توسط دستگاه ون ون گرب ۲۴
- شکل (۲-۳) موقعیت ایستگاه‌های نمونه‌برداری ۲۴
- شکل (۳-۳) مراحل، مواد شیمیایی مورد استفاده و شرایط استخراج ترتیبی ۳۲
- شکل ۴-۱-الف: مقایسه میانگین غلظت عناصر بالقوه سمی در نمونه‌های رسوب مورد مطالعه با رسوبات میانگین ... ۴۶
- شکل ۴-۲-ب: مقایسه میانگین غلظت عناصر بالقوه سمی در نمونه‌های رسوب مورد مطالعه با ترکیب پوسته میانگین ۴۶
- شکل ۴-۳-ج: مقایسه میانگین غلظت عناصر بالقوه سمی در نمونه‌های رسوب مورد مطالعه با ترکیب شیل میانگین ۴۶
- شکل (۴-۴) تغییرات غلظت عنصر مس در طول رودخانه کارون ۴۸
- شکل (۵-۴) تغییرات غلظت عنصر سرب در طول رودخانه کارون ۴۹
- شکل (۶-۴) تغییرات غلظت عنصر روی در طول رودخانه کارون ۵۰
- شکل (۷-۴) تغییرات غلظت عنصر کروم در طول رودخانه کارون ۵۱
- شکل (۸-۴) تغییرات غلظت عنصر نیکل در طول رودخانه کارون ۵۲
- شکل (۹-۴) تغییرات غلظت عنصر آرسنیک در طول رودخانه کارون ۵۳
- شکل (۱۰-۴) تغییرات غلظت عنصر کادمیم در طول رودخانه کارون ۵۴
- شکل (۱۱-۴) ضریب غنی‌شدگی عناصر بالقوه سمی در نمونه‌های رسوب مورد مطالعه ۵۵
- شکل (۱۲-۴) ضریب زمین‌انباشت عناصر بالقوه سمی در نمونه‌های رسوب مورد مطالعه ۵۶
- شکل (۱۳-۴) توزیع مس بین فازهای مختلف ژئوشیمیایی در رسوبات مورد مطالعه ۶۰
- شکل (۱۴-۴) توزیع سرب بین فازهای مختلف ژئوشیمیایی در رسوبات مورد مطالعه ۶۱
- شکل (۱۵-۴) توزیع کادمیم بین فازهای مختلف ژئوشیمیایی در رسوبات مورد مطالعه ۶۲
- شکل (۱۶-۴) توزیع روی بین فازهای مختلف ژئوشیمیایی در رسوبات مورد مطالعه ۶۳
- شکل (۱۷-۴) توزیع نیکل بین فازهای مختلف ژئوشیمیایی در رسوبات مورد مطالعه ۶۴
- شکل (۱۸-۴) توزیع آرسنیک بین فازهای مختلف ژئوشیمیایی در رسوبات مورد مطالعه ۶۵

- شکل (۴-۱۹) توزیع کروم بین فازهای مختلف ژئوشیمیایی در رسوبات مورد مطالعه ۶۶
- شکل (۴-۲۰) توزیع آهن بین فازهای مختلف ژئوشیمیایی در رسوبات مورد مطالعه ۶۷
- شکل (۴-۲۱) توزیع منگنز بین فازهای مختلف ژئوشیمیایی در رسوبات مورد مطالعه ۶۸
- شکل (۴-۲۲) مقادیر ضریب آلودگی انفرادی در ایستگاه‌های مختلف نمونه‌برداری ۶۹
- شکل (۴-۲۳) مقدار ضریب آلودگی کلی در ایستگاه‌های مختلف نمونه‌برداری ۷۰
- شکل (۴-۲۴) میانگین مقادیر کد ارزیابی ریسک عناصر در نمونه‌های رسوب رودخانه کارون ۷۱
- شکل (۴-۲۵) ضریب تحرک عناصر در نمونه‌های رسوب رودخانه کارون ۷۱

فهرست جدول‌ها

- جدول (۱-۱) رده‌بندی اقلیمی دمارتن ۶
- جدول (۱-۳) مختصات جغرافیایی ایستگاه‌های نمونه‌برداری از رسوبات رودخانه کارون ۲۳
- جدول (۳-۲) رده‌بندی مقادیر ضریب غنی‌شدگی ۳۴
- جدول (۳-۳) رده‌بندی ضریب زمین‌انباشت ۳۴
- جدول (۳-۴) رده‌بندی شاخص ریسک اکولوژیکی و درجه خطر برای هر عنصر ۳۶
- جدول (۴-۱) مقادیر پارامترهای فیزیکی-شیمیایی در نمونه‌های رسوب رودخانه کارون ۴۰
- جدول (۴-۲) رده‌بندی کیفی ظرفیت تبادل کاتیونی رسوب ۴۳
- جدول (۴-۳) آمار توصیفی غلظت عناصر اصلی و جزئی در رسوبات رودخانه کارون ۴۵
- جدول (۴-۴) غلظت عناصر بالقوه سمّی در رسوبات رودخانه کارون ۵۷
- جدول (۴-۵) مقایسه مقادیر عناصر استخراج شده با استفاده از روش استخراج ترتیبی تسیر و همکاران و غلظت کل عناصر در نمونه‌های رسوب رودخانه کارون ۵۸
- جدول (۴-۶) ضرایب آلودگی انفرادی و کلی در رسوبات رودخانه کارون ۶۹
- جدول (۴-۷) مقادیر کد ارزیابی ریسک عناصر بالقوه سمّی برای نمونه‌های رسوب رودخانه کارون ۷۰

فصل اول

کلیات

۱-۱- مقدمه

رودخانه‌ها از مهم‌ترین اکوسیستم‌های آبی هستند و به دلیل دسترس‌پذیری آسان برای تخلیه انواع فاضلاب‌ها، بسیار مستعد آلودگی به انواع آلاینده‌های میکروبی، آلی و غیرآلی می‌باشند. عناصر بالقوه سمی^۱ از مهم‌ترین آلاینده‌های غیر آلی محیط زیست بشمار می‌روند. یکی از مهم‌ترین خواص عناصر بالقوه سمی که آن‌ها را از سایر آلاینده‌های زیست‌محیطی متمایز می‌کند این است که آن‌ها در محیط‌زیست قابل تجزیه نیستند و فقط می‌توانند در اجزای مختلف یک اکوسیستم طبیعی انتقال و تجمع یابند و بدین وسیله وارد زنجیره غذایی شوند و سلامت عمومی را به خطر اندازند (Nemati et al., 2011). عناصر بالقوه سمی از طریق منابع مختلف (طبیعی و انسان‌زاد) به رودخانه‌ها راه یافته و در آب و رسوبات بستر رودخانه تجمع می‌یابند. مهم‌ترین منابع طبیعی ورود عناصر بالقوه سمی شامل هوازدگی، فرسایش سنگ و مهم‌ترین منابع انسانی آن‌ها شامل تخلیه فاضلاب‌های شهری، صنعتی و کشاورزی می‌باشد (Krishna and Govil, 2005; Li et al. 2007; Wang and Qin, 2005). رسوبات به عنوان مخزن آلاینده‌ها عمل کرده و آلاینده‌های ناشی از این منابع را دریافت و جذب می‌کنند (Yuan et al., 2004)، و از این رو یک شاخص مهم برای تعیین آلودگی رودخانه‌ها محسوب می‌شوند (Larsen and Jensen, 1989; Bermejo et al., 2003). از سوی دیگر، رسوبات می‌توانند یک منبع بالقوه آلاینده در هنگام تغییر شرایط محیطی باشند (Demirak et al., 2006; Farkas et al., 2007). رسوبات رودخانه‌ها معمولاً از ذرات ریز کانیایی با ظرفیت تبادل کاتیونی^۲ (CEC) بالا مانند کانی‌های رسی، اکسیدهای آهن و مواد آلی تشکیل شده‌اند. تمرکز عناصر بالقوه سمی در رسوبات به ویژگی‌های فیزیکی شیمیایی رسوبات (مانند ظرفیت تبادل کاتیونی، ترکیب کانی‌شناسی، مقدار ماده‌ی آلی) و خصوصیات آب (pH، هدایت الکتریکی، پتانسیل ردکس) وابسته است. عناصر بالقوه سمی پس از ورود به محیط آبی از طریق فرآیندهای فیزیکی، شیمیایی و یا بیولوژیکی در رسوبات نهشته می‌شوند

¹ Potential toxic elements

² Cation exchange capacity

(Unlu et al., 2008). اندازه‌گیری غلظت کل^۳ عناصر بالقوه سمّی در رسوبات تنها می‌تواند برای ارزیابی شدت آلودگی محیط مناسب باشد، اما نمی‌تواند اطلاعاتی در مورد زیست‌دسترس‌پذیری، تحرک و سمّیت عناصر در اختیار قرار دهد. برای یک ارزیابی دقیق علاوه بر اندازه‌گیری غلظت کل عناصر بالقوه سمّی، محتوای زیست‌دسترس‌پذیر یا گونه‌سازی عناصر باید مورد بررسی قرار گیرد تا بتوان اثر آلاینده‌ها بر بخش‌های مختلف محیط و احتمال انتقال یا تحرک آن‌ها را در محیط پیش‌بینی نمود (Tokalioglu et al., 2000). به منظور ارزیابی تحرک و زیست‌دسترس‌پذیری عناصر بالقوه سمّی، مطالعه گونه‌سازی^۴ عناصر الزامی است که با استفاده از روش‌های استخراج ترتیبی^۵ قابل بررسی است. روش‌های استخراج ترتیبی به طور کلی بر این اصل استوار هستند که زیست‌دسترس‌پذیری عناصر بالقوه سمّی، به نحوه‌ی حضور آن‌ها در فاز جامد بستگی دارد (Li et al., 2009). تسیر و همکاران (Tessier et al., 1979) برای اولین بار روشی را برای بررسی گونه‌سازی عناصر در نمونه‌های جامد ارائه داده‌اند. با وجود این که طی سال‌های اخیر تغییرات و تصحیحاتی بر این روش اعمال شده است، اما هنوز این روش گسترده‌ترین و مورد قبول‌ترین تکنیک برای تعیین گونه‌های عناصر در نمونه‌های خاک و رسوبات است. این روش شامل ۵ مرحله بوده و با استفاده از عوامل مختلف شیمیایی، ۵ گروه از شکل‌های اصلی عناصر شامل جزء تبادل‌پذیر، جزء متصل به کربنات، جزء متصل به اکسیدهای آهن و منگنز، جزء متصل به ماده‌ی آلی و جزء باقی‌مانده را استخراج می‌نماید. در تفسیر نتایج آنالیزهای استخراج ترتیبی، باید همواره محدودیت‌های این تکنیک را نیز در نظر داشت. مهم‌ترین محدودیت‌های تکنیک استخراج ترتیبی عبارتند از: ۱- گزینشی بودن واکنشگرها ۲- شرایط متغیر آزمایشگاهی ۳- مشکل بودن جدا کردن ترکیباتی که باید مطالعه شوند ۴- غلظت پایین عناصر در یک فاز خاص ۵- توزیع مجدد و جذب سطحی مجدد عناصر رها شده در مراحل مختلف استخراج

³ Total Concentration

⁴ Speciation

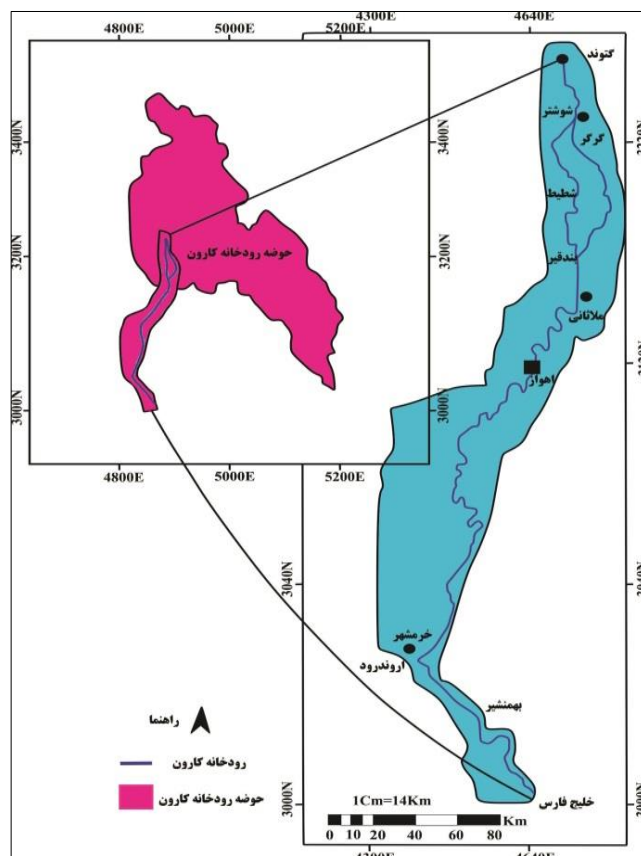
⁵ Sequential Extraction

۶- فقدان مواد مرجع تأیید شده ۷- ارزیابی دقت این روش‌ها ۸- مشکل بودن شرایط نگهداری و آماده‌سازی نمونه‌ها به ویژه رسوبات و خاک‌های غنی از مواد آلی (فرقانی و مَر ۱۳۹۱).

حوضه رودخانه کارون، با مساحت حدود ۶۷۰۰۰ کیلومتر مربع در جنوب ایران واقع شده است. رودخانه کارون با طول حدود ۹۵۰ کیلومتر از زرد کوه بختیاری سرچشمه گرفته و در نهایت به خلیج فارس منتهی می‌شود. حدود ۴۰ کیلومتر از این رودخانه در محدوده‌ی شهر اهواز جریان دارد. در سال‌های اخیر رودخانه کارون به محل تخلیه انواع فاضلاب‌های شهری، صنعتی و کشاورزی تبدیل شده است (Karamouz et al., 2004). تخلیه فاضلاب‌های شهری نیز به ویژه در محدوده شهر اهواز، به امری عادی تبدیل شده است. با توجه به این که تخلیه فاضلاب از مهم‌ترین منابع ورود عناصر بالقوه سمّی به محیط‌های آبی است، احتمال آلودگی رسوبات رودخانه کارون به این آلاینده‌ها وجود دارد. هدف اصلی این پژوهش، ارزیابی غلظت عناصر بالقوه سمّی در رسوبات سطحی رودخانه کارون در محدوده شهر اهواز و بررسی گونه‌سازی این عناصر می‌باشد.

۱-۲- موقعیت رودخانه کارون در استان خوزستان

کارون پر آب‌ترین رودخانه ایران است که حوضه آبریز آن در استان‌های خوزستان، لرستان، چهارمحال و بختیاری و کهگیلویه و بویر احمد واقع شده است. رودخانه کارون پس از عبور از مناطق کوهستانی و پر پیچ و خم در منطقه‌ای به نام گتوند وارد دشت خوزستان می‌شود و سپس به سمت جنوب جریان می‌یابد (شکل ۱-۱). این رودخانه پس از رسیدن به شوشتر به دو شاخه گرگر و شطیپ تقسیم می‌شود. این دو شاخه در منطقه‌ای به نام بندقیر در جنوب شوشتر به هم متصل می‌شوند. رودخانه کارون پس از عبور شهر اهواز، در نزدیکی خرّمشهر به بهمنشیر و اروند رود متصل می‌شود (سیفی و نجمی، ۱۳۹۲).



شکل (۱-۱) موقعیت رودخانه کارون در استان خوزستان (سیف و نجمی، ۱۳۹۲)

۳-۱- منابع آلاینده رودخانه کارون

در طی سالهای اخیر، رودخانه کارون تحت تأثیر فعالیت‌های کشاورزی، صنعتی و همچنین شهرنشینی قرار گرفته است. مهم‌ترین منابع آلاینده اطراف رودخانه شامل مزارع نیشکر، حوضچه‌های پرورش ماهی و کارخانه‌های پتروشیمی است (Naddafi et al., 2007, Diagomanolin et al., 2004). بازگشت پساب‌های کشاورزی و تخلیه فاضلاب بسیاری از صنایع به رودخانه کارون، این رودخانه را در معرض آلودگی قرار داده است. در مجموع سالانه ۳۱۵ میلیون متر مکعب فاضلاب صنعتی به کارون تخلیه می‌شود (Afkhami et al., 2007).

۴-۱- آب و هوای منطقه مورد مطالعه

شهر اهواز در ارتفاع ۲۲/۵ متری سطح دریا واقع شده است. بر اساس اطلاعات ایستگاه هواشناسی اهواز، دو ماه تیر و مرداد با متوسط دمای ۳۸/۶ درجه سانتیگراد گرمترین ماه‌های سال و ماه‌های دی

و بهمن با متوسط حداقل ۱۲/۴ درجه سانتیگراد، سردترین ماه‌های سال به شمار می‌روند. در طول ۵۰ سال گذشته، میانگین حداقل و حداکثر دمای شهر اهواز به ترتیب ۷- و ۵۴ درجه سانتیگراد و میانگین دمای شهر در همین دوره ۲۵/۳ درجه سانتیگراد بوده است. میزان بارندگی سالانه به طور متوسط ۲۱۳ میلی‌متر است. بیشترین میزان بارندگی در ماه دی و کمترین میزان آن در تیر ماه روی می‌دهد. همچنین در بخش‌های جنوبی و مرکزی دشت خوزستان وزش بادهای شمال غربی در درجه اول و بادهای غربی و جنوبی در درجه دوم اهمیت قرار دارند (کوچک و بهنیا ۱۳۹۰). بر اساس رابطه (۱-۱) و با توجه به جدول (۱-۱)، شهر اهواز دارای اقلیم خشک است.

(۱-۱)

رابطه

$$I = P / (T + 10)$$

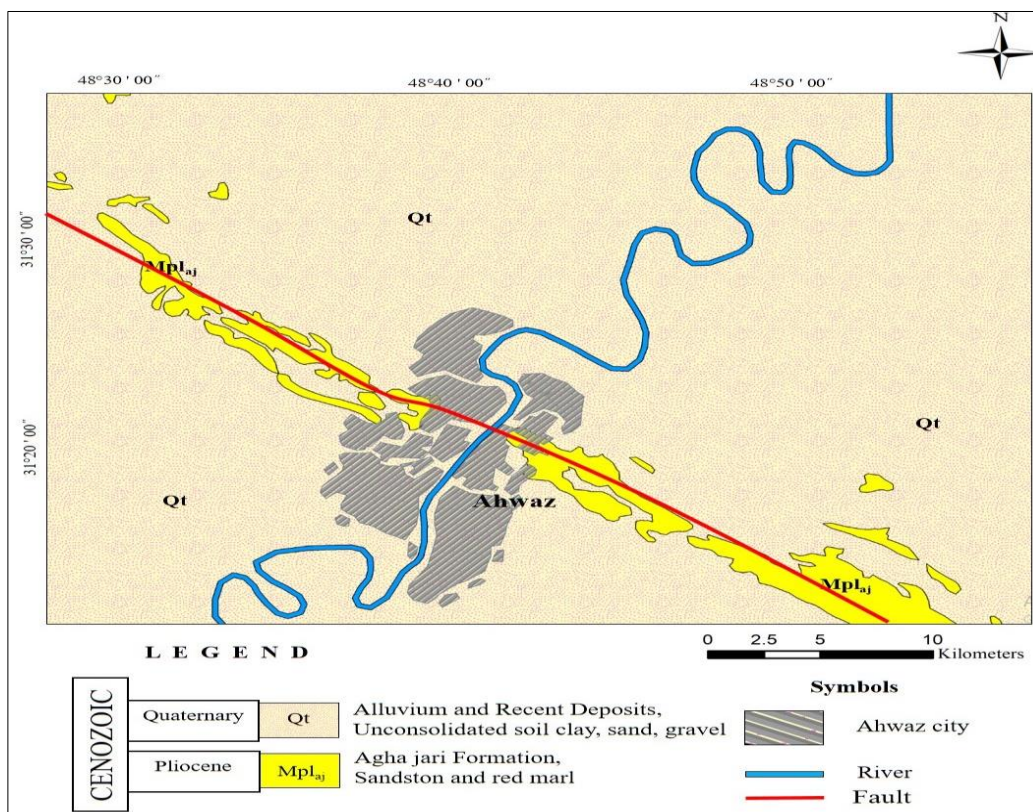
در این رابطه، I ضریب خشکی دمارتن، p مقدار بارندگی سالانه (بر حسب میلی‌متر)، و T دمای سالانه بر حسب درجه سانتی‌گراد است.

جدول (۱-۱) رده‌بندی دمارتن

مقدار عددی I	اقلیم
$I < 10$	خشک
$10 < I < 19/9$	نیمه خشک
$20 < I < 23/9$	مدیترانه‌ای
$24 < I < 27/9$	نیمه مرطوب
$28 < I < 34/9$	مرطوب
$I > 35$	بسیار مرطوب

۱-۵- زمین‌شناسی منطقه مورد مطالعه

براساس نقشه زمین‌شناسی ۱:۱۰۰۰۰۰ منطقه (شکل ۱-۲)، دشت خوزستان که بخشی از پلاتفرم عربی محسوب می‌شود، کاملاً به وسیله رسوبات آبرفتی و بادرفتی جدید (کواترنری) پوشیده شده و سازندهای قدیمی در زیر این پوشش پنهان باقی مانده است. رسوبات بادرفتی ناشی از بادهایی است که از سوی غرب (عراق و شبه جزیره عربستان) می‌وزد، در حالی که رسوبات آبرفتی توسط سیلاب‌های عظیم دوره کواترنری، حمل و ته‌نشین شده است. در محدوده اهواز بستر سنگی شهر تناوبی از لایه‌های ماسه سنگ، سیلتستون و گل‌سنگ است. در بخش‌های شمال غربی و شمال شرقی دشت، ضخامت آبرفت یافته و سازند آغاچاری به سن پلیوسن رخنمون پیدا می‌کند. سازند آغاچاری واقع در بخش‌های شمال شهر بر روی رسوبات جوان عهد حاضر واقع در بخش‌های جنوب، رانده شده است. مسیر فعلی رودخانه کارون و همچنین شرایط انباشت رسوبات جوان تحت تأثیر فعالیت گسل اهواز قرار داشته است. گسل اهواز از میانه شهر عبور کرده و آن را از دید ژرفای سنگ بستر به دو بخش شمال-شمال شرقی (فرادیواره) و جنوب-جنوب غربی (فرودیواره) تقسیم کرده است. این گسل از نوع معکوس و در برخی مناطق از نوع راندگی است و با درازای حدود ۱۰۰ کیلومتر، با روند شمال‌غرب-جنوب‌شرق و شیبی به سوی شمال‌شرق از مرکز شهر می‌گذرد (اسماعیلی و همکاران، ۱۳۸۹).



شکل (۲-۱) نقشه زمین‌شناسی منطقه مورد مطالعه (بر گرفته از نقشه زمین‌شناسی ۱:۱۰۰۰۰۰ شرکت ملی نفت ایران، NIOC)

۱-۶- اهداف پژوهش

اهداف اصلی این پژوهش عبارتند از:

- ۱- بررسی ویژگی‌های فیزیکی - شیمیایی رسوبات رودخانه کارون در محدوده‌ی شهر اهواز
- ۲- تعیین غلظت کل عناصر بالقوه سمّی در رسوبات رودخانه کارون در محدوده‌ی شهر اهواز و ارزیابی شدت آلودگی رسوبات
- ۳- بررسی گونه‌سازی عناصر بالقوه سمّی با استفاده از روش استخراج ترتیبی به منظور تعیین میزان زیست‌دسترس‌پذیری و تحرک عناصر بالقوه سمّی در رسوبات رودخانه کارون در محدوده‌ی شهر

اهواز

فصل دوم

مروری بر مطالعات پیشین

۲-۱- مقدمه

رودخانه‌ها در تأمین نیاز آبی انسان نقش مهمی ایفا می‌کنند، و این امر لزوم حفاظت از آن‌ها در برابر آلودگی‌ها را بیش از پیش روشن می‌سازد. حضور عناصر بالقوه سمّی در محیط حتی به مقدار جزئی، برای موجودات آبی خطر آفرین است. عناصر بالقوه سمّی از منابع نقطه‌ای و غیر نقطه‌ای وارد رودخانه‌ها شده و در رسوبات انباشته می‌شوند. انباشت عناصر بالقوه سمّی می‌تواند سبب آلودگی منابع آب‌های سطحی شود. موضوع آلاینده‌های منابع آب سطحی در ایران به علت محدودیت منابع آب و قرار گرفتن ایران در رده‌ی مناطق خشک و نیمه خشک از اهمیت بسیار زیادی برخوردار است. از آن‌جا که رودخانه‌ها از جمله آسیب‌پذیرترین اکوسیستم‌های طبیعی هستند، و همچنین به دلیل تأثیر مستقیم و غیر مستقیم این منابع بر سلامت جوامع انسانی، بررسی کیفیت و آلودگی رودخانه‌ها از مباحث مورد توجه قرن حاضر بوده است.

۲-۲- منابع آلاینده رودخانه

فرایندهای طبیعی (شامل بارش، فرسایش، هوازگی سنگها) و همچنین فعالیت‌های انسانی (شامل فعالیت‌های شهری، صنعتی و کشاورزی) از مهم‌ترین عوامل مؤثر بر کاهش کیفیت آب‌های سطحی می‌باشند (Jiang et al., 2015). در ادامه، تأثیر هر یک از این عوامل به طور دقیق‌تر مورد بررسی قرار گرفته است.

۲-۲-۱- منابع طبیعی

منابع طبیعی مهم ورود عناصر بالقوه سمّی به محیط شامل هوازگی خاک‌ها، سنگ‌ها، کانی‌ها و کانسنگ‌ها، فعالیت‌های آتشفشانی، افشانه‌های دریایی و چشمه‌های آب گرم است (Yu et al., 2001). عناصری که در حین فرایند هوازگی و تشکیل خاک از سنگ‌های اولیه جدا می‌شوند، یا در خاک

باقی می‌مانند و یا به آب‌های سطحی و سفره‌های آب زیرزمینی وارد می‌شوند و در اثر تغییر شرایط فیزیکی، شیمیایی و زیست‌شناختی محیط، تحرک و زیست‌دسترس پذیری آن‌ها افزایش یافته و از طریق آب یا خاک به زنجیره غذایی راه می‌یابند.

۲-۲-۲- منابع انسانزاد

مهم‌ترین منابع انسانزاد آلودگی رودخانه، شامل فعالیت‌های مختلف انسان از قبیل شهرنشینی، معدنکاری و ذوب ماده معدنی، فعالیت‌های مختلف صنعتی، احتراق سوخت‌های فسیلی و فعالیت‌های کشاورزی می‌باشد (Krishna and Govil, 2005 ; Li et al., 2007; Wang and Qin, 2005). با توسعه شهرنشینی و افزایش فعالیت‌های صنعتی، آلودگی محیط‌زیست توسط عناصر بالقوه سمی به طور گسترده‌ای افزایش یافته است و اکوسیستم‌های خشکی و آبی مورد تهدید قرار گرفته‌اند (Kachenko and Singh, 2006). مطالعات متعدد نشان می‌دهد که فعالیت‌های صنعتی یکی از مهم‌ترین منابع انسانزاد ورود عناصر بالقوه سمی به محیط است. فعالیت‌های مختلف صنعتی عناصر بالقوه سمی را به طور مستقیم یا غیر مستقیم از طریق تخلیه باطله‌های جامد^۶ و فاضلاب‌ها وارد محیط می‌کنند (Li et al., 2009). بسیاری از منابع دیگر مانند پلاستیک‌ها، لاستیک‌ها، رنگ‌ها و مواد رنگی، سوزاندن ضایعات کارخانه‌های پالایشگاهی و کوره‌های ذوب نیز می‌توانند باعث آزاد شدن مقدار زیادی از عناصر بالقوه سمی به محیط‌زیست شوند. رودخانه‌ها نقش مهمی در جذب و یا حمل فاضلاب‌های شهری و صنعتی و رواناب زمین‌های کشاورزی دارند. تخلیه فاضلاب شهری و صنعتی به منزله منابع آلاینده ثابت هستند، در حالیکه، رواناب‌های سطحی ناشی از پدیده‌های فصلی تا حد زیادی توسط آب و هوا، حوضه را تحت تأثیر قرار می‌دهد (Loska and Wiechula, 2003). تخلیه پساب صنایع، در حال حاضر به یک مسئله جدی زیست‌محیطی در سطح جهانی تبدیل شده است (Nriagu and Pacyna, 1988). فاضلاب تصفیه نشده معمولاً بسیار غنی از مواد مغذی نیتروژن، فسفر، عناصر بالقوه سمی و آفت‌کش‌ها است. تخلیه لجن فاضلاب‌های تصفیه نشده به آب، به افزایش بار مواد

⁶ Solid wastes

غذایی و مغذی شدن، تشکیل جلبک و عدم تعادل در اکولوژی از جمله محیط‌زیست منجر می‌شود (Heisler et al., 2008).

۲-۳- آلودگی رسوبات رودخانه‌ای

رسوبگذاری زمانی اتفاق می‌افتد که مواد به طور طبیعی در فرایندهایی دچار هوازدگی شده و تحت فرسایش شکسته شوند سپس توسط عواملی مثل باد، آب، یخ، یا نیروهای گرانشی منتقل گردند. شن و ماسه موجود در سواحل رودخانه‌ها و دریاها نمونه‌هایی از حمل و نقل مواد توسط رودخانه‌ها است. رسوبات محل نهایی تجمع عناصر بالقوه سمی در محیط آبی هستند که مقادیر بالای حد مجاز آن‌ها آثار مخرب زیست‌محیطی بر جای می‌گذارد، رسوبات تحت شرایطی می‌توانند خود به عنوان منبع آلودگی در آب عمل کنند (Yu et al., 2011). بنابراین خصوصیات ژئوشیمیایی رسوبات می‌تواند در شناسایی و تفسیر منبع آلودگی کمک قابل توجهی نماید (Forstner and Salomons, 1980).

۲-۴- پارامترهای مؤثر در جذب آلاینده‌ها توسط رسوبات

۲-۴-۱- اندازه رسوبات

رسوبات از ذرات کانی‌ها و مواد آلی با درجه‌های تجزیه مختلف تشکیل شده‌اند. این رسوبات به عنوان شناساگرهای حساس تغییرات طبیعی و انسان‌زاد شناخته می‌شوند (Kucuksezgin et al., 2006). رسوبات دهانه رودخانه‌ها و رسوبات دریایی به صورت مخازن تجمع فلزات و هیدروکربن‌های نفتی گوناگون حمل شده از منابع مختلف به محیط‌های دریایی عمل می‌کنند (Celino et al., 2008; Kazemzadeh et al., 2013). میزان تمرکز عناصر بالقوه سمی در رسوبات بسیار بیشتر از آب است (Kazemzadeh et al., 2013). عناصر بالقوه سمی به دلایل پایداری بالا و تجزیه ناپذیر بودن آن‌ها تمایل دارند تا به وسیله مواد ریز معلق جذب و در رسوبات ته‌نشین شوند و می‌توانند در مقادیر بالایی نسبت به یک ستون آب تجمع پیدا کنند. بنابراین امروزه ارزیابی آلودگی عناصر بالقوه سمی رسوبات به طور خاصی مورد توجه قرار گرفته است، زیرا رسوبات می‌توانند منبعی از آلاینده‌های بالقوه باشند

(Silva et al., 2014). در میان ذرات رسوبی، ذرات دانه ریز قابلیت جذب بالاتری دارند و قادرند مقدار بیشتری از عناصر بالقوه سمّی را در خود جمع کنند (Foster and Hunt, 1975; Throne and Nickless, 1981; Sakai et al., 1986).

۲-۴-۲- بافت رسوبات

اندازه، شکل و طرز قرار گرفتن عناصر تشکیل دهنده رسوبات را بافت^۷ می‌نامند. در واقع مشخص کردن بافت رسوب، ظرفیت جذب عناصر بالقوه سمّی توسط ذرات تشکیل دهنده رسوب (رس، سیلت و ماسه) را تعیین می‌کند. اجزاء ریز دانه به خصوص سیلت و رس به دلیل نسبت بالای مساحت سطح / جرم ظرفیت بالایی در جذب عناصر بالقوه سمّی دارند (Liu et al., 2018).

۳-۴-۲- تغییرات فصلی

تغییرات فصلی نقش مهمی در تمرکز آلاینده‌های زیست‌محیطی در رسوبات رودخانه‌ها ایفا می‌کنند. به طور کلی میزان تمرکز این آلاینده‌ها در رسوبات در فصل تابستان کمتر از فصل زمستان است. از جمله دلایل این امر می‌توان به تکثیر و فعالیت بیشتر میکروارگانیسم‌ها و فیتوپلانکتون‌ها و دمای بالای آب در فصل تابستان اشاره کرد. این عوامل از مهم‌ترین شرایط زیست‌محیطی در افزایش سرعت تجزیه زیستی آلاینده‌های تجزیه‌پذیر در فصل تابستان هستند (Al-Imarah et al., 2010). در طول فصل گرم تجزیه زیستی آلاینده‌ها با سرعت بالاتری صورت می‌گیرد. در حالی که در طول ماه‌های سرد فرآیند تجزیه تأثیر کمتری دارد. بنابراین زیست تجزیه مهم‌ترین عامل در تجزیه آلاینده‌ها در فصل‌های گرم‌تر مثل بهار و تابستان است (Li et al., 2010; Maktoof et al., 2014). با افزایش دما میزان اکسیژن محلول در آب بیشتر شده و باعث افزایش فعالیت اکسیداسیون زیستی و فعالیت جوامع زیستی مانند باکتری‌ها و قارچ‌ها و در نتیجه افزایش تجزیه بیولوژیکی می‌شود (Al-Imarah et al., 2010).

⁷ Texture

۲-۵- اهمیت اندازه‌گیری غلظت عناصر بالقوه سمّی

آلودگی‌های ناشی از عناصر بالقوه سمّی، به دلیل دوام و عدم تجزیه آن‌ها در محیط‌زیست یکی از مشکلات جدی و فراگیر می‌باشد. میزان عناصر بالقوه سمّی در محیط طی دهه‌های اخیر به واسطه فعالیت‌های انسانی و صنعتی به طور چشمگیری افزایش یافته است (Singh et al., 2005). این عناصر، سمّی هستند، زیرا در غلظت‌های بالا می‌توانند در بعضی عملکردهای حیاتی بدن اختلال ایجاد کنند. برخی فلزات به طور طبیعی در بدن یافت می‌شوند و برای سلامت ضروری هستند. برای مثال، آهن از آنمی (نوعی کم‌خونی) جلوگیری می‌کند و روی در بیش از ۱۰۰ واکنش آنزیمی نقش کوفاکتور را بازی می‌کند. در حالت طبیعی این فلزات در غلظت‌های پایین وجود دارند و به عنوان فلزات کمیاب شناخته می‌شوند. ولی در مقادیر بالا ممکن است برای بدن سمّی باشند. عناصر بالقوه سمّی از طریق تنفس، همراه با غذا یا جذب از طریق پوست وارد بدن می‌شوند. برخی عناصر بالقوه سمّی جزء زیان‌آورترین آلاینده‌های محیط‌زیست محسوب می‌شوند. از این دسته می‌توان سرب، کادمیم و جیوه را نام برد (Know and Lee, 2001). عناصر بالقوه سمّی می‌توانند واکنش‌های حساسیتی را افزایش دهند، جهش‌های ژنتیکی ایجاد کنند، با عناصر کمیاب مفید برای بدن در واکنش‌های بیوشیمیایی رقابت کنند و نیز مانند آنتی‌بیوتیک‌ها عمل کنند و هر دو دسته باکتری‌های مفید و مضر را از بین ببرند. میزان تأثیر عناصر بالقوه سمّی بر روی افراد مختلف متفاوت است. رژیم غذایی، وضعیت متابولیسم، سلامتی کانال‌های دفع سموم، روش و میزان قرار گرفتن در معرض عناصر بالقوه سمّی بر واکنش افراد نسبت به این عناصر مؤثر است. با توجه به سمّیت شناخته شده این عناصر، کنترل مقادیر آن‌ها در آب، هوا، خاک و رسوب بسیار حائز اهمیت است. بنابراین، لازم است غلظت این عناصر به طور پیوسته در محیط اندازه‌گیری شود (Ebrahimipour and Mushrifah, 2008).

۲-۶- اثرات زیست محیطی عناصر بالقوه سمّی

مسئله آلودگی محیط‌زیست در سال‌های اخیر بحران بزرگی به وجود آورده است به نحوی که کلیه فعالیت‌های انسان، طبیعت را مورد تهدید قرار داده است. آلودگی‌های رودخانه‌ای بخش قابل توجهی از

بحران آلودگی محیط‌زیست را تشکیل می‌دهد. فعالیت‌های انسانی موجب افزایش غلظت عناصر بالقوه سمّی در رسوبات رودخانه‌ها می‌شود. به طوری که همواره در مناطق با سطوح بالای فعالیت‌های صنعتی و شهری غلظت‌های بسیار زیاد این آلاینده‌ها در رسوبات این مناطق مشاهده می‌شود. آلودگی رسوبات با عناصر بالقوه سمّی به بروز مشکلات محیطی جدی منجر می‌شود. عناصر بالقوه سمّی جزء آلاینده‌های مهم هستند که می‌توانند از طریق فاضلاب یا نهشته‌های جوی وارد رسوبات شوند، این نوع آلاینده‌ها ممکن است در رسوبات ته‌نشین شوند و در نتیجه، رسوبات به عنوان مخزن آلودگی عمل کنند یا مستقیماً وارد بدن موجودات آبی شوند. این موجودات می‌توانند فلزات را به واسطه‌ی آب، ذرات معلق، رسوبات و از طریق زنجیره‌ی غذایی تجمع دهند (Henry et al., 2004; Burger and Gochfeld, 2005). از آنجا که عناصر بالقوه سمّی آلاینده‌های پایداری هستند، می‌توانند به رده‌های بالاتر زنجیره غذایی انتقال یابند. از آنجا که رسوبات محل ته‌نشست و منشاء عناصر بالقوه سمّی می‌باشند، میزان بالای این عناصر در رسوبات اثرات منفی فراوانی بر حیات جانداران آبی دارد. اشکال کاتیونی این عناصر به دلیل توانایی آن‌ها در اتصال به زنجیره کربن برای موجودات زنده خطرناک هستند. این فلزات به محض ورود به بدن در بافت‌های غنی از چربی مانند کبد و عضلات موجودات تجمع پیدا می‌کنند و در نهایت (از طریق تغذیه) وارد بدن انسان می‌شوند و با فرآیند سوخت و ساز بدن تداخل پیدا کرده و اثرات مضر بر سلامتی انسان می‌گذارند. عناصر بالقوه سمّی به دلیل تمایل به تمرکز در بدن ارگانسیم‌های آبی، اثرات جدی بر روی سیستم عصبی و مغزی ارگانسیم‌ها می‌گذارد و باعث سمّیت آن‌ها می‌شود (Abdolahpur Monikh et al., 2012). هدف از ارزیابی ریسک زیست‌محیطی، بررسی اثرات زیست‌محیطی فعالیت‌های انسانی از طریق ارزیابی‌های معتبر علمی برای محافظت و مدیریت محیط‌زیست است (Preuss et al., 2009 Nendza, 2002 Morales- Caselles et al., 2007). اکثر عناصر از سنگ‌های آذرین منشاء می‌گیرند. این غلظت به عنوان غلظت زمینه و یا غلظت‌هایی که توسط منابع انسانی تأثیر پذیرفته استفاده شود. این اطلاعات می‌تواند برای تفکیک بین منبع انسانی و طبیعی عناصر در محیط‌زیست استفاده گردد (Skorbiłowicz, 2009). مطالعات

بسیاری در مورد اثرات عناصر ضروری و غیر ضروری شده است. این مطالعات نشان می‌دهد که غلظت مطلوب عناصر در محیط باعث عملکرد بهینه (تولیدمثل و رشد) موجودات زنده و انسان می‌شود و تغییرات غلظت، به کاهش در عملکرد مطلوب و مرگ احتمالی منجر می‌شود (Lehr et al., 2005). حداقل بیست عنصر در مقادیر کم به عنوان عناصر ضروری برای سلامت انسان و موجودات زنده دارای اهمیت می‌باشند، اما در مقادیر بالاتر از حد مجاز برای بدن سمّی می‌باشند. آهن، کروم، نیکل، منگنز، مس، روی، سرب، کادمیم، جیوه و آرسنیک به عنوان عناصر بالقوه سمّی شناخته شده و توسط سازمان حفاظت محیط‌زیست آمریکا، جزء بیست ماده خطرناک در فهرست آلاینده‌های پیشگام قرار داده شده‌اند (EPA, 2004). به خوبی مشخص شده که مسمومیت توسط قرار گرفتن در معرض عناصر بالقوه سمّی، کارکرد دستگاه عصبی مرکزی را تحت تأثیر قرار داده، و همچنین به ترکیب خون، ریه‌ها، کلیه‌ها، کبد و سایر اندام‌های حیاتی آسیب می‌رساند (Marg, 2011).

۲-۷- عناصر بالقوه سمّی و سازکارهای جذب آن

سازکارهای جذب عناصر بالقوه سمّی به سه صورت جذب فیزیکیوشیمیایی از آب، جذب زیستی توسط مواد آلی یا موجودات زنده و تجمع فیزیکی ذرات فلز غنی شده توسط رسوب می‌باشد. جذب فیزیکیوشیمیایی مستقیم از آب از راه‌های مختلف اتفاق می‌افتد. جذب فیزیکی معمولاً هنگامی رخ می‌دهد که ذرات عناصر بالقوه سمّی به طور مستقیم از آب جذب شوند. جذب بیولوژیکی و شیمیایی توسط عوامل بسیاری از جمله pH و اکسیداسیون کنترل می‌شود (Greany, 2005).

۲-۸- مطالعات پیشین

ون و لی (Kwon and Lee, 2001) خطر زیست‌محیطی عناصر سمّی را در رسوبات خلیج ماسان در کره جنوبی، که متأثر از تخلیه فاضلاب بودند را ارزیابی نموده و گونه‌سازی عناصر را مورد بررسی قرار دادند. نتایج بدست آمده نشان می‌دهد که مس در پیوند با فاز باقی‌مانده، و سرب و کروم متصل با فازهای غیر باقی‌مانده (به خصوص متصل به اکسید Fe-Mn) می‌باشد. نتایج بدست آمده در این

مطالعه نشان داده است که در رسوبات عمیق‌تر، عناصر عمدتاً در جزء باقی‌مانده حضور دارند و فازهای زیست دسترس‌پذیر با افزایش عمق، کاهش پیدا کردند که نشان دهنده‌ی جدی بودن اثر تخلیه فاضلاب در منطقه است.

فیتیانوس (Fytianos, 2004) در پژوهشی دیگر بر روی گونه‌سازی عناصر در نمونه‌های رسوب جمع‌آوری شده در دریاچه ولوی و کورونیا در یونان نشان دادند که حدود ۳۰٪ اکثر فلزات مورد بررسی در ارتباط با فاز باقی‌مانده بودند. فلزات در ارتباط با این فاز تحت شرایطی طبیعی، نمی‌توانند تحرک‌پذیر باشند. همچنین مشخص شد فلزات مربوط به سه فاز اولیه (تبادل‌پذیر، کربنات و اکسیدهای آهن و منگنز) به میزان قابل توجهی بالا است که نشان می‌دهد عناصر بالقوه سمی تحت تغییر شرایط محیطی مانند pH و شوری می‌توانند به آسانی در دسترس قرار بگیرند.

سینگ و همکاران (Singh et al., 2005) در مطالعات انجام شده روی توزیع و جزءبندی عناصر بالقوه سمی در رسوبات رودخانه گومیت شاخه گنگ در هند، مشخص کردند تغییرات قابل توجهی در غلظت عناصر بالقوه سمی در آب و رسوبات مشاهده می‌شود که ناشی از تفاوت در حجم زباله‌های صنعتی و فاضلاب‌های تخلیه شده به رودخانه در ایستگاه‌های نمونه‌برداری است در اکثر موارد متوسط غلظت‌های مشخص شده در رسوبات رودخانه پایین‌تر از ترکیب شیل میانگین بود. همچنین مشخص شد اکثر فلزات کمیاب در رسوبات در ارتباط با فاز کربنات و تبادل‌پذیر هستند. بررسی شاخص کد ارزیابی ریسک نشان می‌دهد که رسوبات در رده ریسک متوسط قرار دارند.

ابراهیم‌پور و مشریفی (Ebrahimpour and Mushrifah, 2008) غلظت عناصر بالقوه سمی در آب و رسوبات دریاچه آب شیرین در مالزی را مورد مطالعه قرار دارند. هدف از انجام این پژوهش تعیین غلظت عناصر بالقوه سمی (Pb و Cu, Cd) و تأثیر pH و ماده آلی بر روی غلظت عناصر بالقوه سمی مورد بررسی در فاز اکسایش‌پذیر رسوب می‌باشد. مطابق نتایج بدست آمده غلظت عناصر در فاز باقی‌مانده بیشتر از سایر فازها بود. همچنین از میان فازهای غیرباقی‌مانده غلظت عناصر در فاز

اکسایش‌پذیر بیشتر از سایر فازها بود. نتایج آنالیز pH و ماده آلی رسوبات نشان داد که همبستگی قوی بین این فاکتورها و غلظت مس و سرب در فاز اکسایش‌پذیر وجود دارد. به طوری که افزایش pH و ماده آلی در رسوبات باعث افزایش در غلظت مس و سرب در فاز اکسایش‌پذیر می‌شود.

بسطامی و همکاران (Bastami et al., 2014) توزیع و ارزیابی ریسک اکولوژیکی عناصر بالقوه سمی در رسوبات سطحی، در امتداد ساحل جنوب شرقی دریای خزر را مورد بررسی قرار دادند. این پژوهش با هدف ارزیابی غلظت عناصر بالقوه سمی (Zn و As, Cu, Ni, Pb)، توزیع مکانی این عناصر، شاخص غنی‌شدگی، شاخص بار آلودگی و ریسک اکولوژیکی بالقوه در دو فصل مختلف سال (زمستان و تابستان) در رسوبات سطحی در امتداد ساحل جنوب شرقی دریای خزر انجام گرفت. نتایج نشان داد که اختلاف معنی‌داری بین غلظت آرسنیک، نیکل و سرب در دو فصل مختلف وجود دارد. با توجه به ریسک اکولوژیکی بالقوه رسوبات ساحل جنوب شرقی خزر، ریسک پایینی دارند. مطابق شاخص بار آلودگی این رسوبات آلوده نمی‌باشند. همچنین ارزیابی ریسک نشان داد که غلظت آستانه در منطقه مورد مطالعه ممکن است از حد مجاز بیشتر شود.

نجم‌الدین و همکاران (Najamuddin et al., 2016) توزیع فصلی و جزءبندی ژئوشیمیایی عناصر بالقوه سمی در رسوبات سطحی رودخانه‌ای در اندونزی را مورد مطالعه قرار دادند. در این مطالعه غلظت‌های سرب و روی در رسوبات در ۱۷ ایستگاه در مناطق رودخانه‌ای، مصب‌ها و محیط‌های دریایی در طی فصل‌های خشک و تر تعیین شد. هم‌چنین جزءهای ژئوشیمیایی توسط روش استخراج ترتیبی در ۵ فرم ژئوشیمیایی تبادل‌پذیر، متصل به کربنات‌ها، اکسیدهای آهن و منگنز، مواد آلی و باقی‌مانده مشخص شد. نتایج نشان داد که غلظت‌ها تحت تأثیر فصل قرار گرفته‌اند و سرب و روی به طور عمده از منابع طبیعی منشاء گرفته‌اند.

لیانگ و همکاران (Liang et al., 2017) در پژوهشی که در مورد تأثیر عوامل محیطی و ارزیابی خطر غلظت کل عناصر بالقوه سمی و گونه‌سازی رسوبات رودخانه‌ای در شانگهای چین انجام دادند، به این

نتیجه رسیدند که غلظت آرسنیک و جیوه در تمام نمونه‌های رسوب نسبت به مقادیر زمینه طبیعی بسیار کم بود و خطر عمده ناشی از حضور سایر عناصر بالقوه سمّی در رسوبات می‌باشد (Cu, Zn, Cr, Ni, Pb, Cd). همچنین کاهش مقدار کربن آلی کل^۸ و اسید سولفید فرار^۹ و بالا بودن مقدار آهن و منگنز به افزایش ریسک اکولوژیکی عناصر بالقوه سمّی منجر شده است.

در پژوهش دیگری که توسط لیو و همکاران (Liu et al., 2018) به منظور بررسی جزءهای ژئوشیمیایی عناصر بالقوه سمّی از منابع انسانزاد و طبیعی در اندازه‌های مختلف ذرات رسوب در مناطقی از چین انجام شد، مشخص شد گونه‌سازی عناصر بالقوه سمّی تحت تأثیر مقدار ماده آلی، اکسیدهای آهن و منگنز و نوع کانی‌های رسی قرار دارد. نتایج نشان می‌دهد اندازه ذرات خاک بر جزءبندی عناصر بالقوه سمّی انسانزاد در فازهای مختلف ذرات رسوب تأثیر گذار است. همچنین ذرات ریز دانه حاوی عناصر بالقوه سمّی بیشتری هستند در نتیجه ریسک انتقال آن‌ها توسط کلویدها افزایش می‌یابد.

۹-۲- مطالعات انجام شده در منطقه

انصاری و همکاران (۱۳۸۵) به بررسی وضعیت آلودگی رسوبات رودخانه کارون به فلزات سنگین در حد فاصل بند قیر تا جنوب اهواز (منطقه ام الطمیر) پرداختند. در این مطالعه جهت بررسی تجمع عناصر سنگین در رسوبات رودخانه کارون و بررسی میزان و نحوه تغییرات آلاینده‌ها در طول مسیر رودخانه کارون از شمال به جنوب ۵ ایستگاه مورد بررسی قرار گرفت. نتایج کلی این بررسی نشان می‌دهد که از بالادست رودخانه حجم عمده‌ای از این عناصر به همراه حجم عمده‌ای از مواد معلق به پایین دست منتقل می‌شوند و غلظت عناصر آلاینده در بخش‌هایی از رودخانه که صنایع متمرکزند بیشتر از سایر بخش‌ها است.

^۸ Total organic carbon

^۹ Acid-volatile sulfide

شهنواز و همکاران (۱۳۸۸)، به منظور بررسی خصوصیات فیزیکی- شیمیایی رسوبات جزایر رودخانه کارون و ارزیابی غلظت عناصر سنگین در رسوبات برای استفاده مجدد آن‌ها در کشاورزی چهار ایستگاه را تعیین نموده و در هر ایستگاه، از چهار عمق مختلف نمونه‌برداری کردند. غلظت عناصر بالقوه سمّی (سرب، روی، مس، کبالت، کادمیم و نیکل)، مواد آلی، نیتروژن، فسفر، پتاسیم، هدایت الکتریکی و pH در نمونه‌ها اندازه‌گیری شد. نتایج نشان داد غلظت عناصر مورد بررسی در رسوبات سطحی بیشتر از رسوبات عمقی است. همچنین نتایج این پژوهشگران نشان داد که غلظت مس در حد خطرساز قرار دارد. درصد نیتروژن، فسفر و مواد آلی در رسوبات پایین بود، اما رسوبات از نظر پتاسیم، هدایت الکتریکی و pH در وضعیت مطلوبی قرار داشتند.

کلاچیان و همکاران (۱۳۹۰) پتانسیل رسوبات رودخانه کارون برای جذب آفت‌کش لیندین (در محدوده اهواز - خرمشهر) را مورد بررسی قرار دادند. نمونه‌برداری از آب و رسوبات رودخانه در دو فصل پر آبی و کم آبی از پل پنجم اهواز تا خرمشهر انجام شد. نتایج نشان داد مقدار شوری در آب و رسوبات رودخانه کارون، از اهواز به سمت خرمشهر روند افزایشی مشهودی را نشان می‌دهد. همچنین با توجه به شنی بودن رسوبات رودخانه و در نتیجه پایین بودن قابلیت رسوبات در جذب آلاینده‌ها در ایستگاه پل پنجم اهواز کمترین میزان جذب لیندین صورت وجود داشت. اما در ایستگاه خرمشهر و دارخوین شرایط متفاوت است. در این دو ایستگاه رسوبات به علت دارا بودن درصد رس و مواد آلی زیاد، قادر هستند تا حجم گسترده‌ای از آفت‌کش‌ها را از فاز آلی بر سطح خود جذب کنند و غلظت این سموم را در فاز آبی کاهش دهند.

بابایی و همکاران (۱۳۹۳) به مطالعه و پهنه‌بندی آلودگی رسوبات رودخانه کارون به ترکیبات آلکیل فنلی مختل‌کننده غدد درون ریز پرداختند. این مطالعه با هدف اندازه‌گیری نونیل‌فنل و نونیل‌فنل‌پلی‌اتوکسیلات‌ها در رسوبات رود کارون در دشت خوزستان انجام گردید. نمونه‌های رسوب طبق روش استاندارد استخراج فاز جامد، آماده‌سازی و غلظت ترکیبات مورد مطالعه با دستگاه

HPLC-FLD اندازه‌گیری شد. نتایج این مطالعه نشان داد که غلظت نونیل فنل در رسوبات رودخانه کارون بیش از مشتقات آلکیل فنل اتوکسیلات است. نتایج بیانگر تجمع آلاینده‌های مختل کننده سیستم غدد درون ریز در رسوبات رودخانه کارون بود.

فصل سوم

روش انجام تحقیق

۳-۱- روش انجام پژوهش

برای دستیابی به اهداف این پژوهش، انجام مراحل لازم و ضروری می‌باشد.

۱- مطالعات کتابخانه‌ای: این مرحله شامل گردآوری اطلاعات مربوط به ویژگی‌های آب و هوایی منطقه، زمین‌شناسی منطقه و کاربری اراضی در محدوده مورد مطالعه است.

۲- نمونه برداری با استفاده از دستگاه نمونه‌بردار ون ون گرب^{۱۰} از رسوبات رودخانه کارون

۳- آماده سازی نمونه‌ها شامل خشک کردن و خرد کردن نمونه‌ها

۳- بررسی ویژگی‌های فیزیکی-شیمیایی نمونه‌ها شامل مقدار ماده آلی^{۱۱}، کربن آلی^{۱۲}، ظرفیت تبادل

کاتیونی^{۱۳}، کربن آلی کل^{۱۴}، کربنات کلسیم و pH براساس روش‌های استاندارد

۴- هضم شیمیایی نمونه‌ها و اندازه‌گیری غلظت کل عناصر اصلی و جزئی

۵- انجام آنالیز استخراج ترتیبی و بررسی زیست‌دسترس‌پذیری و تحرک عناصر بالقوه سمی

۶- تجزیه و تحلیل داده‌ها با استفاده از محاسبه‌ی شاخص‌های زیست‌محیطی مختلف

۷- نگارش و تدوین پایان‌نامه

در ادامه به طور مفصل به شرح هر کدام از موارد فوق پرداخته می‌شود.

۳-۲- نمونه برداری از رسوبات

¹⁰ Van veen grab

¹¹ Organic Matter: OM

¹² Organic Carbon: OC

¹³ Cation Exchange Capacity: CEC

¹⁴ Total Organic Carbon: TOC

در این مطالعه پس از بررسی‌های میدانی و مشخص شدن مناطق تخلیه فاضلاب، ۱۴ ایستگاه انتخاب شد (جدول ۱-۳). نمونه‌های رسوب سطحی (۵-۰ cm) با استفاده از دستگاه ون ون گرب^{۱۵} برداشته شد، شکل (۱-۳) و نمونه‌ها تا زمان رسیدن به آزمایشگاه در کیسه‌های پلی اتیلن و دمای ۴ درجه سانتی‌گراد نگهداری شدند. موقعیت هر ایستگاه توسط دستگاه GPS ثبت شد. در شکل (۲-۳) محل و موقعیت ایستگاه‌های نمونه‌برداری نشان داده شده است.

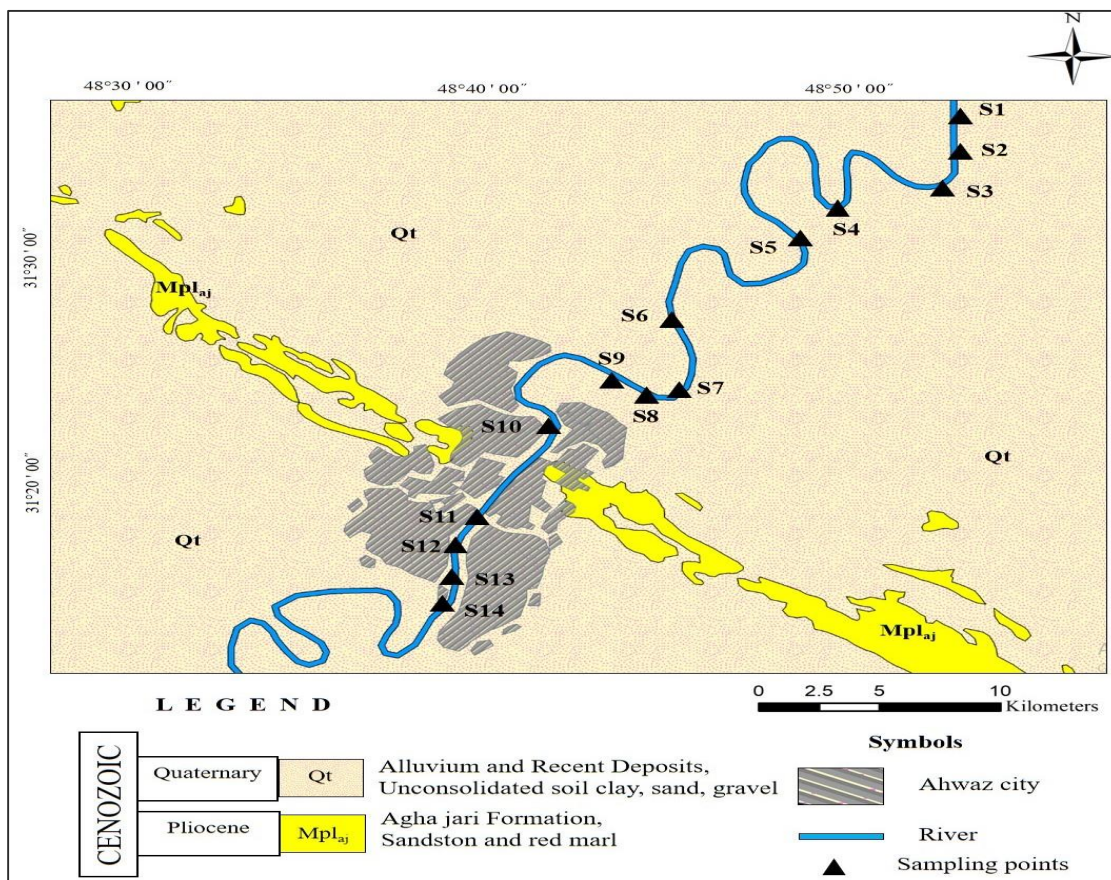
جدول (۱-۳) موقعیت جغرافیایی ایستگاه‌های نمونه‌برداری از رسوبات رودخانه کارون

شماره نمونه (UTM)	محل ایستگاه	طول جغرافیایی (UTM)	عرض جغرافیایی
۱	نمونه شاخص	۲۹۸۳۵۵	۳۴۹۰۹۸۷
۲	ورودی شماره یک فاضلاب نیروگاه رامین	۲۹۸۰۱۰	۳۴۸۷۲۲۵
۳	ورودی شماره دو فاضلاب نیروگاه رامین	۲۹۷۲۱۵	۳۴۸۴۴۲۷
۴	منطقه کشاورزی	۲۹۳۳۰۷	۳۴۸۳۵۳۳
۵	منطقه کشاورزی	۲۹۰۸۹۰	۳۴۸۲۰۳۵
۶	منطقه کشاورزی	۲۸۶۴۲۰	۳۴۷۷۰۱۷
۷	فاضلاب نیروگاه برق زرگان	۲۸۶۸۹۰	۳۴۷۳۰۴۱
۸	فاضلاب شهری منطقه زرگان	۲۸۵۶۴۶	۳۴۷۲۶۷۷
۹	فاضلاب شهری کوروش	۲۸۴۰۶۷	۳۴۷۳۶۹۳
۱۰	فاضلاب شهری زیر پل چهارشیر	۲۸۱۲۲۹	۳۴۷۰۷۱۱
۱۱	فاضلاب شهری پل پنجم	۲۷۸۱۲۴	۳۴۶۵۹۸۴
۱۲	فاضلاب شهری گاومیش آباد	۲۷۷۳۳۹	۳۴۶۴۲۵۳
۱۳	پساب خروجی تصفیه خانه برداشت آب شرکت فولاد	۲۷۷۳۰۰	۳۴۶۲۱۸۲
۱۴	منطقه ام الطمیر	۲۷۶۶۴۰	۳۴۶۰۵۸۴

¹⁵ Van Veen Grab



شکل (۱-۳) تصاویری از عملیات نمونه برداری توسط دستگاه ون ون گرب



شکل (۲-۳) موقعیت ایستگاه‌های نمونه‌برداری بر روی نقشه‌ی زمین‌شناسی

۳-۳- آماده سازی نمونه‌های رسوب

پس از انتقال نمونه‌ها به آزمایشگاه، نمونه‌های رسوب در معرض هوای آزاد قرار داده شدند تا کاملاً خشک شوند. سپس قطعات گیاهی و سنگی به دقت از نمونه‌ها جدا شد و پس از خرد کردن کلوخه‌ها با دست، نمونه‌ها به دو بخش تقسیم شدند. بخشی از نمونه، که برای آنالیز غلظت کل و گونه‌سازی عناصر مورد استفاده قرار گرفت، از الک ۲۳۰ مش عبور داده شد. این کسر از نظر شیمیایی، فعال‌ترین و متحرک‌ترین فاز است که به طور کلی از ذرات سیلت و رس تشکیل شده است و در حمل آلاینده‌ها اهمیت زیادی دارد (Gong et al., 2014)، زیرا عناصر بالقوه سمی معمولاً روی سطوح کانی‌های رسی، اکسیدهای آبدار و مواد آلی تجمع می‌یابند که همه آن‌ها به طور معمول در اندازه‌های کوچک یافت می‌شوند (Farkas et al., 2007). بخش دوم نمونه‌ها، برای اندازه‌گیری پارامترهای فیزیکی - شیمیایی مورد استفاده قرار گرفت.

۳-۴- اندازه‌گیری پارامترهای کیفی نمونه‌های رسوب

در این پژوهش برخی از مهم‌ترین پارامترهای کیفی رسوب شامل pH، ماده آلی، کربن آلی، کربن کل، ظرفیت تبادل کاتیونی، هدایت الکتریکی و میزان کربنات کلسیم نمونه‌های رسوب در آزمایشگاه اداره کل حفاظت محیط‌زیست استان خوزستان اندازه‌گیری شدند. در ادامه به نحوه‌ی اندازه‌گیری این پارامترها اشاره می‌شود.

۳-۴-۱- اندازه‌گیری pH نمونه‌های رسوب

pH نمونه‌های رسوب طبق روش استاندارد سازمان حفاظت محیط زیست آمریکا (USEPA 1998,) (METHOD 9045D) اندازه‌گیری شد. به این ترتیب که ابتدا ۲۰ گرم از هر نمونه رسوب که از الک ۱۰ مش عبور داده شد با ترازوی دقیق دیجیتال توزین شد و درون بشر ۱۰۰ میلی‌لیتری قرار داده

شد. سپس ۲۰ میلی‌لیتر آب مقطر (نسبت ۱ به ۱) به آن اضافه شد. مخلوط به مدت ۱۰ دقیقه بر روی شیکر قرار گرفت و پس از ته‌نشین شدن مواد معلق و شفاف شدن محلول، pH آن توسط pH متر مدل AZ-8601 در آزمایشگاه اداره محیط‌زیست استان خوزستان اندازه‌گیری شد.

۳-۴-۲- اندازه‌گیری ماده آلی نمونه‌های رسوب

برای اندازه‌گیری مقدار ماده آلی نمونه‌های رسوب از روش اکسیداسیون با $K_2Cr_2O_7 - H_2SO_4$ (Nelson and Sommers, 1982) استفاده شد. به طور خلاصه یک گرم نمونه خشک رسوب عبور کرده از الک ۱۰۰ مش، با ترازوی دیجیتالی توزین شد و به ارلن مایر ۲۵۰ میلی‌لیتر منتقل شد. سپس با استفاده از پیپت به نمونه ۱۰ میلی‌لیتر محلول پتاسیم دی کرومات یک نرمال اضافه شد. در مرحله بعد ۲۰ میلی‌لیتر اسید سولفوریک غلیظ به نمونه اضافه شد. ارلن را تکان داده تا محلول با هم مخلوط شود. پس از گذشت مدت زمان ۳۰ دقیقه و سرد شدن نمونه، حدود ۲۰۰ میلی‌لیتر آب مقطر اضافه شد. سپس به ترکیب ۱۰ میلی‌لیتر اسید ارتوفسفریک غلیظ اضافه گردید و اجازه داده شد تا محلول خنک شود. در مرحله آخر ۱۵ قطره معرف دی فنیل آمین به ترکیب اضافه شد. برای بدست آوردن ماده آلی نمونه، ترکیب حاصل با محلول فرّو آمونیم سولفات ۰/۵ مولار تیترا شد. همه مراحل انجام شده، برای نمونه تهی نیز تکرار شد. در نهایت توسط رابطه‌های زیر درصد کربن آلی، درصد کربن آلی کل و درصد ماده‌ی آلی محاسبه گردید:

$$\%OC = \frac{[V_{blank} - V_{sample}]}{W_t} \times 0.3 \times M \quad \text{رابطه (۱-۳)}$$

$$\%TOC = 1.334 \times \% \text{ Organic Carbon} \quad \text{رابطه (۲-۳)}$$

$$\% OM = 1.724 \times \% \text{ Total Organic Carbon} \quad \text{رابطه (۳-۳)}$$

در رابطه (۱-۳) M مولاریته محلول فرو آمونیم سولفات، V_{blank} حجم محلول فرو آمونیم سولفات مورد نیاز برای تیتراژ ماده تهی، V_{sample} حجم محلول فرو آمونیم سولفات مورد نیاز برای تیتراژ نمونه و W_t وزن نمونه خشک شده می‌باشد.

تفاوتی که بین ماده آلی، کربن آلی و کربن آلی کل وجود دارد، این است که کربن آلی بخشی از ماده آلی می‌باشد. ماده آلی شامل همه‌ی ترکیبات (کربن، اکسیژن و نیتروژن) می‌باشد. بنابراین می‌توان گفت ماده آلی از موارد دیگر از اهمیت بیشتری برخوردار است ولی برای دستیابی به اطلاعات دقیق‌تر در مورد تأثیر این عوامل در غلظت کل عناصر و گونه‌سازی آن‌ها در رسوبات رودخانه کارون، مقادیر آن‌ها بدست آورده شد.

۳-۴-۳ - اندازه‌گیری ظرفیت تبادل کاتیونی (CEC) نمونه‌های رسوب

ظرفیت تبادل کاتیونی (CEC) به عنوان تابعی از pH، اندازه ذرات و سایر یون‌های در حال تبادل تغییر می‌کند. CEC هنگامی ایجاد می‌شود که سطح یک کانی دارای بار خالص منفی است. کانی‌های رسی معمولاً دارای سطح بار منفی هستند، مگر در pH بسیار پایین (کمتر از ۲ تا ۳). CEC از طریق محاسبه جذب و رها سازی یون‌های آمونیم در یک محلول آمونیم استات یک مولار در $pH = 7$ اندازه‌گیری شد (USEPA 1998, method 9081A). در این روش ۵ گرم نمونه خشک شده در لوله سانتریفیوژ ریخته شد و ۳۳ میلی‌لیتر محلول استات سدیم یک نرمال با $pH = 8.2$ به آن اضافه گردید. نمونه ۵ دقیقه روی همزن قرار گرفت و سپس به مدت ۵ دقیقه با دور ۲۵۰۰ سانتریفیوژ شد، این مرحله سه بار تکرار شد و هر بار محلول دور ریخته شد. در مرحله بعد نمونه با ۳۳ میلی‌لیتر اتانول ۹۵ درصد شسته شد. سپس ۳۳ میلی‌لیتر استات آمونیم یک نرمال با $pH = 7$ به لوله اضافه شد و مجدداً ۵ دقیقه روی همزن قرار گرفت و ۵ دقیقه نیز سانتریفیوژ انجام شد. این عمل سه بار تکرار گردید و هر بار محلول در یک بالن ژوژه ریخته شد تا به حجم نهایی ۹۹ میلی‌لیتر برسد. این محلول با استات آمونیم به حجم ۱۰۰ میلی‌لیتر رسانده شد و سپس فیلتر گردید. پس از آن، غلظت سدیم نمونه‌ها

توسط دستگاه جذب اتمی آزمایشگاه اداره محیط‌زیست اهواز تعیین گردید. (میزان CEC نمونه‌های رسوب از طریق رابطه (۴-۳) بدست آمد:

$$\text{CEC} = \frac{\text{غلظت سدیم بر حسب } meq/L}{\text{وزن نمونه خشک بر حسب } g} \times \frac{1}{1000} \times \text{حجم محلول اندازه‌گیری شده} \times 10 \quad \text{رابطه (۴-۳)}$$

۳-۴-۴ - اندازه‌گیری درصد کربنات کلسیم در نمونه‌های رسوب

درصد کربنات کلسیم نمونه‌های رسوب توسط محلول‌های اسیدی به روش تیتراسیون برگشتی تعیین گردید (FAO, 1974). براساس این روش، یک گرم نمونه رسوب خشک شده که اندازه ذرات آن حدود ۱۵۵ میلی متر است در یک ارلن ۲۵۰ میلی لیتری ریخته شد و ۱۰ میلی لیتر هیدروکلریک اسید یک نرمال به آن اضافه شد. نمونه‌ها به مدت یک شب در محیط آزمایشگاهی باقی ماندند. سپس ۱۰۰ میلی لیتر آب مقطر و ۲ یا ۳ قطره معرف فنل فتالین به هر نمونه اضافه شد و با محلول هیدروکسید سدیم یک نرمال تیتراژ تا رنگ صورتی پدیدار گردد. با ثبت حجم هیدروکسید سدیم مصرفی، درصد کربنات با استفاده از رابطه زیر بدست آمد:

$$\text{CaCO}_3\% = [(10 \times N_{\text{HCl}} - R \times N_{\text{NaOH}})] \times 0.05 \times \frac{100}{W_t} \quad \text{رابطه (۵-۳)}$$

در این رابطه N_{HCl} نرمالیت هیدروکلریک اسید، N_{NaOH} نرمالیت هیدروکسید سدیم، R حجم هیدروکسید سدیم مصرف شده (بر حسب میلی لیتر) و W_t وزن رسوب خشک شده (بر حسب گرم) می‌باشد.

۳-۴-۵ - اندازه‌گیری هدایت الکتریکی (EC) گل اشباع

پس از تهیه گل اشباع از نمونه‌های رسوب، نمونه از فیلتر ۰/۴۵ میکرون عبور داده شد و مدت ۲۴ ساعت کنار گذاشته شد تا کاملاً املاح با آب ترکیب شده و مواد معلق ته‌نشین شوند. سپس مقدار هدایت الکتریکی نمونه‌ها توسط دستگاه EC متر مدل HANNA – HI8633 اندازه‌گیری شد.

۳-۵- اندازه‌گیری غلظت کل^{۱۶} عناصر بالقوه سمی در نمونه‌های رسوب

غلظت کل عناصر در نمونه‌های رسوب پس از هضم با اسیدهای قوی ($\text{HF}+\text{HCl}+\text{HClO}_4+\text{HNO}_3$) توسط دستگاه ICP- OES مدل Varian – 735 آزمایشگاه شرکت زرآزما اندازه‌گیری گردید. در این روش ابتدا یک گرم نمونه‌ی عبور کرده از الک ۲۳۰ مش، توسط ترازوی دیجیتال با دقت چهار رقم اعشار در لوله‌های تفلونی توزین شد. از مخلوط $\text{HF}+\text{HCl}+\text{HClO}_4+\text{HNO}_3$ در دمای ۲۲۰ درجه سانتیگراد به مدت چهار ساعت برای هضم نمونه‌ها استفاده می‌گردد تا نمونه‌ها به طور کامل هضم شوند. محلول حاصل از هضم، با کاغذ فیلتر ۰/۴۵ میکرون فیلتر می‌شود و توسط دستگاه ICP-OES مورد تجزیه شیمیایی قرار می‌گیرد. حد آشکار سازی دستگاه برای عناصر کروم، مس، نیکل، سرب و روی، ۱ پی‌پی‌ام و برای آرسنیک، کادمیم، منگنز و آهن به ترتیب ۰/۵، ۰/۱، ۵ و ۱۰۰ پی‌پی‌ام می‌باشد. برای ارزیابی صحت^{۱۷} داده‌ها، از مواد مرجع بین المللی و نمونه‌های تهی^{۱۸}، و برای ارزیابی دقت^{۱۹}، از چهار بار اندازه‌گیری و بدست آوردن انحراف استاندارد نسبی^{۲۰} (رابطه ۳-۶) استفاده می‌شود.

$$\text{RSD} = (S / X_m) * 100$$

رابطه (۳-۶)

در این رابطه، RSD انحراف استاندارد نسبی، S انحراف معیار و X_m میانگین داده‌ها است.

۳-۵-۱- آنالیز استخراج ترتیبی نمونه‌های رسوب

در مطالعات مربوط به ارزیابی آلودگی رسوبات علاوه بر تعیین غلظت کل فلزات از روش‌های استخراج ترتیبی استفاده می‌شود، زیرا تعیین عناصر کل ارزیابی دقیقی از اثرات احتمالی زیست‌محیطی، پتانسیل در دسترس بودن فلزات در شرایط مختلف محیطی، فرآیندهای کنترل کننده تحرک عناصر و خطر بالقوه ناشی از آنها را به دست نمی‌دهد (Fytianos and Lourantou, 2004, Yuan et al.,)

¹⁶ Total concentration

¹⁷ Accuracy

¹⁸ Blank

¹⁹ Precision

²⁰ Relative standard deviation

2004). بنابراین تعیین فازهای ژئوشیمیایی عناصر بالقوه سمّی در رسوبات برای ارزیابی پتانسیل سمّیت، رفتار آن‌ها در اکوسیستم و منشاء آن‌ها (انسانزاد یا طبیعی) مهم است (Najamuddin et al., 2016). در روش استخراج ترتیبی، متحرک‌ترین فلزات در مرحله اول استخراج می‌شوند و در مراحل بعدی به ترتیب عناصر با تحرک کمتر استخراج می‌شوند. در این پژوهش برای بررسی و گونه‌سازی عناصر موجود در ۵ نمونه انتخابی (نمونه‌های شماره ۳، ۵، ۸، ۱۱ و ۱۳) از روش استخراج ترتیبی تسیر و همکاران (Tessier et al., 1997) استفاده شد. در شکل (۳-۳) مراحل انجام آزمایش تسیر و همکاران به شکل شماتیک نشان داده شده است. در این روش، ۵ جزء قابل مطالعه و بررسی است.

فاز ۱- جزء تبادل‌پذیر: در این مرحله به یک گرم نمونه رسوب ۸ میلی‌لیتر کلرید منیزیم ۱ مولار ($\text{pH}=7$) تنظیم شده توسط سدیم هیدروکسید) اضافه شده و به مدت ۱ ساعت نمونه بر روی شیکر قرار گرفت. سپس توسط دستگاه سانتریفیوژ (با دور ۲۵۰۰ به مدت ۲۰ دقیقه) فاز جامد از مایع جدا شده و فاز محلول از کاغذ فیلتر ۰/۴۵ میکرومتر عبور داده شد. سپس برای شستشوی نمونه ۸ میلی‌لیتر آب مقطر به نمونه اضافه و به مدت ۱۰ تا ۱۵ دقیقه سانتریفیوژ شد و آب دور ریخته شد.

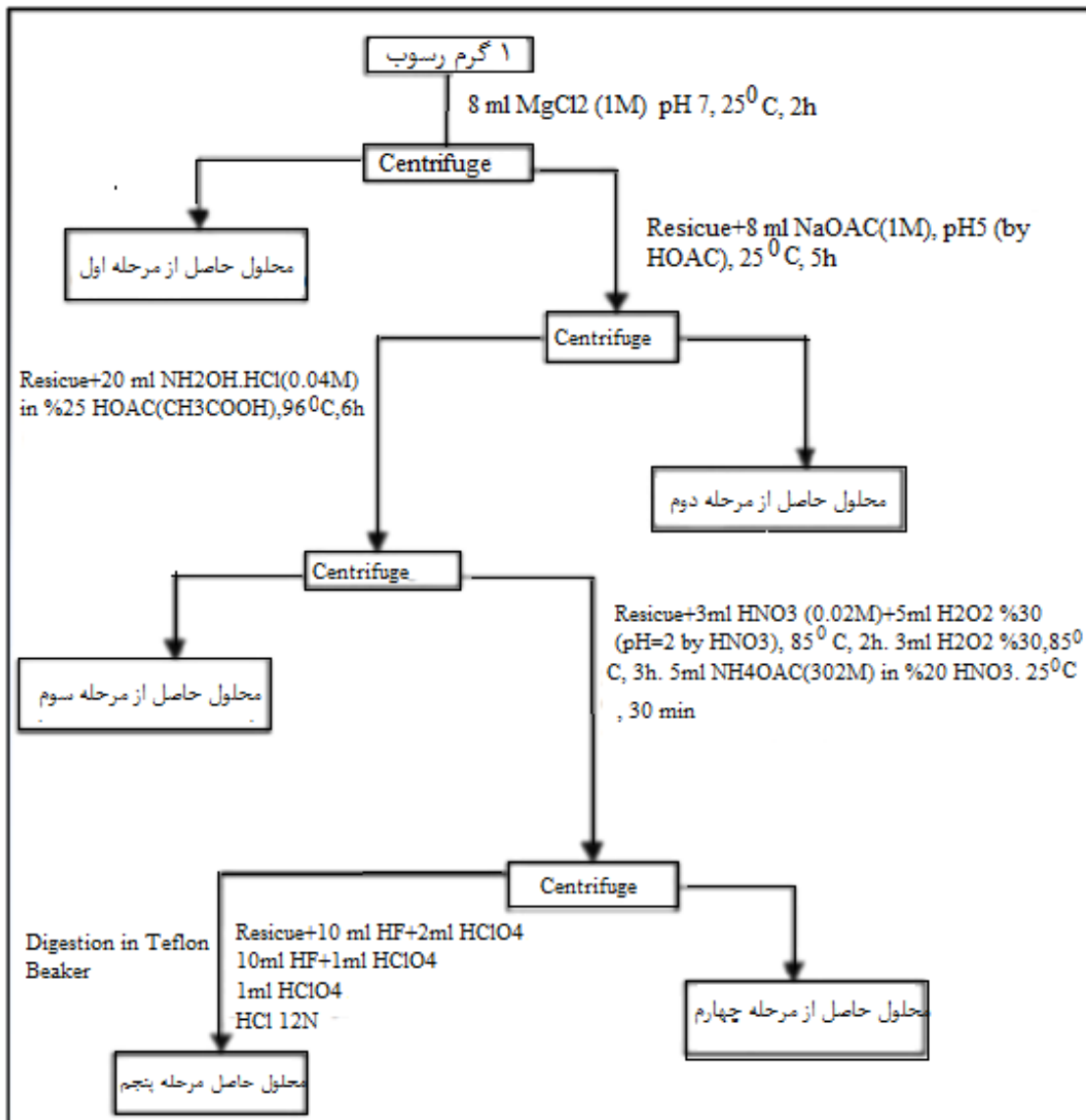
فاز ۲- جزء متصل به کربنات: در این مرحله به نمونه‌ی رسوب باقی مانده از مرحله اول ۸ میلی‌لیتر سدیم استات ($\text{pH}=5$) تنظیم شده به وسیله اسید استیک) افزوده شد و نمونه به مدت ۵ ساعت بر روی دستگاه شیکر قرار داده شد. سپس نمونه در دستگاه سانتریفیوژ قرار گرفت و فاز محلول از کاغذ فیلتر ۰/۴۵ میکرون عبور داده شد. پس از آن برای شستشوی نمونه ۸ میلی‌لیتر آب مقطر به نمونه اضافه و سانتریفیوژ شد و آب دور ریخته شد.

فاز ۳- جزء متصل به اکسیدهای آهن و منگنز: در مرحله سوم به نمونه‌های باقی‌مانده از مرحله ۲، ۲۰ میلی‌لیتر محلول استات آمونیم ۰/۰۴ مولار اضافه شد و نمونه‌ها به مدت ۶ ساعت در دمای ۹۶ درجه سانتیگراد حرارت داده شدند و گاهی نمونه‌ها توسط همزن، مخلوط شدند. سپس نمونه‌ها سانتریفیوژ

شده و محلول به دست آمده از کاغذ فیلتر ۰/۴۵ میکرون عبور داده شد. به منظور شستشوی نمونه ۸ میلی لیتر آب مقطر به نمونه اضافه و سانتریفیوژ شد و آب دور ریخته شد.

فاز ۴- جزء متصل به ماده آلی: در این مرحله به نمونه‌های باقی مانده از مرحله قبل ابتدا ۳ میلی لیتر اسید نیتریک (HNO_3) ۰/۰۲ مولار و ۵ میلی لیتر پراکسید هیدروژن (H_2O_2) ۳۰٪ (pH=۲) تنظیم شده بوسیله (HNO_3) اضافه شد و نمونه‌ها به مدت ۲ ساعت در دمای ۸۵ درجه سانتی‌گراد در آون قرار داده شدند. پس از این مدت دوباره به نمونه‌ها ۳ میلی لیتر پراکسید هیدروژن ۳۰٪ (pH=۲) تنظیم شده توسط (HNO_3) اضافه شد و نمونه‌ها به مدت ۳ ساعت در دمای ۸۵ درجه سانتی‌گراد در آون قرار داده شدند. بعد از سرد شدن، به هر نمونه ۵ میلی لیتر آمونیم استات ۳/۲ مولار که با HNO_3 ۲۰٪ به حجم رسانده شد، اضافه گردید و به مدت ۳۰ دقیقه در آون در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد قرار داده شد. در نهایت نمونه‌ها به مدت ۲۰ دقیقه در دستگاه سانتریفیوژ با دور ۲۵۰۰ قرار داده شدند و فاز محلول از کاغذ فیلتر ۰/۴۵ میکرون جدا شد. برای شستشوی نمونه، ۸ میلی لیتر آب مقطر اضافه و سانتریفیوژ شد و آب دور ریخته شد.

فاز ۵- جزء باقی مانده: در این مرحله، رسوبات باقی مانده از مرحله قبل توسط مخلوطی از $\text{HF}+\text{HCl}+\text{HClO}_4+\text{HNO}_3$ مشابه روش هضم کل، هضم شدند.



شکل (۳-۳) مراحل، مواد شیمیایی مورد استفاده و شرایط استخراج ترتیبی به روش تسیر و همکاران (Tessier et

al., 1979)

در نهایت غلظت عناصر در محلول‌های حاصل از هضم در هر مرحله، توسط دستگاه ICP-MS اندازه‌گیری شد.

۳-۶- محاسبه شاخص‌های ژئوشیمیایی با استفاده از داده‌های غلظت کل

۳-۶-۱- ضریب غنی‌شدگی

در مطالعات ژئوشیمی زیست‌محیطی ضریب غنی‌شدگی، یکی از شاخص‌های مهم ارزیابی میزان تمرکز عناصر بالقوه سمی است که برای تشخیص منشاء عناصر و ارزیابی درجه آلودگی رسوب، مورد استفاده قرار می‌گیرد. این ضریب از تقسیم غلظت عنصر مورد نظر در نمونه‌های رسوب مورد مطالعه، به غلظت همان عنصر در ماده مرجع بدست می‌آید. در محاسبه‌ی ضریب غنی‌شدگی باید غلظت هر عنصر را توسط یک عنصر مرجع بهنجار کرد. عنصر مرجع عنصری است که کمتر تحت تأثیر فعالیت‌های انسان‌زاد قرار گرفته، و تحرک و تغییرات غلظت آن در محیط کم می‌باشد. در تحقیقات زیست‌محیطی به طور معمول از عناصر اسکاندیم، تیتانیم، آهن، آلومینیم، ایتریم و منگنز به عنوان عنصر مرجع استفاده می‌شود (Zhang et al. 2007; Eby, 2004; Ortiz-Hernandez et al., 2003). ضریب غنی‌شدگی از رابطه زیر (۳-۷) محاسبه می‌شود:

$$EF = \frac{\frac{X_i}{R_i}}{\frac{X_r}{R_r}} \quad \text{رابطه (۳-۷)}$$

در این رابطه X_i و X_r به ترتیب غلظت عنصر مورد مطالعه در نمونه رسوب و در نمونه مرجع، R_i و R_r به ترتیب غلظت عنصر مرجع (در این مطالعه اسکاندیم به عنوان عنصر مرجع در نظر گرفته شد) در نمونه رسوب و نمونه مرجع است. از ترکیب رسوبات میانگین (Bowen, 1979) به عنوان نمونه مرجع استفاده گردید. در جدول (۳-۲) رده‌بندی ساترلند (Sutherland et al., 2000)، برای ارزیابی شدت آلودگی رسوبات بر مبنای مقدار عددی ضریب غنی‌شدگی ارائه شده است.

جدول (۲-۳) رده‌بندی ساترلند بر مبنای مقادیر ضریب غنی‌شدگی (Sutherland et al. 2000)

شدت غنی‌شدگی	EF
بدون غنی‌شدگی تا غنی‌شدگی اندک	< ۱
غنی‌شدگی متوسط	۲ - ۵
غنی‌شدگی قابل توجه	۵ - ۲۰
غنی‌شدگی بسیار بالا	۲۰ - ۴۰
غنی‌شدگی بی‌نهایت بالا	> ۴۰

۳-۶-۲- ضریب زمین‌انباشت

ضریب زمین‌انباشت اولین بار توسط مولر (Muller, 1969) برای تعیین و توصیف آلودگی رسوبات و ارزیابی خطر زیست‌محیطی عناصر بالقوه سمی ارائه گردید. این ضریب از رابطه (۳-۸) محاسبه می‌شود:

$$I_{geo} = \log_2 (C_n / 1.5 B_n) \quad \text{رابطه (۳-۸)}$$

که در آن C_n غلظت عنصر در نمونه‌های رسوب مورد مطالعه و B_n غلظت فلز در ماده زمینه (ترکیب شیل میانگین) است. ضریب $1/5$ ، ضریب تصحیح اثر احتمالی ماتریکس زمینه است (Muller 1979). مولر بر اساس این شاخص، شدت آلودگی رسوبات را به ۶ رده تقسیم کرده است (جدول ۳-۳).

جدول (۳-۳) رده‌های مختلف ضریب زمین‌انباشت در تعیین آلودگی رسوبات (Muller 1979)

شدت آلودگی	شاخص زمین‌انباشت (I_{geo})
غیر آلوده	۰
غیر آلوده تا کمی آلوده	۱
کمی آلوده	۲
کمی آلوده تا خیلی آلوده	۳

شدت آلودگی	شاخص زمین انباشت (I _{geo})
خیلی آلوده	۴
خیلی آلوده تا شدیداً آلوده	۵
شدیداً آلوده	۶

۳-۶-۳- شاخص ریسک اکولوژیکی بالقوه^{۲۱} عناصر بالقوه سمّی

از شاخص ریسک اکولوژیکی بالقوه (PERI) پیشنهاد شده توسط هاکانسون (Hakanson, 1980) برای ارزیابی شدت آلودگی نمونه‌های رسوب استفاده می‌شود. شاخص ریسک اکولوژیکی بالقوه به صورت زیر محاسبه می‌شود (Hakanson, 1980):

$$C_f^i = \frac{C_i}{C_n} \quad (۹-۳)$$

$$E_R^i = T_R^i \times C_f^i \quad (۱۰-۳)$$

$$PERI = \sum E_R^i = T_R^i C_f^i \quad (۱۱-۳)$$

که در آن C_f^i شاخص آلودگی عناصر بالقوه سمّی، C_i غلظت عنصر اندازه‌گیری شده در نمونه و C_n مقادیر زمینه مربوطه است. در این مطالعه از ترکیب پوسته میانگین به عنوان مقدار زمینه استفاده شد. E_R^i شاخص ریسک اکولوژیکی بالقوه تک عنصری و T_R^i فاکتور سمّیت هر عنصر می‌باشد، که مقادیر آن برای عناصر مورد مطالعه به صورت زیر می‌باشد (Feng et al., 2017; Xuming et al., 2017):

$$As=10, Cd=30, Cr=2, Cu=5, Ni=6, Pb=5, Zn=1$$

²¹Potential Ecological Risk Index

در جدول (۳-۴) رده‌بندی شاخص ریسک اکولوژیکی (PERI) و شاخص خطر برای هر عنصر (E_R^i) ارائه شده است.

جدول (۳-۴) رده‌بندی شاخص ریسک اکولوژیکی و درجه خطر برای هر عنصر (Hakanson, 1980)

درجه خطر اکولوژیکی بالقوه	شاخص خطر اکولوژیکی بالقوه PERI	درجه خطر برای هر عنصر	شاخص خطر E_R^i برای هر عنصر
کم	$PERI < 150$	کم	$E_R^i < 40$
متوسط	$150 \leq PERI < 300$	متوسط	$40 \leq E_R^i < 80$
بالا	$300 \leq PERI < 600$	بالا	$80 \leq E_R^i < 160$
بسیار بالا	$600 \leq PERI$	بسیار بالا شدیداً بالا	$160 \leq E_R^i < 320$ $320 \leq E_R^i$

۳-۶-۴- شاخص‌های کیفی رسوب (SQGs)

اگر چه بعضی از عناصر بالقوه سمی مانند آهن، منگنز، کبالت، مس و روی ریز مغذی‌های ضروری برای حیوانات و گیاهان هستند، اما مقادیر بالای آنها خطرناک است و اثرات نامطلوبی بر سلامت موجودات زنده خواهد گذاشت (Moore et al., 2009). در این مطالعه، به منظور ارزیابی خطر زیست‌محیطی بالقوه این فلزات، نتایج بدست آمده با دستورالعمل‌های کیفی رسوب (SQGs) تعریف شده توسط مک‌دونالد و همکاران (Macdonald et al., 2000) مقایسه شد. مقادیر SQGs شامل دو شاخص غلظت آستانه اثر^{۲۲} و غلظت احتمالی اثر^{۲۳} است و مبنای مطمئنی برای ارزیابی شرایط کیفیت رسوب در اکوسیستم‌های آبی ارائه می‌دهد. TEC، غلظت‌هایی را نشان می‌دهد که کمتر از آن احتمال مشاهده اثرات مضر برای آبزیان وجود ندارد، در حالی که PEC، غلظت‌هایی را نشان می‌دهد که بالاتر از آن احتمال مشاهده اثرات جانبی آلاینده‌ها بر روی آبزیان وجود دارد (Forghani et al., 2011, Xu et al., 2017).

²² Threshold Effect Concentration: TEC

²³ Probable Effects Concentration: PEC

۳-۷- شاخص‌های ژئوشیمیایی با استفاده از داده‌های آنالیز استخراج ترتیبی

۳-۷-۱- ضریب آلودگی انفرادی و ضریب آلودگی کلی

در ارزیابی آلودگی رسوبات با استفاده از نتایج آنالیز استخراج ترتیبی، می‌توان از ضریب آلودگی انفرادی^{۲۴} و ضریب آلودگی کلی^{۲۵} استفاده کرد.

ضریب آلودگی انفرادی از مجموع غلظت هر عنصر در هر نمونه در چهار فاز اول (فازهای غیرباقی‌مانده با زیست‌دسترس‌پذیری و تحرک بیشتر) تقسیم بر غلظت همان عنصر در جزء باقی‌مانده‌ی همان نمونه بدست می‌آید (Ikem et al., 2003):

$$\text{ICF} = \frac{F_1 + F_2 + F_3 + F_4}{F_5} \quad \text{رابطه (۳-۱۲)}$$

ضریب آلودگی کلی از مجموع ضریب آلودگی انفرادی عناصر مورد مطالعه در هر ایستگاه نمونه برداری به دست می‌آید.

$$\text{GCF} = \sum \text{ICFs for each sampling site} \quad \text{رابطه (۳-۱۳)}$$

۳-۷-۲- کد ارزیابی ریسک^{۲۶}

کد ارزیابی ریسک (RAC) یک روش متداول برای ارزیابی سمناکی عناصر بر اساس گونه‌سازی شیمیایی آنها است (Fuentes et al., 2004; Christophoridis et al., 2009; Pan et al., 2013). کد ارزیابی ریسک توسط محاسبه مجموع درصد جزء تبادل‌پذیر و کربنات در رسوبات تعیین می‌شود (Sundaray et al., 2011):

$$\text{RAC} = \sum F_1 + F_2 \quad \text{رابطه (۳-۱۴)}$$

²⁴ Individual Contamination Factor: ICF

²⁵ Global Contamination Factor: GCF

²⁶ Risk assessment code

در این رابطه F_1 فاز تبادل پذیر و F_2 فاز کربنات می باشد. این شاخص را می توان در پنج رده تعریف کرد: مقادیر کمتر از ۱ نشان دهنده فقدان ریسک، مقادیر بین ۱۰-۱ نشانگر ریسک پایین، مقادیر بین ۳۰-۱۱ نشانگر ریسک متوسط، مقادیر بین ۵۰-۳۱ نشان دهنده ریسک بالا، و مقادیر بالاتر از ۵۰ بیانگر ریسک بسیار بالا می باشد (Honglei et al., 2008; Sundry et al., 2011).

۳-۷-۳- ضریب تحرک^{۲۷}

از ضریب تحرک (MF) به منظور تعیین تحرک عناصر استفاده می شود. این ضریب با استفاده از رابطه زیر محاسبه شد (Kabala and Singh, 2001):

$$MF = \frac{F_1 + F_2}{\sum \text{Fractions}} \times 100 \quad \text{رابطه (۳-۱۵)}$$

در این رابطه، F_1 فاز تبادل پذیر و F_2 فاز متصل به کربنات می باشد.

²⁷ Mobility Factor

فصل چهارم

ارزیابی آلودگی و بررسی کونه سازی عناصر بالقوه سمی

در سوبات رودخانه کارون

۱-۴- بررسی پارامترهای فیزیکی-شیمیایی نمونه‌های رسوب

در جدول (۱-۴) ویژگی‌های فیزیکی- شیمیایی رسوبات رودخانه کارون ارائه شده است.

جدول (۱-۴) مقادیر پارامترهای فیزیکی-شیمیایی نمونه‌های رسوب رودخانه کارون

شماره نمونه	pH	OM(%)	OC(%)	TOC(%)	CEC(meq/100g)	CaCO ₃ (%)	EC(us/cm)
۱	۷/۳	۱/۴	۰/۶	۰/۸	۵/۴	۴۹	۲۵۰۰
۲	۸/۲	۱/۳	۰/۶	۰/۸	۸/۷	۳۸/۵	۵۸۰۰
۳	۸/۲	۱/۶	۰/۷	۰/۹	۹/۲	۴۳/۵	۷۵۰۰
۴	۷/۲	۰/۹	۰/۴	۰/۵	۸/۹	۳۲/۴	۴۲۰۰
۵	۷/۳	۱/۱	۰/۵	۰/۶	۸/۶	۴۱	۳۲۰۰
۶	۷/۴	۱/۱	۰/۱	۰/۶	۹/۵	۴۰/۵	۴۱۰۰
۷	۸/۱	۰/۴	۰/۱	۰/۲	۹/۱	۴۶/۵	۶۶۰۰
۸	۷	۴/۹	۰/۵	۲/۸	۱۰/۴	۲۲/۵	۱۰۰۰۰
۹	۸/۹	۱/۲	۰/۶	۰/۷	۱۱/۲	۲۷/۵	۴۹۰۰
۱۰	۷/۳	۱/۴	۰/۵	۰/۸	۷/۶	۴۹	۳۱۰۰
۱۱	۸/۳	۱/۲	۰/۶	۰/۷	۶	۴۶/۵	۵۶۰۰
۱۲	۷/۱	۱/۳	۰/۳	۰/۸	۸/۳	۴۲	۵۹۰۰
۱۳	۷/۴	۰/۷	۰/۳	۰/۴	۱۲/۶	۳۸	۵۳۰۰
۱۴	۷/۷	۰/۷	۰/۳	۰/۴	۶/۵	۴۸	۴۵۰۰
حداقل	۷	۰/۴	۰/۱	۰/۲	۵/۴	۲۲/۵	۲۵۰۰
حداکثر	۸/۹	۴/۹	۲/۱	۲/۸	۱۲/۶	۴۹	۱۰۰۰۰
میانگین	۷/۶	۱/۳	۰/۵	۰/۷	۸/۷	۴۰/۳	۵۲۲۸

۴-۱-۱- pH نمونه‌های رسوب

pH رسوبات نقش مهمی در تعیین سمیت و تحرک‌پذیری عناصر بالقوه سمی ایفا می‌کند (Liang et al., 2017). در pH اسیدی به علت مثبت بودن بار سطح رسوبات، جذب فلزات کاهش یافته و انحلال‌پذیری آن‌ها افزایش می‌یابد. در pH قلیایی به علت منفی بودن بار سطح، میزان جذب فلزات افزایش یافته و در نتیجه انحلال‌پذیری آن‌ها کاهش می‌یابد (Bohn et al., 2015). لازم به ذکر است که رفتار شبه فلزات در pH های اسیدی و قلیایی، کاملاً بر عکس رفتار فلزات است. همانطور که در جدول (۴-۱) مشاهده می‌شود، pH نمونه‌های رسوب بین ۷ تا ۸/۹ (میانگین ۷/۶) متغیر است. pH نمونه‌های مورد مطالعه در محدوده‌ی خنثی تا قلیایی قرار دارد، که احتمالاً به حضور ماسه سنگ‌های آهکی سازند آجاجاری مرتبط می‌باشد. pH قلیایی رسوبات می‌تواند باعث کاهش دسترس‌پذیری فلزات و افزایش زیست‌دسترس‌پذیری شبه فلزات (مانند آرسنیک) شود.

۴-۱-۲- میزان ماده آلی نمونه‌های رسوب

ماده آلی رسوب از عواملی است که باعث جذب عناصر بالقوه سمی و در نتیجه افزایش غلظت آن‌ها در رسوبات می‌شود. بنابراین، با فرض یکسان بودن سایر عوامل ژئوشیمیایی، انتظار می‌رود در نقاطی که مقدار ماده آلی رسوب زیاد است غلظت بیشتری از عناصر بالقوه سمی از طریق واکنش‌های جذب سطحی یا شیمیایی، جذب شوند (Narwal and Singh, 1998). میزان ماده آلی در نمونه‌های رسوب مورد مطالعه در محدوده ۰/۴ تا ۴/۹ درصد (مقدار متوسط ۱/۳ درصد) تغییر می‌کند (جدول ۴-۱). ماده آلی از طریق رواناب‌های کشاورزی، پسماندهای خانگی و پساب‌های صنعتی می‌تواند وارد محیط شود. با توجه به این موضوع بیشترین میزان ماده آلی در منطقه مورد بررسی مربوط به ایستگاه شماره ۸ می‌باشد، این امر می‌تواند به دلیل کاربری مسکونی-کشاورزی این منطقه و ورود رواناب‌های کشاورزی و پسماندهای خانگی به محیط باشد. همچنین کمترین مقدار آن مربوط به ایستگاه ۷ (فاضلاب نیروگاه برق زرگان) می‌باشد که در این ایستگاه تنها فاضلاب صنعتی وارد محیط رودخانه می‌شود.

۴-۱-۳- میزان کربن آلی نمونه‌های رسوب

کربن آلی نقش قابل توجهی در چرخه‌های ژئوشیمیایی عناصر موجود در رسوبات دارد (Seralathan et al., 1993). مقادیر غلظت کربن آلی رسوبات رودخانه بازه‌ای بین ۰/۱ تا ۲/۱ درصد (میانگین ۰/۵ درصد) را در بر می‌گیرد (جدول ۴-۱). ایستگاه شماره ۸ دارای محتوای کربن آلی بالاتری نسبت به ایستگاه‌های دیگر است. مقادیر بالاتر کربن آلی در رسوبات در درجه اول به حضور مقادیر نسبتاً بالاتری از مواد آلی حاصل از زمین‌های زراعی، رواناب‌های کشاورزی، پسماندهای خانگی و پساب‌های صنعتی مربوط است (Marathe et al., 2011).

۴-۱-۴- میزان کربن آلی کل نمونه‌های رسوب

کربن آلی کل یک عامل مهم در نگهداری و انتقال یا حمل عناصر بالقوه سمی در محیط در نظر گرفته می‌شود (Clemente and Bernal, 2006). هم چنین کربن آلی کل می‌تواند روی بوم سمیت^{۲۸}، انتقال زیست محیطی^{۲۹} و رفتار ژئوشیمیایی عناصر بالقوه سمی در رسوبات تأثیر بگذارد (Armid et al., 2014). غلظت کربن آلی کل در نمونه‌های مورد مطالعه گستره‌ای از ۰/۲ تا ۲/۸ درصد (میانگین ۰/۷ درصد) را در بر می‌گیرد (جدول ۴-۱). با توجه به نتایج حاصل، بالاترین میزان کربن آلی کل در ایستگاه شماره ۸ مشاهده می‌شود. ایستگاه شماره ۷ با توجه به اینکه دارای کمترین میزان کربن آلی و ماده آلی نسبت به سایر نقاط نمونه برداری است، دارای محتوای کربن آلی کل کمتری هم نیز می‌باشد.

۴-۱-۵- ظرفیت تبادل کاتیونی نمونه‌های رسوب

ظرفیت تبادل کاتیونی (CEC)، تابعی از حضور رس، اکسیدهای آهن و منگنز، و ماده آلی در رسوبات است. بنابراین می‌توان گفت که با افزایش CEC، که ناشی از افزایش بارهای سطحی مواد آلی و رس می‌باشد، توانایی رسوب در نگهداری عناصر بالقوه سمی در شکل‌هایی که زیست‌دسترس‌پذیری بالایی دارند، افزایش می‌یابد. از این رو CEC را می‌توان به عنوان یک عامل کلیدی در کنترل مقدار

²⁸ Ecotoxicity

²⁹ Environmental transfer

زیست‌دسترس‌پذیری عناصر بالقوه سمّی به شمار آورد که افزایش آن باعث افزایش احتمال جذب عناصر بالقوه سمّی می‌شود (Nitorisavut and Simachaya, 2008). CEC نمونه‌های رسوب مورد مطالعه در بازه‌ای بین ۵/۴ تا ۱۲/۶ میلی‌اکی‌والان بر ۱۰۰ گرم (میانگین ۸/۷ میلی‌اکی‌والان بر ۱۰۰ گرم) قرار می‌گیرد. بر اساس جدول رده‌بندی مقادیر CEC (جدول ۴-۲)، تمام ایستگاه‌ها (به جزء ایستگاه ۱۳ که در رده CEC متوسط قرار دارد) در رده بسیار پایین تا پایین CEC قرار دارند. درصد بالای ماسه و بالا بودن میزان کربنات کلسیم در نمونه‌ها باعث کاهش CEC آن‌ها می‌شود (Kabata-Pendias, 2010).

جدول (۴-۲) رده‌بندی کیفی ظرفیت تبادل کاتیونی رسوب

رده CEC	CEC
بسیار پایین	<۶
پایین	۶-۱۲
متوسط	۱۲-۲۵
بالا	۲۵-۴۰
بسیار بالا	>۴۰

۴-۱-۶- درصد کربنات کلسیم نمونه‌های رسوب

درصد کربنات عمدتاً تابع اقلیم (مناطق خشک و نیمه خشک کربنات کلسیم بالایی دارند)، ترکیب سنگ‌شناسی و زمین‌شناسی منطقه است. میزان کربنات کلسیم در نمونه‌های رسوب مورد مطالعه از ۲۲/۵ تا ۴۹ درصد (میانگین آن ۴۰/۳) متغیر است، که با pH خنثی تا قلیایی نمونه‌ها، و حضور ماسه‌سنگ‌های آهکی سازند آغاچاری در منطقه سازگار است. حضور کربنات کلسیم در نمونه‌های رسوب باعث جذب فلزات، و کاهش زیست‌دسترس‌پذیری آن‌ها می‌شود (Sungur et al., 2015). بیشترین مقدار کربنات کلسیم مربوط به ایستگاه شماره یک که به دور از منابع آلودگی می‌باشد، است

و کمترین مقدار کربنات کلسیم مربوط به ایستگاه شماره ۸ می‌باشد که می‌تواند به دلیل کاربری مسکونی-کشاورزی و همچنین مقدار بالای ماده آلی در این ایستگاه باشد.

۴-۱-۷- میزان هدایت الکتریکی نمونه‌های رسوب

هدایت الکتریکی (EC) عصاره‌ی اشباع رسوب نشانگر میزان املاح موجود در محلول رسوب می‌باشد که یکی از اصلی‌ترین آنها ترکیب کلرید سدیم می‌باشد. میزان هدایت الکتریکی یا شوری دلیلی بر تجمع و جذب یون‌ها و عناصر در رسوبات می‌باشد. میزان هدایت الکتریکی نمونه‌های مورد بررسی در بازه‌ای از ۲۵۰۰ تا ۱۰۰۰۰ با مقدار میانگین ۵۲۲۸ میکروزیمنس بر سانتی‌متر متغیر است. کمترین میزان EC مربوط به رسوبات ایستگاه‌های شماره‌ی ۱، ۵ و ۱۰ و بالاترین میزان EC مربوط به ایستگاه‌های شماره‌ی ۳، ۷ و ۸ می‌باشد. ایستگاه شماره‌ی ۱ به دور از منابع آلودگی می‌باشد. در ایستگاه‌های ۵ و ۱۰ به ترتیب پساب کشاورزی و فاضلاب شهری به درون رودخانه کارون تخلیه می‌شود. اما در هر سه ایستگاه ۳ (فاضلاب شماره دو نیروگاه برق رامین)، ۷ (فاضلاب نیروگاه برق زرگان) و ۸ (فاضلاب شهری منطقه زرگان) علاوه بر تخلیه فاضلاب‌های صنعتی و شهری، پساب‌های کشاورزی هم وارد رودخانه کارون می‌شوند و در نتیجه میزان املاح و آلاینده‌های وارد شده به رودخانه بیشتر می‌باشد.

۴-۲- آمار توصیفی داده‌های غلظت عناصر اصلی و جزئی در رسوبات

غلظت کل عناصر اصلی و جزئی در ۱۴ نمونه رسوب مورد مطالعه در پیوست ۱ ارائه شده است. در جدول (۴-۳)، آمارتوصیفی غلظت کل عناصر مورد مطالعه آورده شده است. میانگین غلظت عناصر بالقوه سمی در رسوبات منطقه مورد مطالعه (بر حسب mg/kg) به ترتیب زیر کاهش می‌یابد:

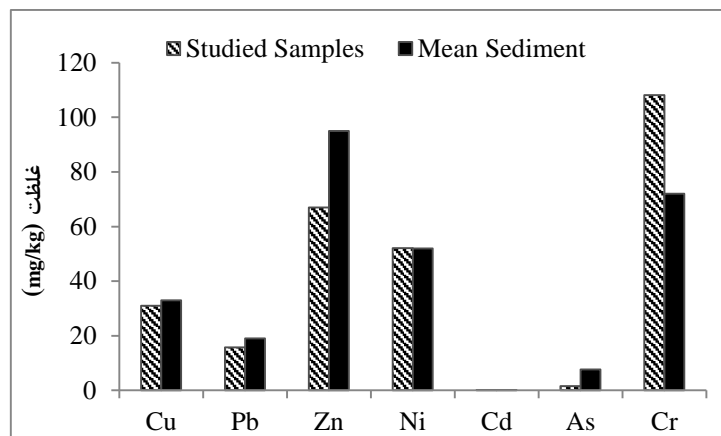
$Cr (10.8/1) > Zn (67) > Ni (52/1) > Cu (31) > Pb (15/8) > As(4/7) > Cd (0/2)$

بر اساس داده‌های جدول آمار توصیفی و با توجه به ضرایب تغییرات محاسبه شده (که عبارت است از نسبت انحراف معیار به میانگین)، تمام فلزات دارای توزیع نزدیک به نرمال بوده و ضریب تغییرات غلظت آن‌ها کمتر از ۱ می‌باشد و توزیع آن‌ها از حالت تقریباً نرمال پیروی می‌کند.

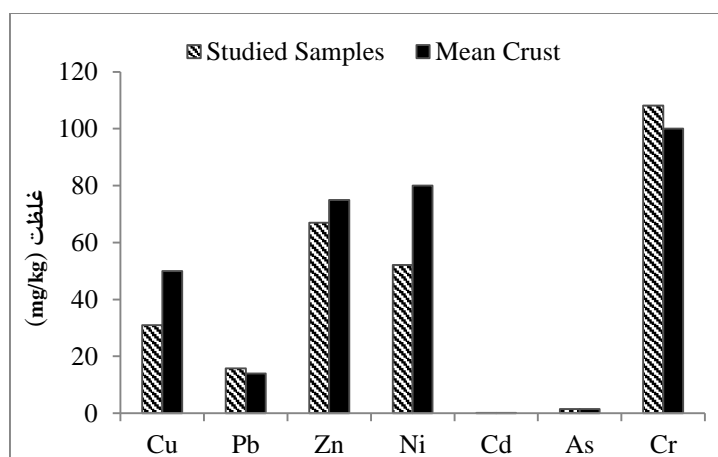
جدول (۳-۴) آمار توصیفی غلظت عناصر بالقوه سمی در رسوبات رودخانه کارون (مقادیر غلظت بر حسب mg/kg می‌باشد)

عنصر	حداقل	حداکثر	میانگین	انحراف معیار	ضریب تغییرات
Cd	۰/۲	۰/۳	۰/۲	۰/۰۴	۰/۲
As	۲/۷	۷/۸	۴/۷	۱/۵	۰/۳
Ni	۷	۹۷	۵۲/۱	۳۲/۱	۰/۶
Cu	۱۱	۷۱	۳۱	۱۵/۷	۰/۵
Pb	۵	۴۰	۱۵/۸	۱۱/۴	۰/۷
Cr	۴۳	۱۳۷	۱۰۸/۱	۲۸/۵	۰/۲
Zn	۶	۱۹۷	۶۷	۴۸/۴	۰/۷
Mn	۲۱۰	۵۴۸	۴۰۳/۵	۱۰۳/۸	۰/۲
Fe	۷۵۳۳	۳۰۵۱۰	۲۰۸۳۴	۷۴۰۰	۰/۳

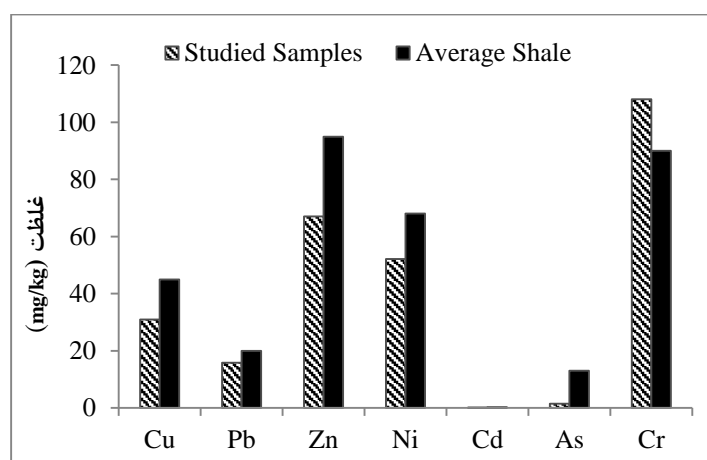
به منظور ارزیابی کیفیت رسوبات رودخانه کارون، میانگین غلظت عناصر با استانداردهای جهانی شامل رسوبات میانگین (Bowen, 1979)، (شکل ۴-۱-الف)، میانگین پوسته‌ای (Bowen, 1979)، (شکل ۴-۲-ب) و ترکیب شیل میانگین (Turekian and Wedepohl, 1961)، (شکل ۴-۳-ج) مقایسه شد. این مقایسه‌ها نشان دهنده بالاتر بودن قابل توجه غلظت کروم در نمونه‌های رسوب مورد مطالعه در مقایسه با ترکیب رسوبات میانگین است.



شکل ۴-۱- الف: مقایسه میانگین غلظت عناصر بالقوه سمی در نمونه‌های رسوب مورد مطالعه با رسوبات میانگین (Bowen, 1979)



شکل ۴-۲- ب: مقایسه میانگین غلظت عناصر بالقوه سمی در نمونه‌های رسوب مورد مطالعه با پوسته میانگین (Bowen, 1979)



شکل ۴-۳- ج: مقایسه میانگین غلظت عناصر بالقوه سمی در نمونه‌های رسوب مورد مطالعه با ترکیب شیل میانگین (Turekian and Wedepohl, 1961)

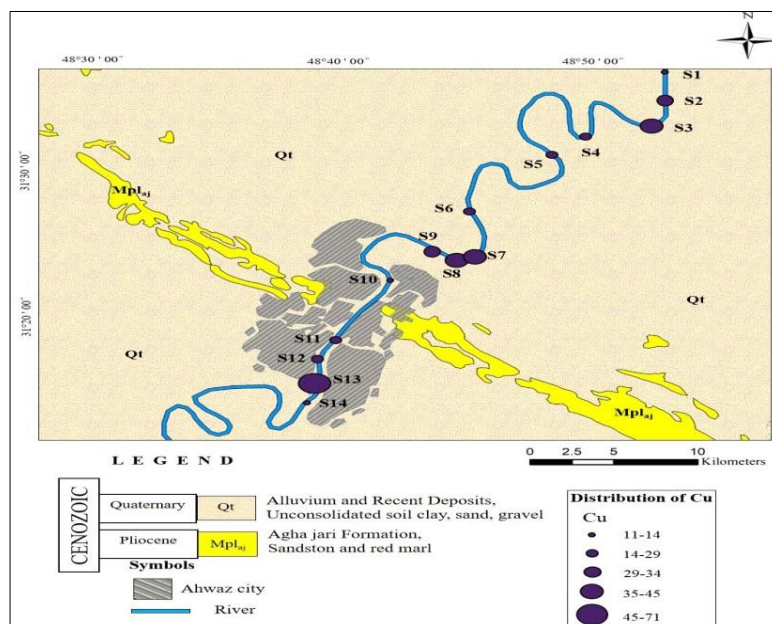
علت بالاتر بودن مقادیر کروم در رسوبات رودخانه کارون می‌تواند به علت ورود پساب‌های کشاورزی (حاوی کودهای شیمیایی، آفت‌کش‌ها و سموم مورد استفاده در زمین‌های کشاورزی) و همچنین تخلیه فاضلاب‌های ناشی از صنایع رنگرزی، آلیاژهای فلزی و صنایع مربوط به کاغذ و لاستیک در محیط باشد (Ramelow et al., 1992). کروم عمدتاً در شبکه‌های کانی‌های رسی حضور دارد (Yuan et al., 2004). بالا بودن غلظت کروم می‌تواند ناشی از منبع طبیعی باشد، در بخش استخراج ترتیبی به این موضوع بیشتر پرداخته شده است.

۴-۳- بررسی توزیع عناصر بالقوه سمی در نمونه‌های رسوب

به منظور بررسی تغییرات غلظت عناصر انتخابی در مسیر رودخانه کارون، از رسم نمودارهای پراکندگی استفاده شد.

۴-۳-۱- مس

مس می‌تواند از طریق منابع انسانزاد و طبیعی وارد محیط شود. از جمله منابع طبیعی ورود مس، گرد و غبار، تجزیه و فساد گیاهان و آتش‌سوزی جنگل‌ها می‌باشد. منابع انسانی مس در محیط شامل معدنکاری، تولید چوب و کودهای فسفاته است (Decena et al., 2018). همچنین به طور معمول ترکیبات مس محلول در آب پس از استفاده در کشاورزی در محیط رها می‌شوند. از سولفات مس به طور گسترده‌ای به عنوان یک سم در کشاورزی استفاده می‌شود. در شکل (۴-۴) تغییرات غلظت مس در رسوبات بستر رودخانه کارون نشان داده شده است. بیشترین غلظت مس در ایستگاه‌های شماره ۳، ۸ و ۱۳ و کمترین غلظت آن در ایستگاه‌های ۱ و ۱۴ مشاهده می‌شود. افزایش غلظت مس در ایستگاه‌های ۳، ۸ و ۱۳ احتمالاً به دلیل ورود رواناب‌های شهری و کشاورزی به رودخانه کارون می‌باشد.



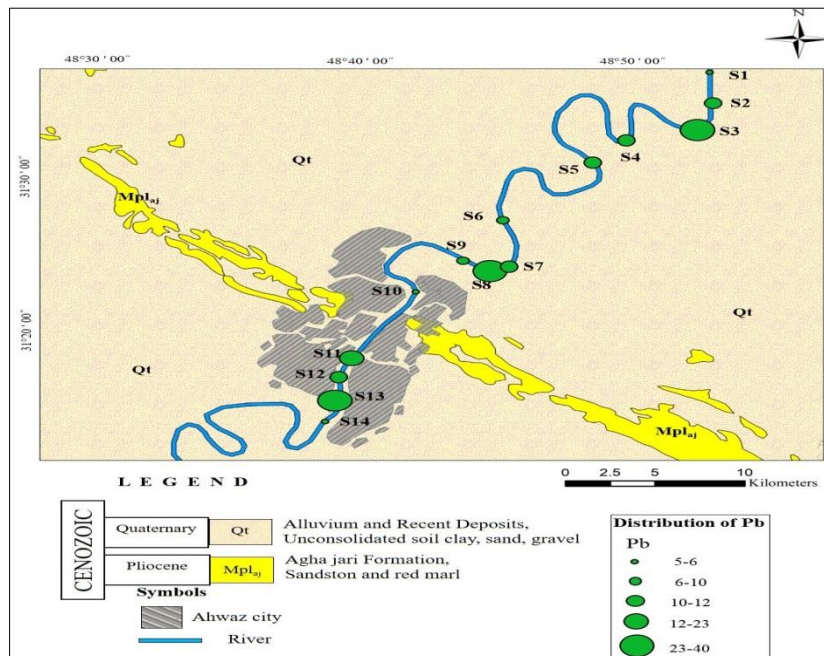
شکل (۴-۴) تغییرات عنصر مس در مسیر رودخانه کارون (مقادیر برحسب mg/kg)

محدوده مجاور ایستگاه شماره ۳ که ورودی شماره دو نیروگاه رامین واقع در شهر ملاتانی می باشد، کاربری مسکونی و کشاورزی دارد، که می تواند از عوامل افزایش غلظت مس در این ایستگاه باشد. مس یکی از شایع ترین آلاینده های مرتبط با رواناب های شهری است (Korupiene, 2007). ایستگاه ۸ در ابتدای شهر اهواز قرار دارد و در این ایستگاه فعالیت های کشاورزی در حال انجام است، بنابراین رواناب های شهری و کشاورزی به رودخانه تخلیه می شود و ایستگاه ۱۳ مجاور پساب خروجی تصفیه خانه برداشت آب شرکت فولاد قرار دارد این عوامل می تواند منجر به افزایش غلظت مس در این ایستگاه ها باشد.

۴-۳-۲- سرب

سرب فلزی سمی است و در غلظت های کم هم ممکن است تهدیدی برای ارگانیزم های موجود در محیط آبی محسوب شود (DarvishBastami et al., 2014). تمام ترکیبات سرب به طور بالقوه مضر یا سمی هستند. از ورودی های انسانزاد سرب می توان به کودهای کشاورزی، لجن فاضلاب، آفت کش های سرب دار، آگزوز خودروها، گازهای صنعتی و سوزاندن زغال سنگ اشاره کرد (Nitisoravut and Simachaya, 2008). براساس شکل (۴-۵)، حداکثر غلظت سرب در نمونه های

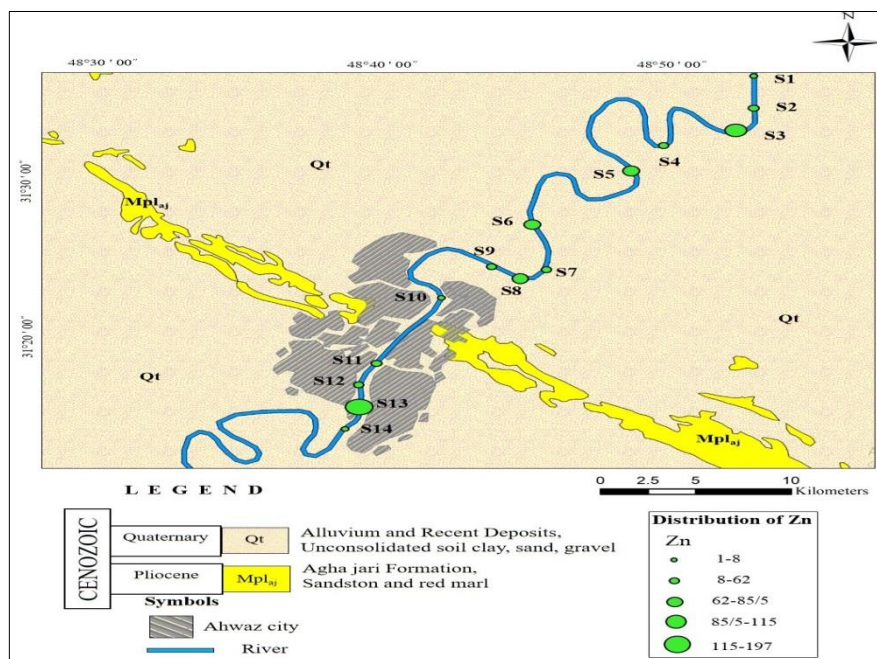
رسوب مورد مطالعه در ایستگاه‌های ۸، ۳ و ۱۳ مشاهده می‌شود. در این ایستگاه‌ها، تخلیه پساب‌های کشاورزی، شهری و صنعتی قابل توجه است.



شکل (۴-۵) تغییرات غلظت عنصر سرب در مسیر رودخانه کارون (مقادیر برحسب mg/kg)

۴-۳-۳- روی

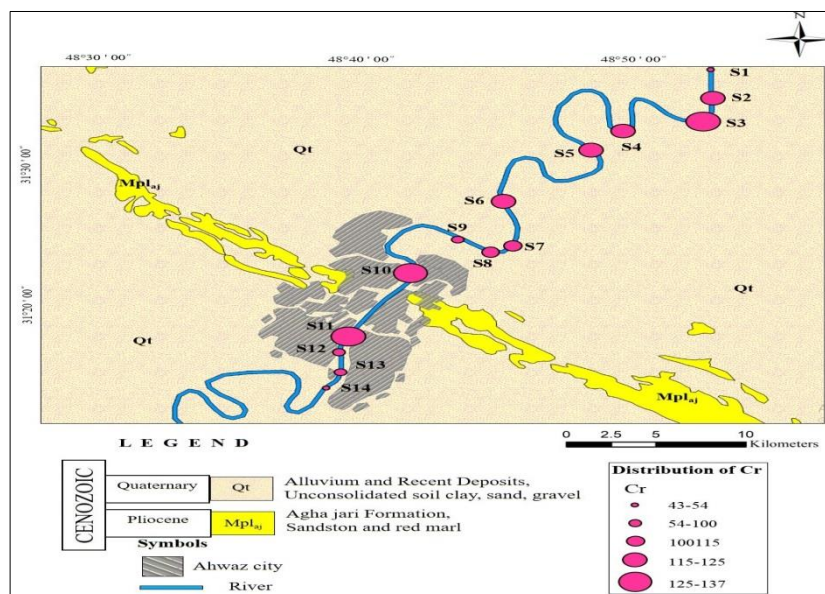
روی به طور طبیعی عنصری فراوان است و به عنوان یک آلاینده مشترک در کشاورزی، پسماندهای مواد غذایی و آفت‌کش‌ها وجود دارد (Ebrahimpour and Mushrifah, 2008). همچنین از اکسید روی به طور گسترده‌ای در تولید بسیاری از محصولات مانند رنگ، لاستیک، لوازم آرایشی، پلاستیک، صابون، باتری و تجهیزات الکتریکی استفاده می‌شود. در شکل (۴-۶)، تغییرات غلظت روی در نمونه‌های رسوب رودخانه کارون نشان داده شده است. بالاترین غلظت روی در ایستگاه ۱۳ (۱۹۷mg/kg) مشاهده می‌شود که می‌توان آن را به تخلیه حجم بسیار زیاد پساب تصفیه‌خانه‌ی برداشت آب شرکت فولاد ارتباط داد. کمترین غلظت روی در ایستگاه ۱ مشاهده می‌شود. این ایستگاه قبل از محدوده‌ی شهر و به دور از منابع آلودگی انتخاب شده است.



شکل (۴-۶) تغییرات غلظت عنصر روی در مسیر رودخانه کارون (مقادیر برحسب mg/kg)

۴-۳-۴- کروم

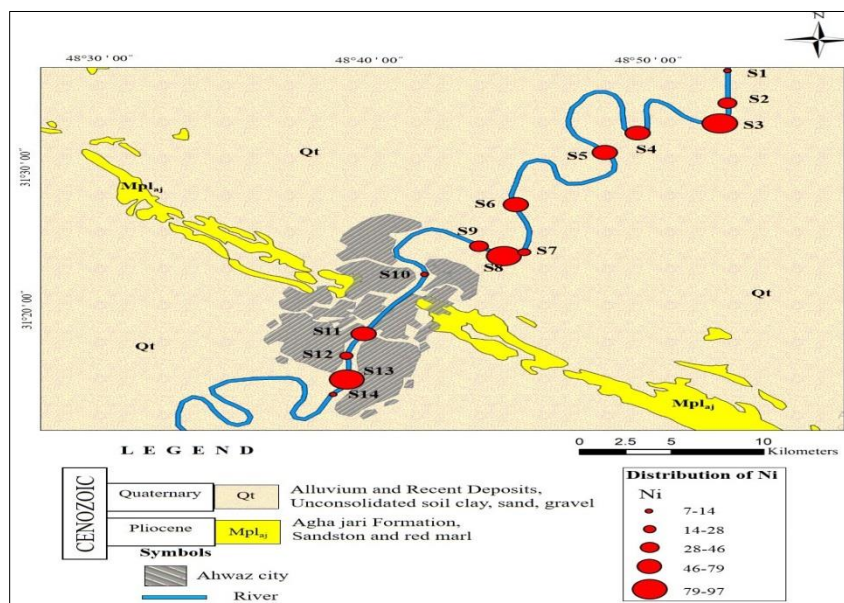
از عنصر کروم در تهیه آلیاژهای فلزی، رنگدانه رنگ‌ها، سیمان، کاغذ، لاستیک و مواد دیگر استفاده می‌شود (Greany, 2005). کروم می‌تواند به طور بالقوه محیط اطراف خود را به خطر بیندازد زیرا یک عنصر بسیار سمی است که در غلظت‌های نسبتاً کم هم برای حیات آبریان سمی است (Venkateswaran et al., 2007). یکی از منابع ورود کروم به محیط، احتراق سوخت‌های فسیلی برای تولید انرژی می‌باشد، چرا که کروم از مواد تشکیل‌دهنده این سوخت‌ها محسوب می‌شود. از دیگر منابع ورود کروم به محیط، تخلیه زباله‌های شهری و لجن فاضلاب می‌باشد (USEPA, 1984). با توجه به شکل (۴-۷) حداکثر غلظت کروم در ایستگاه شماره ۱۰ (137mg/kg) و کمترین میزان آن در ایستگاه شماره ۱ (43mg/kg) مشاهده می‌شود. ایستگاه شماره ۱۰، از مناطقی است که در آنجا زباله‌های شهری در فضای باز قرار داشته و همچنین حجم زیادی فاضلاب شهری وارد رودخانه می‌شود، به نحوی که بوی تعفن شدیدی در این منطقه استشمام می‌شود. همچنین در این منطقه سوزاندن زباله‌ها و تخلیه لجن فاضلاب‌ها، امری متداول است.



شکل (۴-۷) تغییرات غلظت عنصر کروم در مسیر رودخانه کارون (مقادیر بر حسب mg/kg)

۴-۳-۵- نیکل

نیکل در پوسته زمین کاملاً فراوان می‌باشد، و از انحلال سنگ‌ها، خاک‌ها، از چرخه‌های زیستی، ذرات اتمسفر و به ویژه از فرآیندهای صنعتی و دفع زباله وارد آب‌های سطحی می‌شود (Prego et al., 1999). بر اساس شکل (۴-۸)، بالاترین غلظت نیکل در ایستگاه ۳، ۸ و ۱۳ با مقدار 97 mg/kg و کمترین غلظت آن در ایستگاه ۱ (7 mg/kg) مشاهده می‌شود. ایستگاه‌های شماره ۳، ۸ و ۱۳ از جمله مناطقی هستند که در آن‌جا هم رواناب‌های کشاورزی (شامل آلاینده‌های مورد استفاده در کودهای کشاورزی و علف‌کش‌ها) و هم فاضلاب‌ها و زباله‌های شهری و صنعتی وارد رودخانه کارون می‌شوند. از جمله منابعی که باعث بالا رفتن غلظت نیکل در رودخانه کارون می‌شود، می‌توان به تخلیه پساب‌های کشاورزی که حاوی باقی‌مانده کودهای شیمیایی حاوی نیکل هستند، اشاره کرد.



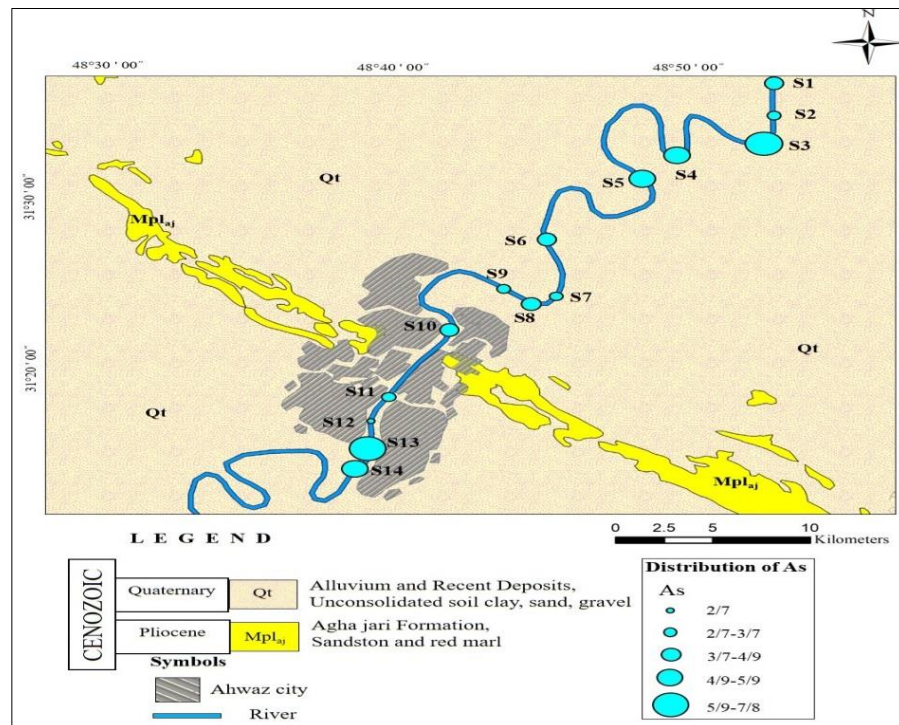
شکل (۴-۸) تغییرات غلظت عنصر نیکل در مسیر رودخانه کارون (مقادیر برحسب mg/kg)

همچنین کارگاه‌های سنتی که از ترکیبات کروم و نیکل در صنایع الکتریکی استفاده می‌کنند می‌توانند از منابع آلودگی رودخانه کارون به نیکل باشند. یکی دیگر از منابع آلوده‌کننده این رودخانه فاضلاب‌های صنایع رنگرزی با ترکیبات مس، کروم و نیکل است (Ramelow et al., 1992).

۴-۳-۶- آرسنیک

آرسنیک در محیط‌زیست، هم از منابع طبیعی و هم از فعالیت‌های انسانی منشاء می‌گیرد (Baeyens et al., 2007). آرسنیک عمدتاً به عنوان حشره‌کش و علف‌کش استفاده می‌شود. بسیاری از ترکیبات متداول آرسنیک می‌توانند در آب حل شوند، بنابراین آرسنیک می‌تواند دریاچه‌ها، رودخانه‌ها و یا آب‌های زیرزمینی را آلوده کند. همچنین این عنصر از طریق تخلیه فاضلاب‌های صنعتی باعث ایجاد آلودگی می‌شود. از آنجا که آرسنیک و ترکیبات آن متحرک هستند و در محیط‌زیست قابل تجزیه نیستند، به عنوان یک آلاینده خطرناک در نظر گرفته می‌شوند که باعث نگرانی‌های عمومی زیادی شده است (Chung et al., 2014). غلظت آرسنیک در رسوبات سطحی رودخانه کارون بین ۳/۲ تا ۷/۸ در نوسان است.

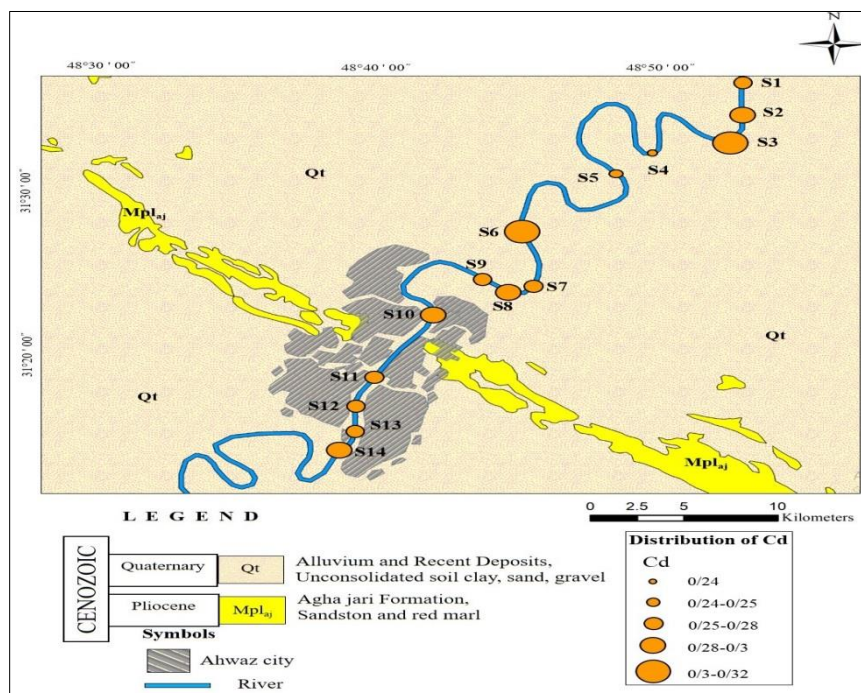
بالاترین غلظت آن مربوط به ایستگاه شماره ۱۳ می‌باشد (شکل ۴-۹). سطح بالاتر آرسنیک در بخش‌های بالادست و پایین دست رودخانه کارون می‌تواند ناشی از فعالیت کشاورزی و تخلیه پساب‌های صنعتی در اطراف این ایستگاه‌ها باشد.



شکل (۹-۴) تغییرات غلظت عنصر آرسنیک در مسیر رودخانه کارون (مقادیر بر حسب mg/kg)

۴-۳-۷- کادمیم

از منابع ورود کادمیم به محیط کاربرد کودهای فسفاته و لجن فاضلاب در کشاورزی و همچنین کاربرد این عنصر در صنایع و محصولات مصرفی مانند باتری‌ها، رنگدانه‌ها، پوشش‌های فلزی و پلاستیک‌ها می‌باشد (Fristachi and Choudhury, 2008). بر اساس شکل (۴-۱۰) مقادیر کادمیم در ایستگاه‌های نمونه‌برداری بین محدوده‌ی ۰/۲ تا ۰/۳ متغیر است بنابراین غلظت کادمیم در رسوبات رودخانه کارون دارای روندی یکنواخت بوده و افزایش قابل توجهی را نشان نمی‌دهد.



شکل (۴-۱۰) تغییرات غلظت عنصر کادمیم در مسیر رودخانه کارون (مقادیر بر حسب mg/kg)

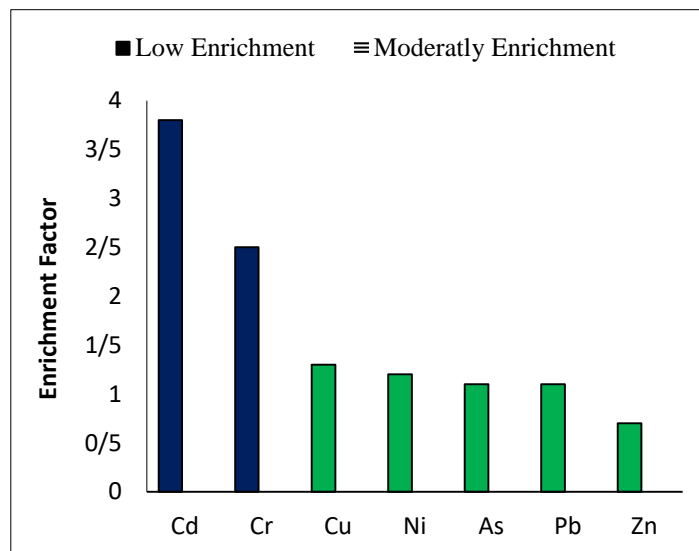
با توجه به مطالب ارائه شده، ایستگاه شماره ۱۳ دارای بالاترین غلظت عناصر مس، روی، نیکل و آرسنیک می‌باشد که این امر ناشی از تخلیه حجم بسیار زیاد پساب تصفیه‌خانه‌ی برداشت آب شرکت فولاد می‌باشد.

۴-۴- ارزیابی کمی شدت آلودگی رسوب به عناصر بالقوه سمی

۴-۴-۱- ضریب غنی‌شدگی

یکی از راه‌های ارزیابی شدت آلودگی رسوبات و خاک به عناصر بالقوه سمی از طریق محاسبه مقدار ضریب غنی‌شدگی است. مقادیر ضریب غنی‌شدگی در حدود ۱ نشان می‌دهد که عناصر عمدتاً منشأ طبیعی دارند، در حالی که مقادیر بزرگتر ۱ نشان‌دهنده منبع عمدتاً انسان‌زاد عناصر است (Lu et al., 2005). در این تحقیق برای محاسبه ضریب غنی‌شدگی، از ترکیب رسوبات میانگین (Bowen, 1979) به عنوان نمونه مرجع و از عنصر اسکاندیم، به دلیل تغییرپذیری کمتر در رسوبات منطقه مورد مطالعه،

به عنوان فلز نرمال کننده استفاده گردید. در شکل (۴-۱۱) مقادیر میانگین ضریب غنی‌شدگی برای فلزات مورد مطالعه آورده شده است.

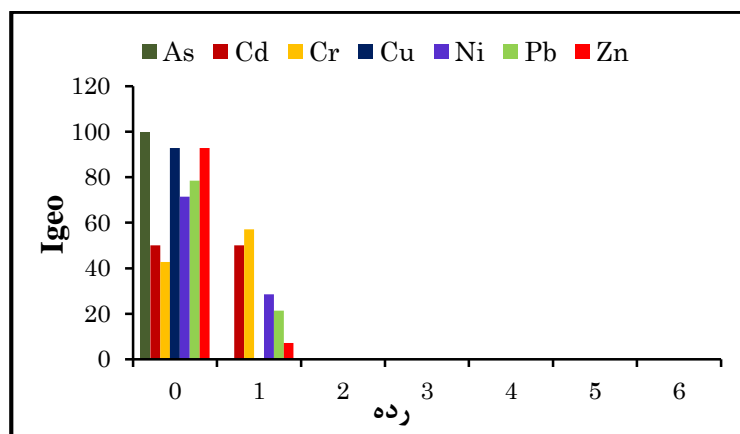


شکل (۴-۱۱) ضریب غنی‌شدگی عناصر بالقوه سمی در نمونه‌های رسوب مورد مطالعه

با توجه به رده‌بندی ساترلند (جدول ۳-۲) و براساس میانگین ضرایب غنی‌شدگی محاسبه شده، رسوبات مورد مطالعه نسبت به آرسنیک، سرب، مس، روی و نیکل در رده بدون غنی‌شدگی تا غنی‌شدگی اندک و نسبت به کروم و کادمیم در رده‌ی غنی‌شدگی متوسط قرار دارند. با توجه به مطالب گفته شده و میانگین ضرایب غنی‌شدگی تمام عناصر به جزء روی دارای مقادیر بالاتر از یک می‌باشند این نشان می‌دهد که منشاء احتمالی این عناصر ناشی از فعالیت‌های انسان است.

۴-۴-۲- ضریب زمین‌انباشت

از ضریب زمین‌انباشت برای ارزیابی شدت آلودگی و خطرات زیست محیطی عناصر بالقوه سمی در خاک و رسوبات استفاده می‌شود. برای محاسبه این شاخص ترکیب شیل میانگین به عنوان نمونه مرجع به کار برده شد. بر اساس شکل (۴-۱۲) تمام ایستگاه‌ها نسبت به آرسنیک، مس و روی در رده غیرآلوده و نسبت به نیکل، سرب، کادمیم و کروم در رده‌ی غیر آلوده تا کمی آلوده قرار دارند.



شکل (۴-۱۲) ضریب زمین انباشت عناصر بالقوه سمّی در نمونه‌های رسوب مورد مطالعه

۴-۴-۳- شاخص ریسک اکولوژیکی بالقوه

ارزیابی خطر اکولوژیکی بالقوه (Potential Ecological Risk Index, PERI)، به صورت فراگیر به بررسی محتوای عناصر بالقوه سمّی در محیط، سمّیت عناصر، تحرک و تغییر شکل آن‌ها در محیطزیست و ارزیابی سطوح آلودگی عناصر بالقوه سمّی در محیط می‌پردازد (Arvay et al., 2017; Chen et al., 2017). براساس طبقه‌بندی شاخص ریسک اکولوژیکی (جدول ۳-۴)، رسوبات رودخانه‌ی کارون نسبت به عناصر مس، سرب، روی، کروم، آرسنیک و نیکل در رده آلودگی کم و نسبت به کادمیم در رده آلودگی متوسط ($40 \leq E_R^I < 80$) قرار دارند. این نتایج با ضریب غنی‌شدگی عناصر در رسوبات سازگار است. از طرف دیگر، با توجه به شاخص خطر برای هر عنصر، شاخص خطر اکولوژیکی بالقوه در رده یا درجه خطر اکولوژیکی بالقوه کم ($PERI < 150$) قرار دارد.

۴-۴-۴- شاخص‌های کیفی رسوب

با توجه به جدول (۴-۴)، مقدار روی در تمام ایستگاه‌ها (به جزء ایستگاه ۱۳) کمتر از مقدار TEC (غلظت آستانه اثر) و PEC (غلظت احتمالی اثر) است. مقدار نیکل برای ایستگاه‌های ۱، ۱۰ و ۱۴ کمتر از TEC است و اثر مضر در این ایستگاه‌ها وجود ندارد ولی در سایر ایستگاه‌ها می‌تواند دارای اثر مضر برای آبزیان باشد، در حالی که مقدار آن در ایستگاه‌های ۳، ۴، ۵، ۶، ۸، ۱۱ و ۱۳ بیشتر از PEC می‌باشد. غلظت عنصر مس در ایستگاه‌های ۱، ۴، ۵، ۶، ۱۰، ۱۱، ۱۲ و ۱۴ کمتر از TEC و در تمام

ایستگاه‌ها کمتر از PEC است. غلظت آرسنیک، سرب و کادمیم در تمام ایستگاه‌ها کمتر از TEC و PEC است. غلظت کروم در تمام ایستگاه‌ها بالاتر از TEC و غلظت آن در ایستگاه‌های ۱، ۸، ۹، ۱۲، ۱۳ و ۱۴ کمتر از PEC می‌باشد. پس می‌توان چنین نتیجه گرفت رسوبات رودخانه کارون نسبت به نیکل و کروم در بعضی ایستگاه‌ها می‌توانند دارای اثرات مضر باشند.

جدول (۴-۴) غلظت عناصر بالقوه سمی (mg/kg) در رسوبات رودخانه کارون و مقایسه با SQG

شماره نمونه	Zn	Ni	Pb	Cu	Cr	As	Cd
۱	<۱	۷	۵	۱۱	۴۳	۴/۲	۰/۲
۲	۵۱	۴۲	۱۱	۳۴	۱۲۴	۳/۷	۰/۳
۳	۱۱۵	۸۸	۴۰	۴۵	۱۳۲	۷/۳	۰/۳
۴	۵۶	۶۲/۳	۱۲	۲۷	۱۲۴	۵/۲	۰/۲
۵	۸۵/۵	۷۹	۱۲	۲۵	۱۲۲	۵/۹	۰/۲
۶	۷۰/۷	۶۸/۴	۹/۶	۲۲	۱۲۵	۴/۹	۰/۳
۷	۴۷	۲۴	۱۱	۴۱	۱۱۵	۳/۲	۰/۲
۸	۷۳	۹۷	۳۱	۴۲	۱۰۸	۴/۵	۰/۲
۹	۵۳	۴۶	۱۰	۳۴	۹۹	۳/۴	۰/۲
۱۰	۶	۱۰	۶	۱۴	۱۳۷	۴/۳	۰/۲
۱۱	۶۲	۶۸	۲۳	۲۹	۱۳۵	۳/۲	۰/۲
۱۲	۴۸	۲۸	۱۲	۲۷	۹۶	۲/۷	۰/۲
۱۳	۱۹۷	۹۷	۳۴	۷۱	۱۰۰	۷/۸	۰/۲
۱۴	۸	۱۴	۵	۱۲	۵۴	۵/۶	۰/۳
غلظت آستانه اثر*	۱۲۱	۲۲/۷	۳۵/۸	۳۱/۶	۳۴/۴	۹/۷	۰/۹
غلظت احتمالی اثر*	۴۵۹	۴۸/۶	۱۲۸	۱۴۹	۱۱۱	۳۳	۴/۹

۴-۵- نتایج حاصل از استخراج ترتیبی

در جدول (۴-۵) مجموع غلظت فازهای استخراج شده و غلظت کل ارائه شده است. برای اطمینان از صحت و تکرارپذیری نتایج استخراج ترتیبی در نمونه‌های رسوب درصد بازیابی محاسبه شد:

$$R = \frac{C_{F1} + C_{F2} + C_{F3} + C_{F4} + C_{F5}}{C_{Total}} * 100$$

رابطه (۴-۱)

جدول (۴-۵) مقایسه عناصر استخراج شده با استفاده از روش استخراج ترتیبی تسیر و همکاران (۱۹۷۹) و غلظت کل عناصر در نمونه‌های رسوب رودخانه کارون

	As			Cd			Cr			Cu			Fe		
	Sum	Total	Recovery%	Sum	Total	Recovery%	Sum	Total	Recovery%	Sum	Total	Recovery%	Sum	Total	Recovery%
Site ⁺															
S3	۷/۸	۷/۳	۱۰۶/۸	۰/۳۵	۰/۳۲	۱۰۹/۳	۱۳۹	۱۳۲	۱۰۵/۳	۴۶	۴۵	۱۰۲/۲	۳۱۱۱۰	۲۵۸۴۰	۱۲۰/۳
S5	۶/۷	۵/۹	۱۱۳/۵	۰/۳	۰/۲۵	۱۲۰	۱۲۲	۱۲۲	۱۰۳/۲	۲۶	۲۵	۱۰۴	۲۸۹۷۴	۲۴۶۰۳	۱۱۷/۷
S8	۵/۵	۴/۵	۱۲۲/۲	۰/۳۵	۰/۲۹	۱۲۰/۶	۱۰۸	۱۰۸	۱۰۴/۶	۴۷	۴۲	۱۱۱/۹	۳۶۰۰۳	۲۹۱۸۳	۱۲۳/۳
S11	۳/۱	۳/۲	۹۶/۸	۰/۳	۰/۲۷	۱۱۱/۱	۱۳۵	۱۳۵	۷۲/۵	۳۴	۲۹	۱۱۷/۲	۱۶۳۵۵	۱۵۵۶۲	۱۰۵/۰۹
S13	۸/۵	۷/۸	۱۰۸/۹	۰/۳	۰/۲۸	۱۰۷/۱	۱۰۰	۱۰۰	۹۹	۷۰	۷۱	۹۸/۵	۳۰۳۵۴	۳۰۵۱۰	۹۹/۴
Mean			۱۰۹/۶			۱۱۳/۶			۹۶/۹			۱۰۱/۷			۱۱۳/۱

جدول (۴-۵) مقایسه عناصر استخراج شده با استفاده از روش استخراج ترتیبی تسیر و همکاران (۱۹۷۹) و غلظت کل عناصر در نمونه‌های رسوب رودخانه کارون

	Mn			Ni			Pb			Zn		
	Sum	Total	Recovery%	Sum	Total	Recovery%	Sum	Total	Recovery%	Sum	Total	Recovery%
Site ⁺												
S3	۵۵۰	۵۴۸	۱۰۰/۳	۱۰۱	۸۸	۱۱۴/۷	۴۱	۴۰	۱۰۲/۵	۱۳۱	۱۱۵	۱۱۳/۹
S5	۶۴۳	۵۰۳	۱۲۷/۸	۹۳	۷۹	۱۱۷/۷	۱۵	۱۲	۱۲۵	۱۰۲	۸۵/۵	۱۱۹/۲
S8	۵۰۸	۴۱۱	۱۲۳/۶	۱۰۴	۹۷	۱۰۷/۲	۳۵	۳۱	۱۱۲/۹	۸۲	۷۳	۱۱۲/۳
S11	۴۵۷	۴۰۵	۱۱۲/۸	۸۰	۶۸	۱۱۷/۶	۲۷	۲۳	۱۱۷/۳	۷۱	۶۲	۱۱۴/۵
S13	۵۰۸	۵۲۹	۹۶/۰۳	۱۲۱	۹۷	۱۲۴/۷	۳۸	۳۴	۱۱۱/۷	۱۹۴	۱۹۷	۹۸/۴
Mean			۱۱۲/۱			۱۱۶/۳			۱۱۳/۸			۱۱۱/۶

طبق نتایج بدست آمده میانگین درصد بازیافت برای عناصر مورد مطالعه به شرح زیر است: آرسنیک (۱۰۹/۶٪)، Cd (۱۱۳/۶٪)، کروم (۹۶/۹٪)، مس (۱۰۶/۷٪)، آهن (۱۱۳/۱٪)، منگنز (۱۱۲/۱٪)، نیکل (۱۱۶/۳٪)، سرب (۱۱۳/۸٪) و روی (۱۱۱/۶٪). این مقادیر مبین آن است که مجموع فازهای اول تا پنجم سازگاری خوبی با نتایج هضم کل داشته و بازیافت‌ها رضایت‌بخش است.

۴-۶- گونه‌سازی عناصر در نمونه‌های رسوب

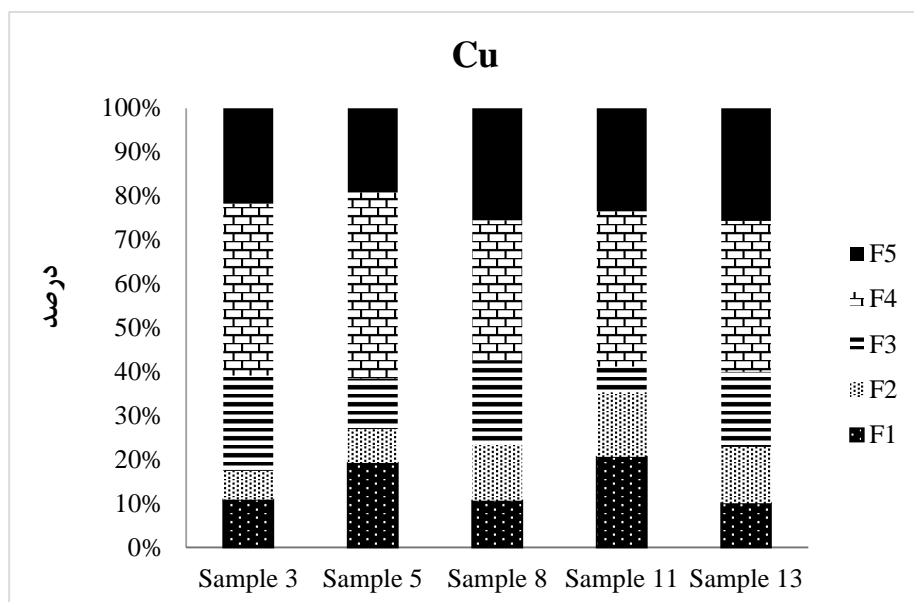
۴-۶-۱- مس

درصد همراهی مس در فازهای تبادل‌پذیر (F_1)، کربناته (F_2)، کاهش‌پذیر (F_3)، اکسایش‌پذیر (F_4) و باقی‌مانده (F_5) در نمونه‌های ۳، ۵، ۸، ۱۱ و ۱۳ در شکل (۴-۱۳) آورده شده است.

با توجه به این شکل، میانگین درصد همراهی مس در ۵ فاز استخراج شده به ترتیب زیر است:

$$F_4 (۳۶/۵) > F_5 (۲۳/۱) > F_3 (۱۵) > F_1 (۱۴/۲) > F_2 (۱۰/۹)$$

مس عمدتاً در پیوند با مواد آلی (۳۶/۵٪)، حضور دارد. فاز باقی‌مانده (۲۳/۱٪) و اکسیدهای Fe – Mn (۱۵٪) به نیز در گونه‌سازی مس اهمیت دارند. حضور بخش عمده‌ی مس در فاز چهارم ناشی از افینیتته بالای این عنصر به سولفیدها یا ماده آلی (Li et al., 2011) و به علت تشکیل کمپلکس‌های پایدار آلی – Cu است (Olajire, 2003). گونه‌سازی مس در ارتباط با جزء باقی‌مانده می‌تواند به علت حضور مس در کانی‌های رسی باشد (Yuan et al., 2004). حضور مس در فاز اکسید آهن و منگنز می‌تواند به نقش بسیار مهم اکسی‌هیدروکسیدهای آهن و منگنز در تثبیت مس مربوط باشد (Calmano and Forstner, 1983). مطابق شکل (۴-۱۳)، در ایستگاه‌های ۵ و ۱۱ غلظت مس تبادل‌پذیر بالا می‌باشد که نشان‌دهنده تأثیر بیشتر منابع انسانی بر آلودگی رسوبات در این سایت‌ها است. با توجه به اینکه بخش عمده‌ی مس در فاز غیر باقی‌مانده (۷۸٪) حضور دارد، می‌توان چنین نتیجه گرفت که این فلز عمدتاً دارای منشاء انسانزاد و زیست‌دسترس‌پذیر می‌باشد.



شکل (۴-۱۳) توزیع مس بین فازهای مختلف ژئوشیمیایی در رسوبات مورد مطالعه

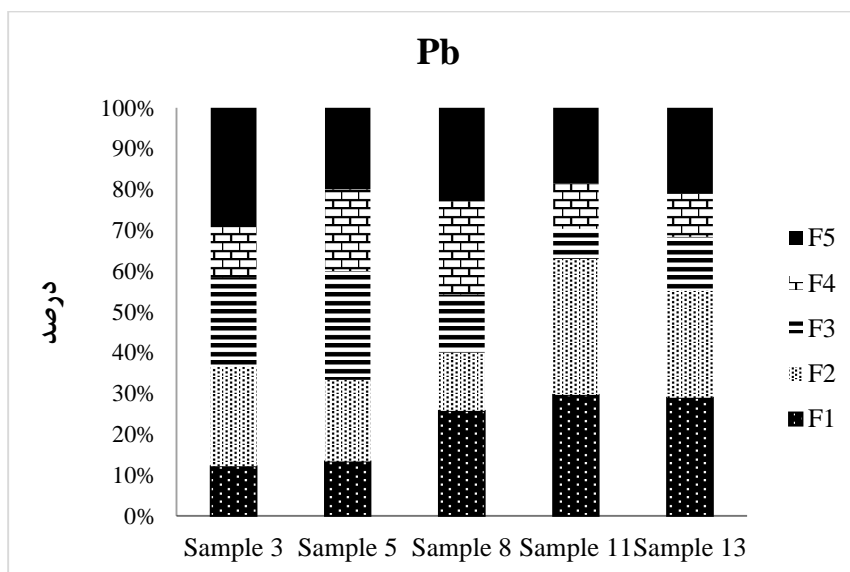
۴-۶-۲- سرب

درصد همراهی سرب در فازهای تبادل پذیر (F₁)، کربناته (F₂)، کاهش پذیر (F₃)، اکسایش پذیر (F₄) و باقی مانده (F₅) استخراج شده در شکل (۴-۱۴) آورده شده است. بر اساس نتایج حاصل از آنالیز استخراج ترتیبی، میانگین درصد همراهی سرب در ۵ فاز استخراج شده به ترتیب زیر می باشد:

$$F_2(.23/6) > F_5(.22/3) > F_1(.21/9) > F_3(.16/6) > F_4 (.15/3)$$

باتوجه به میانگین درصدهای بدست آمده مقدار سرب در فاز متصل به کربنات ها، فاز باقی مانده و تبادل پذیر به طور یکنواخت توزیع شده است. همراهی سرب با فاز کربنات به دلیل تمایل ژئوشیمیایی بالای سرب به کربنات ها به ویژه در pH بالا می باشد (Forstner and Wittmann, 1981)، شباهت شعاع یونی این عنصر با کلسیم، جایگزینی این عنصر در کانی های کربناتی از قبیل کلسیت را امکان پذیر می کند، بنابراین کلسیم کربنات ممکن است یک جاذب قوی برای این عنصر باشد (Korfali and Davies, 2004). فرم های شیمیایی کربنات واکنش پذیری و تحرک پذیری سرب در رسوبات آلوده را کنترل می کند (Morera et al., 2001)، در حالی که مطالعات روی رسوبات غیر آلوده نشان داده اند که سرب عمدتاً در جزء باقی مانده حضور می یابد (Forghani et al., 2012). سرب در فاز

باقی‌مانده در ساختارهای بلوری کانی‌ها قرار می‌گیرد (Hu et al., 2006). عناصر یافت شده در فاز باقی‌مانده از لحاظ ژئوشیمیایی پایدار و از لحاظ بیولوژیکی غیر فعال هستند (Singh et al., 2005) و حضور عناصر در این فاز خطری برای محیط‌زیست نخواهد داشت. مطابق شکل (۴-۱۴) از ایستگاه ۳ به سمت ایستگاه ۱۳، غلظت فاز تبادل‌پذیر سرب افزایش می‌یابد. این مشاهده نشان‌دهنده تأثیر منابع انسانی بر آلودگی رسوبات است. به طور کلی حضور بخش قابل توجه فلز سرب (۴/۷۷٪) در فازهای غیر باقی‌مانده، نشان می‌دهد که این فلز می‌تواند در صورت تغییر شرایط محیط (مانند تغییر pH و تغییرات شرایط اکسیداسیون و احیا) در دسترس موجودات زنده در رسوبات رودخانه قرار گیرد.



شکل (۴-۱۴) توزیع سرب بین فازهای مختلف ژئوشیمیایی در رسوبات مورد مطالعه

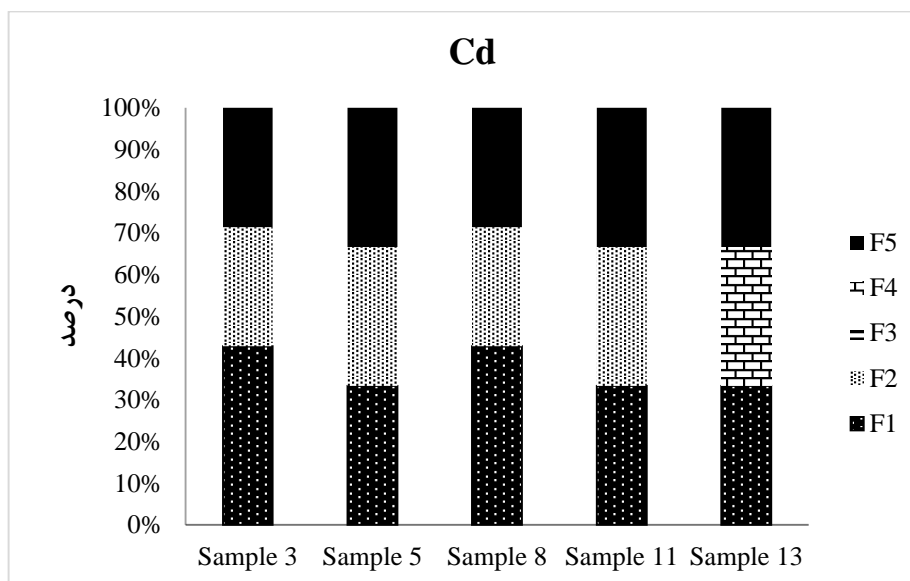
۴-۶-۳- کادمیم

با توجه به شکل (۴-۱۵) میانگین درصد همراهی کادمیم در ۵ فاز استخراج شده به ترتیب زیر می‌باشد:

$$F_1 (0.37/1) > F_5 (0.31/4) > F_2 (0.24/7) > F_4 (0.10/6) > F_3 (0.0)$$

همان طور که مشاهده می‌شود کادمیم عمدتاً در فاز تبادل‌پذیر و سپس در فازهای باقی‌مانده و کربناته حضور دارد. کادمیم در فاز کاهش‌پذیر حضور ندارد و مقدار آن در فاز اکسایش‌پذیر نیز، بسیار کم

است. به طور کلی کادمیم پیوند قوی با فاز اکسایش پذیر برقرار نمی کند (Banerjee, 2003). حضور بخش قابل توجه کادمیم در فاز تبادل پذیر ناشی از شباهت شعاع یونی بین کادمیم و پتاسیم موجود در کانی های رسی است (Singh et al., 2005). حضور کادمیم در فاز کربنات احتمالاً به علت شباهت شعاع یونی کادمیم (۰/۹۷ آنگستروم) و کلسیم (۰/۹۹ آنگستروم) می باشد، زیرا کادمیم تمایل به هم ته نشینی با کربنات ها دارد (Korfali and Davies, 2004). به طور کلی به رغم غلظت کل پایین عنصر کادمیم در نمونه ها، دسترسی زیستی آن، به دلیل همراهی این عنصر با فازهای غیر باقی مانده در رسوبات رودخانه کارون بالا است.



شکل (۴-۱۵) توزیع کادمیم بین فازهای مختلف ژئوشیمیایی در رسوبات مورد مطالعه

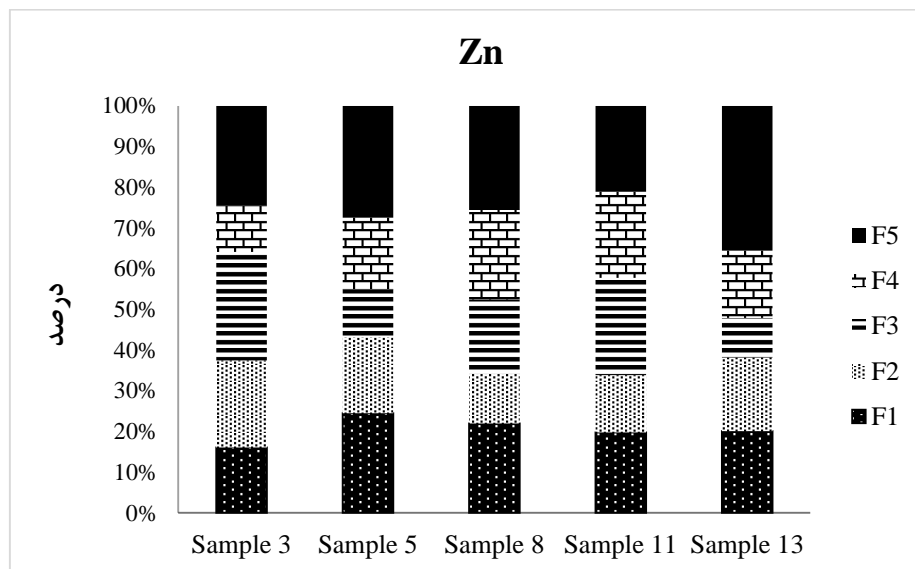
۴-۶-۴-۴ روی

با توجه به شکل (۴-۱۶) میانگین درصد همراهی روی در ۵ فاز استخراج شده به ترتیب زیر می باشد:

$$F_5(0.26/8) > F_1(0.20/4) > F_3(0.18/1) > F_4(0.17/7) > F_2(0.16/8)$$

مطابق با شکل (۴-۱۶) روی عمدتاً در فازهای غیرباقی مانده حضور دارد و بنابراین در رسوبات رودخانه کارون، روی دارای زیست دسترس پذیری بالایی است. حدود ۲۷ درصد روی در ارتباط با جزء باقی مانده است، این می تواند به حضور این عنصر در ساختارهای بلوری کانی های اولیه و ثانویه ارتباط داشته

باشد. ارتباط روی با فاز کربنات، احتمالاً به دلیل شباهت شعاع یونی این عناصر با کلسیم است (Korfali and Davies, 2004). گونه‌سازی روی در جزء متصل به اکسیدهای آهن و منگنز در رسوبات و خاک‌ها به علت افینیت روی به این جزء می‌باشد (Kabata-Pendias and Pendias, 2001). مجموع درصدهای فلز روی در دو فاز F₂ و F₃ نشان می‌دهد که با تغییر pH و شرایط رداکس، این فلز می‌تواند از سطح رسوبات آزاد شده و وارد فاز محلول شود.



شکل (۴-۱۶) توزیع روی بین فازهای مختلف ژئوشیمیایی در رسوبات مورد مطالعه

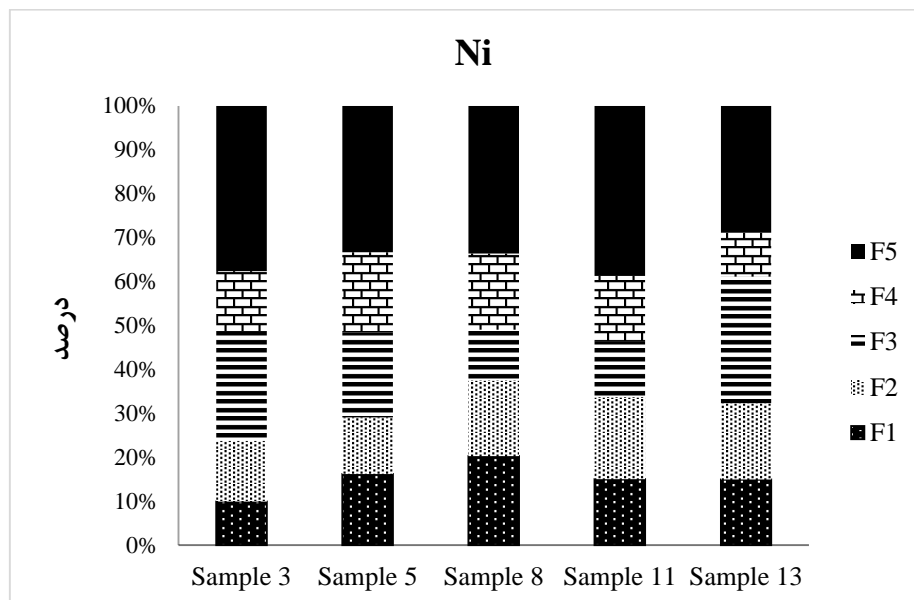
۴-۶-۵- نیکل

بر اساس نتایج به دست آمده (شکل ۴-۱۷) میانگین درصد همراهی نیکل در ۵ فاز استخراج شده به ترتیب زیر می‌باشد:

$$F_5(35/4) > F_3(20) > F_2(16) > F_1(15) > F_4(14/8)$$

طبق نتایج بدست آمده، درصد نیکل در فاز باقی‌مانده (۳۵/۴٪) است. ارتباط نیکل با فاز باقی‌مانده ممکن است به این علت باشد که Ni^{2+} در مقایسه با دیگر فلزات دو ظرفیتی متداول، دارای پتانسیل بالای غنی‌شدگی در کانی‌های رسی می‌باشد (Banerjee, 2003). بعد از فاز باقی‌مانده بیشترین درصد

نیکل در فاز کاهش پذیر حضور دارد که عمدتاً به دلیل افینیت‌های بالای نیکل با اکسی‌هیدروکسیدهای آهن و منگنز می‌باشد (Zhou, 2011). مقدار کم نیکل در فازهای تبادل پذیر و کربنات احتمالاً به دلیل pH خنثی تا قلیایی نمونه‌ها است، چرا که نیکل در شرایط بسیار اسیدی قادر به تحرک است. با توجه به میانگین غلظت نیکل در فازهای مختلف، درصد آن در فازهای غیر باقی‌مانده بیشتر از فاز باقی‌مانده است که نشان‌دهنده زیست‌دسترس پذیری بالای نیکل در رسوبات رودخانه کارون می‌باشد.



شکل (۴-۱۷) توزیع نیکل بین فازهای مختلف ژئوشیمیایی در رسوبات مورد مطالعه

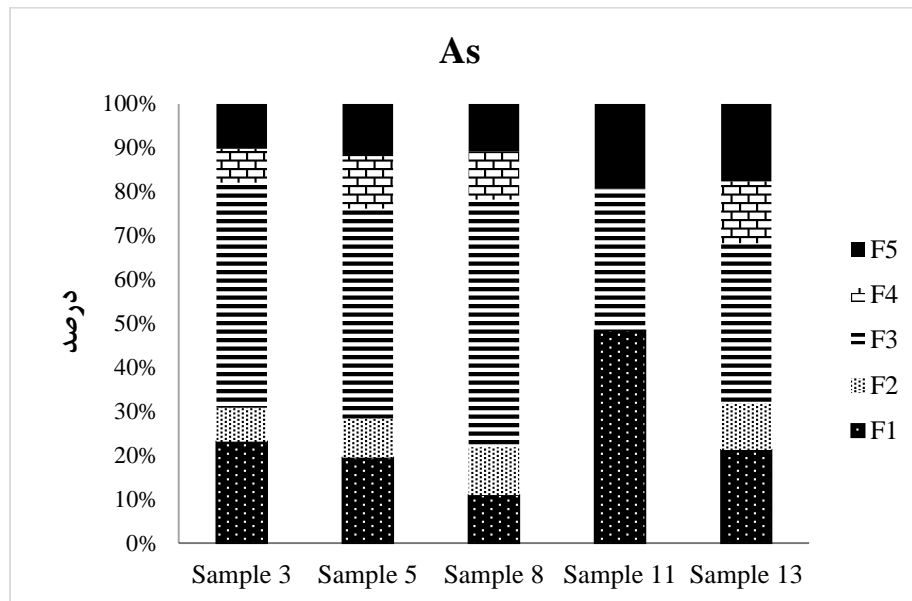
۴-۶-۶- آرسنیک

با توجه به شکل (۴-۱۸)، میانگین درصد همراهی نیکل در ۵ فاز استخراج شده به ترتیب زیر می‌باشد:

$$F_3(0.44/8) > F_1(0.24/5) > F_5(0.14) > F_4(0.8/9) > F_2(0.7/6)$$

بنابراین آرسنیک عمدتاً در فاز متصل به اکسیدهای آهن و منگنز (۰.۴۴/۸۲٪) حضور دارد. در نتیجه، با تغییر شرایط رد اکس این عنصر می‌تواند از سطح رسوبات آزاد شده و وارد فاز محلول شود. ارتباط قوی آرسنیک با F_3 ، احتمالاً به علت ویژگی‌های ژئوشیمیایی این عنصر با اکسیدهای آهن و منگنز در خاک و رسوبات با $pH > 7$ است (Kabata-Pendias, 2011). سپس بیشترین مقدار آن در فاز تبادل پذیر

(۲۴/۵٪) قرار دارد. مقدار آرسنیک در فاز باقی‌مانده چندان زیاد نیست (۱۴٪)، که می‌تواند نشان‌دهنده‌ی تحرک بالای این عنصر و منشأ انسانزاد آن باشد.



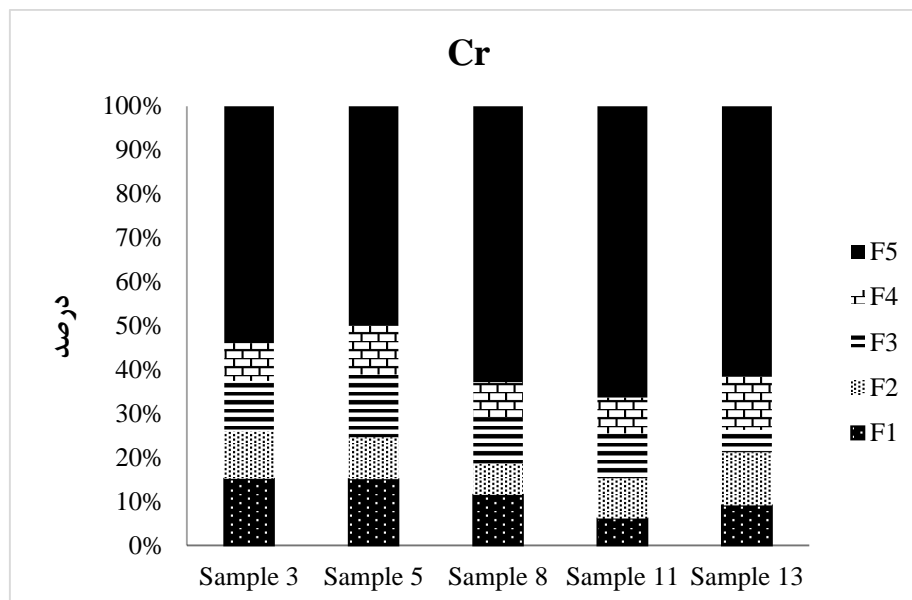
شکل (۴-۱۸) توزیع آرسنیک بین فازهای مختلف ژئوشیمیایی در رسوبات مورد مطالعه

۴-۶-۷- کروم

با توجه به شکل (۴-۱۹) میانگین درصد همراهی کروم در ۵ فاز استخراج شده به ترتیب زیر می‌باشد:

$$F_5(۵۸/۹) > F_1(۱۱/۳) > F_3(۱۰/۳) > F_2(۹/۷) > F_4(۹/۶)$$

عنصر کروم عمدتاً در جزء باقی‌مانده (۵۸/۹٪) حضور دارد. همراهی کروم با فاز باقی‌مانده به دلیل این است که کروم عمدتاً در شبکه‌های کانی‌های رسی حضور دارد (Yuan et al., 2004)، زیرا Cr^{3+} جایگزین Al^{3+} و Fe^{3+} در کانی‌های سیلیکاته به خصوص رس‌ها می‌شود (Chen et al., 2005). فلزات در ارتباط با جزء باقی‌مانده احتمالاً در مواد معدنی یا کانی‌های آلومینوسیلیکات قرار می‌گیرند و بعید است که از طریق جداسازی یا تفکیک به محیط آبدین رها شوند. میزان کم کروم در فازهای تبادل‌پذیر و کربنات همراه با غلظت بالای آن در فاز باقی‌مانده نشان‌دهنده‌ی تحرک و زیست‌دسترس‌پذیری کم این عنصر در رسوبات رودخانه کارون می‌باشد، هر چند غلظت این عنصر در مقایسه با استانداردهای جهانی بالاتر از سایر عناصر مورد مطالعه است.



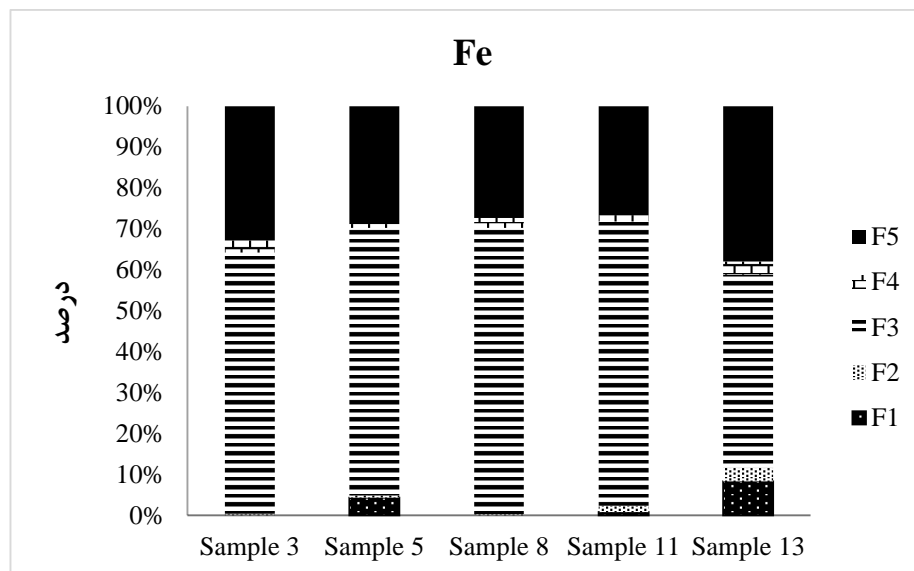
شکل (۴-۱۹) توزیع کروم بین فازهای مختلف ژئوشیمیایی در رسوبات مورد مطالعه

۴-۶-۸- آهن

با توجه به شکل (۴-۲۰) میانگین درصد همراهی آهن در ۵ فاز استخراج شده به ترتیب زیر می‌باشد:

$$F_3(63/1) > F_5(30/7) > F_1(3) > F_4(2/2) > F_2(1/2)$$

آهن یکی از فراوانترین عناصر موجود در پوسته زمین است و بنابراین بیشترین فراوانی را در همه‌ی رسوبات دارد (Koronia and Greece, 2004). مطابق با شکل نشان داده شده بیشترین مقدار آهن در فاز متصل به اکسیدهای آهن و منگنز (63/1) دیده می‌شود (شکل ۴-۲۰). فلزات قرار گرفته در این فاز تحت شرایط احیایی ناپایدار هستند. این شرایط به آزاد شدن یون‌های فلزی به فاز محلول منجر می‌شود. بعد از فاز سوم بیشترین مقدار آهن در فاز باقی‌مانده (30/7) قرار دارد. شیمی آهن می‌تواند ارتباط کم آهن با فاز کربنات رسوبات مورد مطالعه را توضیح دهد زیرا تشکیل Fe-کربنات به شرایط به شدت احیا کننده نیاز دارد (Korfali and Davise, 2044).



شکل (۴-۲۰) توزیع آهن بین فازهای مختلف ژئوشیمیایی در رسوبات مورد مطالعه

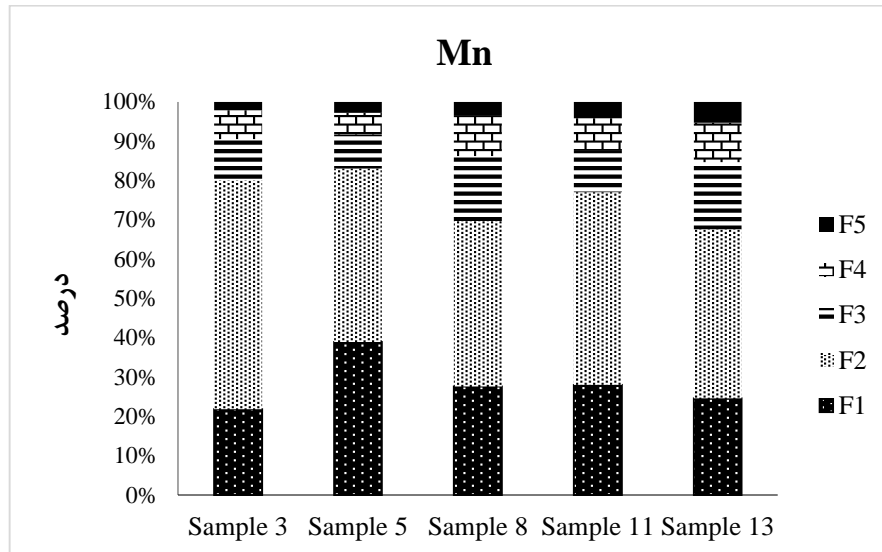
۴-۶-۹- منگنز

با توجه به شکل (۴-۲۱) میانگین درصد همراهی منگنز در ۵ فاز استخراج شده به ترتیب زیر می‌باشد:

$$F_2(.47) > F_1(.28/1) > F_3(.12/6) > F_4(.8/3) > F_5(.3/5)$$

بنابراین منگنز عمدتاً در پیوند با فاز کربناته (۰.۴۷٪) قرار دارد که احتمالاً به علت ویژگی‌های شیمیایی آن است. شعاع یونی Mn^{2+} (۰/۹۱ آنگستروم) شبیه شعاع یونی Ca^{2+} (۱/۰۸ آنگستروم) و Mg^{2+} (۰/۸ آنگستروم) است (Shen et al., 2007). منگنز در جزء کربنات‌ها جذب سطحی ضعیفی دارد و روی رسوبات سطحی توسط نیروی الکترواستاتیک ضعیفی نگه‌داشته می‌شود. بنابراین ممکن است از طریق فرآیندهای تبادل یونی و جداسازی فاز منگنز-کربنات آزاد شود (Pertsemli and Vousta, 2007; Yuan et al., 2004; Caplat et al., 2005). به ویژه اگر شرایط اسیدی‌تر شود (Tessier et al., 1979; Yuan et al., 2004). به طور میانگین ۱۲/۶٪ منگنز در جزء قابل احیا حضور دارد و اگر رسوب در معرض شرایط احیا کننده باشد، ممکن است آزاد شود، (به طور مثال در فصل تر). در نهایت

با توجه به غلظت زیاد منگنز در فازهای غیر باقی مانده می توان گفت که این عنصر زیست دسترس پذیر می باشد.



شکل (۴-۲۱) توزیع منگنز بین فازهای مختلف ژئوشیمیایی در رسوبات مورد مطالعه

۴-۷- شاخص های کیفی رسوب با استفاده از نتایج استخراج ترتیبی

۴-۷-۱- ضریب آلودگی انفرادی و کلی

در جدول (۴-۶) ضریب آلودگی انفرادی و کلی (به ترتیب ICF و GCF) رسوبات رودخانه کارون ارائه شده است. ICF منعکس کننده آلودگی توسط یک آلاینده و GCF منعکس کننده ی خطرات بالقوه کلی ایجاد شده توسط عناصر سمی در محیط زیست است. مطابق جدول (۴-۶)، و شکل (۴-۲۲) مقادیر میانگین ICF در رسوبات رودخانه کارون به ترتیب زیر کاهش می یابد:

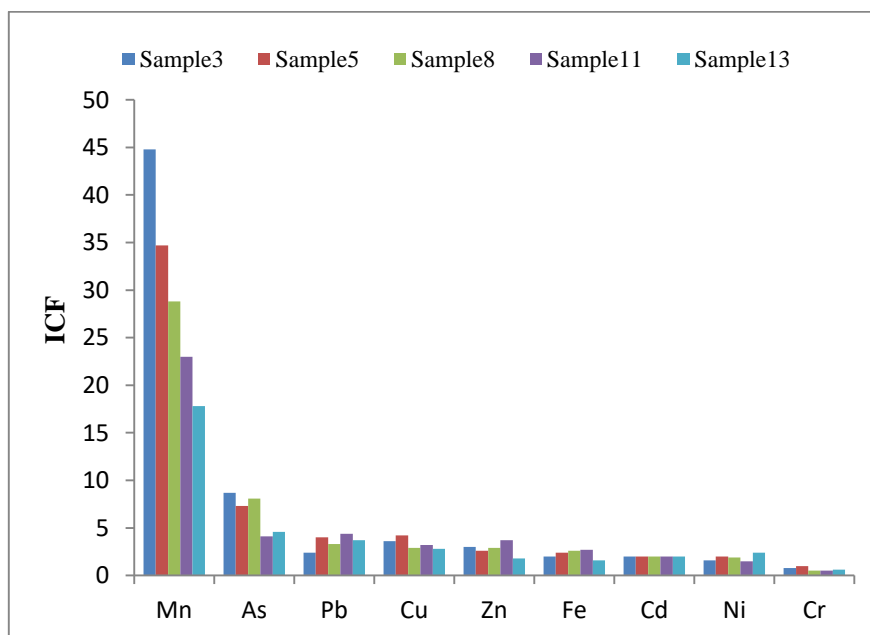
Mn (۲۹/۸) > As (۶/۵) > Pb (۳/۵) > Cu (۳/۳) > Zn (۲/۸) > Fe (۲/۲) > Cd (۲) > Ni (۱/۸) > Cr (۰/۶)

این روند نشان می دهد منگنز و آرسنیک بیشترین، و کروم و نیکل کمترین ریسک آلودگی را نشان می دهند. شکل (۴-۲۲) و شکل (۴-۲۳) نشان می دهد که سایت های ۳، ۵ و ۸ بیشترین مقدار ICF و

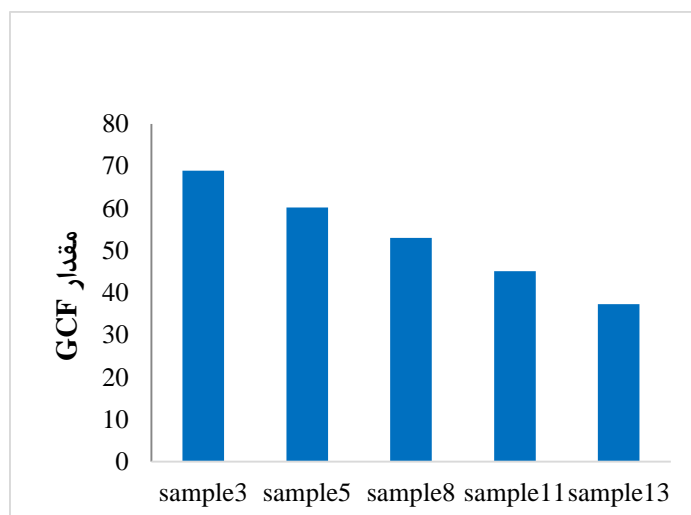
GCF را دارند و همچنین به سمت پایین دست رودخانه مقدار آن‌ها کاهش می‌یابد که ممکن است به خاطر خودپالایی رودخانه در طول مسیر باشد.

جدول (۴-۶) فاکتورهای آلودگی انفرادی و کلی در رسوبات رودخانه کارون

شماره نمونه	As	Cd	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn	GCF
۳	۸/۷	۲	۰/۸	۳/۶	۲	۴۴/۸	۱/۶	۲/۴	۳	۶۸/۹
۵	۷/۳	۲	۱	۴/۲	۲/۴	۳۴/۷	۲	۴	۲/۶	۶۰/۲
۸	۸/۱	۲	۰/۵	۲/۹	۲/۶	۲۸/۸	۱/۹	۳/۳	۲/۹	۵۳
۱۱	۴/۱	۲	۰/۵	۳/۲	۲/۷	۲۳	۱/۵	۴/۴	۳/۷	۴۵/۱
۱۳	۴/۶	۲	۰/۶	۲/۸	۱/۶	۱۷/۸	۲/۴	۳/۷	۱/۸	۳۷/۳
میانگین	۶/۵	۲	۰/۶	۳/۳	۲/۲	۲۹/۸	۱/۸	۳/۵	۲/۸	۵۲/۹



شکل (۴-۲۲) مقادیر ICF در ایستگاه‌های مختلف نمونه‌برداری



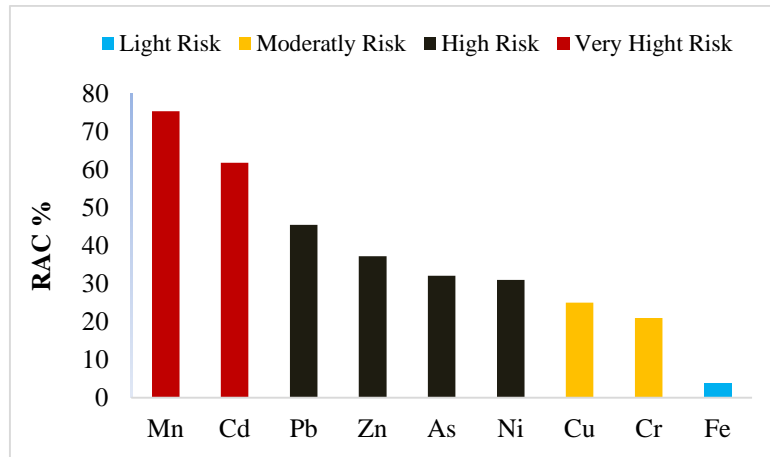
شکل (۲۳-۴) مقدار GCF در ایستگاه‌های مختلف نمونه‌برداری

۴-۷-۲- کد ارزیابی ریسک

کد ارزیابی ریسک شاخصی است که احتمال خطر زیست‌محیطی را نشان می‌دهد و از طریق محاسبه‌ی غلظت عناصر در فازهای تبادل‌پذیر و کربنات محاسبه می‌شود (Perin et al., 1985). بر اساس جدول (۷-۴) و شکل (۴-۲۴)، آهن در رده ریسک پایین، کروم و مس در رده ریسک متوسط، نیکل، روی، سرب و آرسنیک در رده دارای ریسک بالا، و کادمیم و منگنز در رده دارای ریسک بسیار بالا قرار می‌گیرند.

جدول (۷-۴) مقادیر کد ارزیابی ریسک عناصر بالقوه سمی برای نمونه‌های رسوب رودخانه کارون

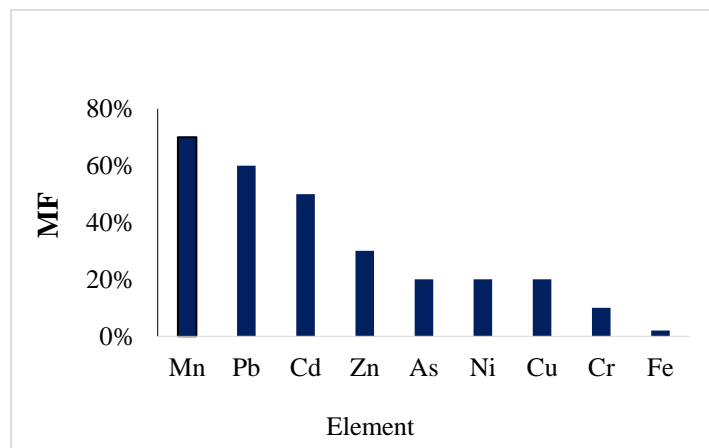
As	Cd	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn	شماره نمونه
۳۰/۶	۷۱/۳	۲۵/۸	۱۷/۳	۰/۴	۷۹/۹	۲۴	۳۶/۴	۳۷/۳	۳
۲۸/۳	۶۶/۶	۲۴/۵	۲۷	۴/۸	۸۲/۹	۲۹	۳۳/۳	۴۳/۱	۵
۲۱/۸	۷۱/۳	۱۸/۵	۲۳/۳	۰/۳	۶۹/۶	۳۷/۴	۳۹/۹	۳۴	۸
۴۸/۳	۶۶/۶	۱۵/۲	۳۵/۲	۲/۲	۷۷	۳۳/۷	۶۲/۹	۳۳/۷	۱۱
۳۱/۶	۳۳/۳	۲۱/۱	۲۲/۸	۱۱/۵	۶۷/۵	۳۲/۱	۵۵/۲	۳۸/۱	۱۳
۳۲/۱	۶۱/۸	۲۱	۲۵	۳/۸	۷۵/۳	۳۱	۴۵/۵	۳۷/۲	میانگین



شکل (۴-۲۴) میانگین مقادیر کد ارزیابی ریسک عناصر در نمونه‌های رسوب رودخانه کارون

۴-۷-۳- ضریب تحرک

تحرک^{۳۰} عناصر بالقوه سمی به ترتیب مراحل استخراج ترتیبی، کاهش می‌یابد (Mahanta and Bhattacharyya, 2011)، بنابراین عناصر بیشترین تحرک را در فاز تبادل‌پذیر (F₁) و کربنات (F₂) دارند (Alomary and Belhadj, 2007; Yan et al., 2010). در نمونه‌های مورد مطالعه، ضریب تحرک عناصر مورد مطالعه بین ۲ درصد (برای آهن) تا ۷۰ درصد (برای منگنز) متغیر است. تغییر مقادیر ضریب تحرک عناصر مورد مطالعه در رسوبات رودخانه کارون در شکل (۴-۲۵) نشان داده شده است. با توجه به این شکل، عناصر کادمیم، منگنز، سرب و روی دارای تحرک و زیست‌دسترسی بالایی هستند.



شکل (۴-۲۵) ضریب تحرک عناصر مورد مطالعه در نمونه‌های رسوب مورد مطالعه

³⁰ Mobility

فصل پنجم

تیج کیری و پشہادا

۵-۱- نتایج

- ۱- بررسی پارامترهای فیزیکوشیمیایی در نمونه‌های رسوب نشان داد که pH رسوبات در محدوده‌ی خنثی تا قلیایی قرار دارد که احتمالاً به حضور ماسه سنگ‌های آهکی سازند آجاجاری مرتبط است.
- ۲- میزان ماده آلی در رسوبات رودخانه کارون در محدوده‌ی ۰/۴ تا ۴/۹ درصد متغیر است. بیشترین میزان ماده آلی در منطقه مورد بررسی مربوط به ایستگاه ۸ می‌باشد، این می‌تواند به دلیل کاربری مسکونی-کشاورزی در اطراف این ایستگاه باشد.
- ۳- ظرفیت تبادل کاتیونی، تابعی از حضور رس، اکسیدهای آهن و منگنز و ماده آلی در رسوبات است. حضور کربنات کلسیم می‌تواند CEC رسوبات را کاهش دهد، بنابراین مقدار CEC پایین رسوبات رودخانه کارون ناشی از میزان بالای کربنات کلسیم نمونه‌ها (بین ۲۲/۵ تا ۴۹ درصد) است.
- ۴- بالاترین هدایت الکتریکی در ایستگاه ۸ مشاهده می‌شود که می‌تواند به دلیل تخلیه پساب‌های کشاورزی و شهری به رودخانه باشد.
- ۵- مقایسه غلظت عناصر بالقوه سمی در رسوبات رودخانه کارون با استانداردهای جهانی نشان می‌دهد که میانگین غلظت کروم در رسوبات رودخانه کارون بالاتر از استانداردهای جهانی است.
- ۶- بررسی نقشه‌های پراکندگی غلظت نشان می‌دهد که ایستگاه ۱۳ دارای بالاترین غلظت از عناصر مس، روی، نیکل و آرسنیک می‌باشد، که این را می‌توان به تخلیه حجم بسیار زیاد پساب تصفیه‌خانه برداشت آب شرکت فولاد ارتباط داد.
- ۷- با توجه به مقادیر ضریب غنی‌شدگی آرسنیک، سرب، مس، نیکل و روی نبود غنی‌شدگی تا غنی‌شدگی اندک و فلزات کروم و کادمیم غنی‌شدگی متوسط را نشان می‌دهد. محاسبه‌ی ضریب

زمین‌انباشت نیز نشان می‌دهد که رسوبات رودخانه کارون از نظر کیفیت زیست‌محیطی برای تمام عناصر در ایستگاه‌های مختلف در رده‌ی غیر آلوده تا کمی آلوده قرار دارند.

۸- براساس طبقه‌بندی شاخص ریسک اکولوژیکی، رسوبات رودخانه کارون نسبت به عناصر مس، سرب، روی، کروم، آرسنیک و نیکل در رده آلودگی کم و نسبت به کادمیم در رده‌ی آلودگی متوسط قرار دارند. از طرف دیگر، با توجه به شاخص خطر برای هر عنصر، شاخص خطر اکولوژیکی بالقوه در رده خطر اکولوژیکی بالقوه کم ($PERI < 150$) قرار دارد.

۹- بر اساس مقایسه غلظت عناصر بالقوه سمّی با شاخص‌های کیفی رسوب، رسوبات رودخانه کارون در طول مسیر نمونه‌برداری تنها نسبت به نیکل و کروم در بعضی ایستگاه‌ها می‌توانند دارای اثرات مضر باشد.

۱۰- مطابق با ضریب آلودگی انفرادی (ICF) و ضریب آلودگی کلی (GCF)، ایستگاه‌های ۳، ۵ و ۸ بیشترین مقدار این ضرایب را دارند و همچنین به سمت پایین دست رودخانه، مقدار آن‌ها کاهش می‌یابد که ممکن است بخاطر خودپالایی رودخانه در طول مسیر باشد.

۱۱- براساس نتایج بدست آمده از روش استخراج ترتیبی ۷۸ درصد مس، ۷۷/۶ درصد سرب، ۶۱/۸ درصد کادمیم، ۷۳ درصد روی، ۶۵/۸ درصد نیکل، ۸۵/۸ درصد آرسنیک، ۶۰/۹ درصد کروم، ۶۹/۵ درصد آهن و ۹۶ درصد منگنز در فازهای غیر باقی‌مانده قرار دارند، بنابراین این عناصر در رسوبات رودخانه کارون زیست‌دسترس‌پذیر و دارای منشاء عمدتاً انسانزاد می‌باشند.

۱۲- از کد ارزیابی ریسک (RAC) برای تعیین شدت آلودگی نمونه‌های رسوب استفاده شد. بر اساس RAC، آهن در رده ریسک پایین، کروم و مس در رده ریسک متوسط، نیکل، روی، سرب و آرسنیک در رده دارای ریسک بالا، و کادمیم و منگنز در رده دارای ریسک بسیار بالا قرار دارند.

۱۳- بر اساس ضریب تحرک عناصر، کادمیم، منگنز، سرب و روی در رسوبات رودخانه کارون نسبت به سایر عناصر دارای تحرک و زیست‌دسترس‌پذیری بالایی هستند.

۵-۲- پیشنهادها

۱- برداشت مغزه‌های رسوبی از نقاط مختلف رودخانه و بررسی تغییر غلظت عناصر در پروفیل رسوبات.

۲- بررسی وضعیت آلاینده‌ها در فصول مختلف سال.

۳- شناسایی کلیه منابع آلاینده در طول رودخانه کارون و بررسی کمی و کیفی فاضلاب‌ها، رواناب‌های شهری، کشاورزی و صنعتی وارد شونده به داخل رودخانه.

۴- مطالعه کانی‌شناسی نمونه‌های رسوب با استفاده از روش XRD

منابع فارسی

- اسماعیلی، ب.، امیری سامانی، ع.، (۱۳۸۹). سن یابی لرزه خیزی گسل اهواز و جابه جایی مسیر کارون با روش ترمو لومینسانس و ژئوتکنیک. نشریه علوم زمین، شماره ۹۴، صفحات ۷۸ - ۶۹.
- ایبای ج. ن.، (۱۳۹۰). "مبانی زمین‌شیمی زیست‌محیطی". فرید مر، سروش مدبری، گیتی فرقانی تهرانی چاپ اول، مرکز نشر دانشگاهی، ۶۷۰ ص.
- انصاری دزفولی، م.، چرم، م.، شفاعی بجستان، م.، محمودی کردستانی، س.، (۱۳۸۵). "بررسی وضعیت آلودگی رسوبات رودخانه کارون بزرگ با عناصر سنگین آلاینده، حد فاصل بند قیر تا جنوب اهواز (ام‌الطیر)". هفتمین سمینار بین‌المللی مهندسی رودخانه.
- بابایی، ع.، نظری خوراسگانی، ز.، احمدپور، ا.، حسین‌زاده، م.، (۱۳۹۴). مطالعه و پهنه‌بندی آلودگی رسوبات رودخانه کارون به ترکیبات آلکیل مختل‌کننده غدد درون‌ریز. نشریه سلامت و محیط زیست جلد ۷، شماره ۴، صفحات ۵۷۸-۵۶۹.
- سیف، ع.، نجمی، ن.، (۱۳۹۲). بارزسازی تغییرات پیچان رودهای کارون با استفاده از تصاویر چند زمانه IRS و Landsat. فصلنامه تحقیقات جغرافیایی، شماره مقاله ۹۲۱، صفحات ۲۲۸-۲۱۳.
- شکری کوچک، س.، بهنیا، ع.، (۱۳۹۰). تأثیر پدیده جزیره گرمایی بر تغییر اقلیم محلی در کلان شهر اهواز. نشریه علوم و مهندسی آبیاری (مجله علمی کشاورزی)، دوره ۳۴، شماره ۱، صفحات ۴۳ - ۳۵.
- شهنواز، م.، چرم، م.، حسونی‌زاده، ه.، (۱۳۸۸). "شناخت و بهره‌وری رسوبات رودخانه کارون در کشاورزی با مطالعه خصوصیات فیزیکی - شیمیایی و غلظت عناصر سنگین در رسوبات". نشریه آب و فاضلاب، دوره ۲۰ - شماره ۳ - (مسلسل ۷۱)، از صفحه ۹۴ تا صفحه ۹۸.
- کلاچیان، ح.، چرم، م.، حسینی زارع، ن.، (۱۳۹۰). "بررسی واکنش‌های جذبی آفت کش لیندین در رسوبات رودخانه کارون (بازه اهواز - خرمشهر)". نشریه مهندسی زراعی (مجله علمی کشاورزی)، دوره ۳۴، شماره ۲، صفحات ۶۸ - ۵۷.

فرقانی تهرانی، گ.، مر، ف.، (۱۳۹۱). "کاربرد تکنیک‌های گونه‌سازی عناصر جزئی در رسوبات و خاک". اولین همایش تخصصی کاربرد شیمی در علوم زمین، سازمان زمین‌شناسی و اکتشافات معدنی کشور.

نقشه زمین‌شناسی ۱:۱۰۰۰۰۰ شهر اهواز. شرکت ملی نفت ایران.

منابع لاتین

- Afkhami, M., Shariat, M., Jaafarzadeh, N., Ghadiri, H. & Nabizadeh, R. (2007). "Developing a water quality management model for Karun and Dez rivers". *Iranian Journal of Environmental Health Science & Engineering*, 4, 99-106.
- Afrah A. Maktoof, Basim Y. ALKhafaji, Zahraa Z. Al-janabi. (2014) "Evaluation of Total Hydrocarbons Levels and Traces Metals in Water and Sediment from Main Outfall Drain in Al -Nassiriya City/Southern Iraq". *Natural Resources*, 5, 795-803.
- Abdolapur Monikh, F., A.R. Safahieh, A. Savari and A.M. Doraghi.(2013). "Heavy metal concentration in sediment, benthic, benthopelagic and pelagic fish species from Musa Estuary (Persian Gulf)". *Environmental Monitoring and Assessment*, 185, 215–222.
- Alomary, A.A., Belhadj, S. (2007) “. Determination of heavy metals (Cd, Cr, Cu, Fe, Ni, Pb, Zn) by ICP-OES and their speciation in Algerian Mediterranean sea sediments after a five-stage sequential extraction procedure”. *Environmental Monitoring and Assessment*, 135, 265–280.
- Armid, A., Shinjo, R., Zaeni, A., Sani, A., Ruslan, R. (2014). "The distribution of heavy metals including Pb, Cd and Cr in Kendari Bay surficial sediments". *Marine Pollution Bulletin*, 84, 373–378.
- Bermejo.J.C.S., Beltran. R., Ariza. J.L.G. (2003). "Spatial variations of heavy metals contamination in sediments from Odiel river (Southwest Spain)". *Environment Internationl*, 29, 69-77.
- Burger, J., & Gochfeld, M. (2005). "Heavy metals in commercial fish in New Jersey". *Environmental Research*, 99, 403–412.
- Bowen, H.J.M. (1979). "Environmental chemistry of the elements". Academic Press, New York, 333p.
- Bohn H. L., Strawn D. G., and O'Connor G. A. (2015). "Soil chemistry". John Wiley & Sons.

Baeyens, W., Brauwere, A. D., Brion, N., Gieter, M. D. & Leermakers, M. (2007). "Arsenic speciation in the River Zenne, Belgium". *Science of the Total Environment*, 384, 409-419.

Banerjee, A.D.K. (2003). "Heavy metal levels and solid phase speciation in street dusts of Delhi, India". *Environmental Pollution*, 123, 95-105.

Calmano, W. Forstner, U. (1983). "Chemical extraction of heavy metals in polluted river sediments in central Europe". *Science of the Total Environment*, 28, 77-90.

Caplat, C. Texier, H. Barillier, D. and Lelievre, C. (2005). "Heavy metals mobility in harbour contaminated sediments: The case of Port-en-Bessin". *Marine Pollution Bulletin*, 50, 504-511.

Celino, J.J. Cordeiro, O. M de Oliveira. Gisele Mara Hadlich, Antônio Fernando de Souza Queiroz & Karina Santos Garcia. (2008). "Assessment of contamination by trace metals and petroleum hydrocarbons in sediments from the tropical estuary of Todos os Santos Bay". Brazil. *Revista Brasileira de Geociências*, 38, 753-760.

Christophoridis, C. Dedepsidis, D. Fytianos, K. (2009). "Occurrence and distribution of selected heavy metals in the surface sediments of Thermaikos Gulf, N. Greece". Assessment using pollution indicators. *Journal of Hazardous Materials*. 168, 1082-1091.

Chung, J .Y. Yu, S. D. Hong, Y. S. (2014). "Environmental Source of Arsenic Exposure". *Preventive Medicine and Public Health*, 47, pp. 253-257.

Chen, T.B. Zheng, Y.M. Lei, M. Huang, Z.C. Wu, H.T. Chen, H. Fan, K.K. Yu, K. Wu, X. Tian, Q.Z. (2005). "Assessment of heavy metal pollution in surface soils of urban parks in Beijing, China". *Chemosphere*, 60, 542-551.

D. W. NELSON AND L. E. SOMMERS. (1982). Total Carbon, Organic Carbon, and Organic Matter. Purdue University West Lafayette, Indiana.

Darvish Bastami, K. Bagheri, H. Kheirabadi, V. Ghorbanzadeh Zaferani, GH. Teymori, M. B. Hamzehpoor, A. Soltani, F. Haghparast, S. Moussavi Harami, B. R. Farzaneh Ghorghani, N. Ganji, S. (2014). "Distribution and ecological risk assessment of heavy metals in surface sediments along southeast coast of the Caspian Sea". *Marine Pollution Bulletin*, 81, 262-267.

Demirak. A. Yilmaz.F. Tuna. A.L. Ozdemir.N. (2006). "Heavy metals in water, sediment and tissues of *Leuciscus cephalus* from a stream in southwestern Turkey". *Chemosphere*, 63, 1451-1458.

Diagomanolin, V. Farhang, M. Ghazi-Khansari, M. & Jafarzadeh, N. (2004). "Heavy metals (Ni, Cr, Cu) in the Karoon waterway river, Iran". *Toxicology Letters*, 151, 63-67.

- Du Laing, G. De Vos, R. Vandecasteele, B. Lesage, E. Tack, F.M.G. and Verloo, M.G. (2008). "Effect of salinity on heavy metal mobility and availability in intertidal sediments of the Scheldt estuary". *Estuarine Coastal Shelf Science*, 77, 569-602.
- Ebrahimpour, M . Mushrifah, I. (2008). "Heavy metal concentrations in water and sediments in Tasik Chini, a freshwater lake, Malaysia". *Environmental Monitoring and Assessment* ,141, 297–307
- F.J.M. Al-Imarah, S.A. Ali , A.A. Ali. (2010). "Temporal and spatial variations of petroleum hydrocarbons in water and sediments from Northern parts of Shatt Al-Arab River, Iraq". *Mesopotamian Journal of Marine Science*, 25, 65 – 74.
- Farkas. A. Erratico. C. Vigano. L. (2007). "Assessment of the environmental significance of heavy metal pollution in surficial sediments of the River Po". *Chemosphere* ,68, 761–768.
- Feng, Sh., Renmei, L., Amjad, A., Amanullah, M., Di, G., Ronghua, L., Xining, S., Mukesh Kumar, A., Quan, W., Zengqiang. (2017). "Spatial distribution and risk assessment of heavy metals in soil near a Pb/Zn smelter in Feng County, China". *Ecotoxicology and Environmental Safety*. 139, 254-262.
- Forghani, G. Moore, F. and Qishlaqi, A. (2012). "The Concentration and Partitioning of Heavy Metals in Surface Sediments of the Maharlu Lake, SW Iran". *Soil and Sediment Contamination an International*, 21, 872–888.
- Forstner, U. Wittmann, G.T.W. (1981). "Metal Pollution in the Aquatic Environment, second ed". *Springer, Berlin*, p. 486.
- Förstner, U. & Salomons, W. (1980). "Trace metal analysis on polluted sediments: Part I: Assessment of sources and intensities". *Environmental Technology*, 1, 494-505.
- Fristachi, Harlal Choudhury. (2017). Cadmium. *International Encyclopedia of Public Health*. 316-319.
- Fuentes, A. Lloréns, M. Sáez, J. Soler, A. Aguilar, M.I. Ortuño, J.F. et al. (2004). "Simple and sequential extractions of heavy metals from different sewage sludges". *Chemosphere*, 54, 1039–1047.
- Fytianos, K. Lourantou,A. (2004). "Speciation of elements in sediment samples collected at lakes Volvi and Koronia, N. Greece". *Environment International*, 30, 11 – 17.
- Gong, C. Ma, L. Cheng, H. Liu, Y. Xu, D. Li, B. Liu, F. Ren, Y. Liu, Z. Zhao, C. Yang, K. Nie, H. Lang, C. (2014). "Characterization of the particle size fractions associated heavy metals in tropical arable soils from Hainan Island, China". *Journal of Geochemical Exploration*,139, 109–114.

Greany, K. (2005). "An assessment of heavy metal contamination in the marinesediments of Las Perlas Archipelago, Gulf of Panama". Edinburgh: School of Life Sciences Heriot-Watt University. M. Sc. thesis.

Hakanson, L. (1980). An ecological risk index for aquatic pollution control. A sedimentological approach. *Water Research*, 14, 975- 1001.

Heisler, J. Glibert, P. M. Burkholder, J. M. Anderson, D. M. Cochlan, W. Dennison, W. C. Dortch, Q. Gobler, C. J. Heil, C. A. & HUMPHRIES, E. (2008). "Eutrophication and harmful algal blooms: a scientific consensus". *Harmful Algae*, 8, 3-13.

Henry, F. Amara, R. Courcot, L. Lacouture, D. & Bertho, M.-L. (2004)." Heavy metals in four fish species from the French coast of the Eastern English Channel and Southern Bight of the North Sea". *Environment International*, 30, 675–683.

Honglei, L. Liqing, L. Chengqing, Y. Baoqing, S. (2008). "Fraction distribution and risk assessment of heavy metals in sediments of Moshui Lake". *Journal of Environmental Sciences*. 20, 390–397.

Hu, N. Li, Z. Huang, P and Tao, CH. (2006). "Distribution and mobility of metals in agricultural soils near a copper smelter in South China". *Environmental Geochemistry and Health*, 28, 19–26.

Ikem, A. Egiebor, N. O. and Nyavor, K.(2003). "Trace elements in water, fish and sediment from Tuskegee Lake, southeastern U.S.A". *Water Air and Soil Polluiont*, 149, 51–75.

Jain, C. Singhal, D. & Sharma, M. (2005). "Metal pollution assessment of sediment and water in the river Hindon, India". *Environmental Monitoring and Assessment*, 105, 193-207.

Jiang, X. Teng, A. Xu, W. Liu, X. (2015). "Distribution and pollution assessment of heavy metals in surface sediments in the Yellow Sea". *Marine Pollution Bulletin*, 83, 366–375.

J.Kruopiene. (2007). "istribution of Heavy Metals in Sediments of the Nemunas River (Lithuania)". *Environmental Studies*, 16, 715-722.

Kachenko, A.G and Singh,B. (2006). "Heavy metals concentration in vegetabeles grown in urban and metal smelter contaminated sites in Ausrralia". *Water, Air, and Soil Pollution*,169, 101–123.

Kabala, C. Singh, B.R. (2001). "Fractionation and mobility of copper, lead and zinc in soil profiles in the vicinity of a copper smelter". *Environmental Quality*, 30, 485–492.

Kabata-Pendias A. & Pendias, H. (2001). "Trace elements in soils and plants". 3rd edn. CRC Press. LLC, Boca Raton.

- Kabata-Pendias A. (2010). "Trace elements in soils and plants". CRC press.
- Kabata-Pendias, A. (2011). Trace Elements in Soils and Plants, 4th ed. CRC Press, Boca Raton, FL, pp. 413.
- Kazemzadeh Khoei, J. AbdiBastami, A and Farmohammadi, S. (2013). "Oil-related Contamination in the Sediment and Water of Khark Island, Persian Gulf". *American-Eurasian Journal Agric. and Environmental Sciences*, 13, 1076-1079.
- Karamouz. M. Mahjouri.N. Kerachian. R. (2004). "River water quality zoning: A case study on Karoon and Dez river system, Iran". *Journal of Environmental Health Science and Engineering*, 1, 15–21.
- Kwon, Y. T. Lee, CH. W. (2001). "Ecological risk assessment of sediment in wastewater discharging area by means of metal speciation". *Microchemical Journal*, 70, 255–264.
- Kennedy, V. H. Sanchez, A. L. Oughton, D. H. & Rowland, A. P. (1997). "Use of single and sequential chemical extractants to assess radionuclide and heavy metal availability from soils for root uptake". *Analyst*, 122(8), 89R–100R.
- Klavins, M. Briede, A. Rodinov, V. Kokorite, I. Parele, E. Klavina, I. (2000). "Heavy metals in river of Lativa". *Sciences of the Total Environment*, 262, 175–183.
- Korfali, S. I. & Davies, B. E. (2004). "Speciation of metals in sediment and water in a river underlain by limestone: role of carbonate species for purification capacity of rivers". *Advances. Environmental Researcher*, 8, 599–612.
- Krishna AK, Govil PK. (2005). "Heavy metal distribution and contamination in soils of Thane-Belapur industrial development area, western Indian". *Environmental Geology*, 47, 1054–1061.
- Kucuksezgin, F. Kontas, A. Altay, O. Uluturhan, E. DarNlmaz, E. (2006). "Assessment of marine pollution in Izmir Bay: Nutrient, heavy metal and total hydrocarbon concentrations". *Environment International*, 32, 41 – 51.
- Kunwar P. Singh, Dinesh Mohan, Vinod K. Singh, Amrita Malik. (2005). "Studies on distribution and fractionation of heavy metals in Gomti river sediments—a tributary of the Ganges, India". *Journal of Hydrology*, 312, 14–27.
- Larsen.B. Jensen.A. (1989). "Evaluation of the sensitivity of sediment stations in pollution monitoring". *Marine Pollution Bulletin* , 20, 556–560.
- Lehr, J. H. Keeley, J. W. Lehr, J. K. & Kingery, T. B. (2005). Water encyclopedia, John Wiley & Sons.

- Li, F. Fan, ZH. Xiao, P. Oh, K. Ma, M. Hou, W. (2009). “Contamination, chemical speciation and vertical distribution of heavy metals in soils of an old and large industrial zone in Northeast China”. *Environmental Geology*, 57,1815–1823.
- Liang, G. Mao Lin, B. Z. Wu, S. Hou, H. Zhang, J. Qian, G. Huang, X. Zhou, J. (2017) . “Evaluation of heavy metal mobilization in creek sediment Influence of RAC values and ambient environmental factors”. *Science of the Total Environment* 607–608 1339–1347.
- Liu, G. Wang, J. Liu, X. Liu, X. Li, X. Ren, Y. Liming Dong, G .W. (2018). “Partitioning and geochemical fractions of heavy metals from geogenic and anthropogenic sources in various soil particle size fractions”. *Geoderma*, 312, 104–113.
- Liu, Z. Pan, S. Sun, Z. Ma, R. Chen, L. Wang, Y. Wang, S. (2015). “Heavy metal spatial variability and historical changes in the Yangtze River Estuary and North Jiangsu tidal flat”. *Marine Pollution Bulletin*, 98, 115–129.
- Li, M.S. Luo, Y.P. Su, Z.Y. (2007). “Heavy metal concentrations in soils and plant accumulation in a restored manganese mineland in Guangxi, South China”. *Environmental Pollution*, 147, 168–175.
- Li, X. H. Tang, ZH. L. Chu, F .Y. Yang, L. Y. (2011). “Characteristics of distribution and chemical speciation of heavy metals in environmental mediums around Jinchang mining city, Northwest China”. *Environmental Earth Sciences*, 64, 1667–1674.
- Li, Y. Zhao, Y. Peng, SH. Zhou,Q. Q. Ma, L. (2010). “Temporal and spatial trends of total petroleum hydrocarbons in the seawater of Bohai Bay, China from 1996 to 2005”. *Marine Pollution Bulletin* 60 238–243.
- Loska, K. & Wiechula, D.(2003). “Application of principal component analysis for the estimation of source of heavy metal contamination in surface sediments from the Rybnik Reservoir”. *Chemosphere*, 51, 723-733.
- Lu, X. Q. Werner, I. & Young, T. M. (2005). “Geochemistry and bioavailability of metals in sediments from northern San Francisco Bay”. *Environment International*, 31, 593– 602.
- Macdonald, D. D., Ingersoll, C. G., Berger, T. A. (2000) “Development and Evaluation of Consensus-Based Sediment Quality Guidelines for Freshwater Ecosystems”, *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, Vol. 14, 39. 20–31.
- Marg, B. Z. (2011). “Hazardous metals and Minerals pollution in India: Sources, toxicity and management”. A position paper, Indian National Science Academy, New Delhi.

Mahanta, M.J. Bhattacharyya, K.G. (2011). "Total concentrations, fractionation and mobility of heavy metals in soils of urban area of Guwahati, India". *Environmental Monitoring and Assessment*, 173, 221–240.

MacDonald, D.D. Ingersoll, C.G. Berger, T.A. (2000). "Development and evaluation of consensus-based sediment quality guidelines for freshwater ecosystems". *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 39, 20–31.

Marathe, R. Marathe, Y. & Sawant, C. (2011). "Sediment characteristics of Tapti River, Maharashtra, India". *International Journal of ChemTech Research*, 3, 1179-1183.

Micó, C. Recatalá, L. Peris, M. & Sánchez, J. (2006). "Assessing heavy metal sources in agricultural soils of an European Mediterranean area by multivariate analysis". *Chemosphere*, 65, 863-872.

Moore, F., Forghani, G., Qishlsqi, A. (2009) "Assessment of heavy metal contamination in water and surface sediments of the maharlu saline lake, SW Iran", *Iranian Journal of Science & Technology, Transaction A, Vol. 33, No. A1, PP. 43-55.*

Morales-Caselles, C. Kalman, J. Riba, I. & Delvalls, T. (2007). "Comparing sediment quality in Spanish littoral areas affected by acute (Prestige, 2002) and chronic (Bay of Algeciras) oil spills". *Environmental Pollution*, 146, 233-240.

Morera, M. T. Echeverria, J. C. Mazkarian, C. and Garrido, J. J. (2001). "Isotherms and sequential extraction procedures for evaluation sorption and distribution of heavy metals in soils". *Environmental Pollution*, 113, 135–144.

Mzimela, H. M. Wepener, V. & Cyrus, D. P. (2002). "The sublethal effect of copper and lead on the haematology and acid–base balance of the groovy mullet, *Lizza dumerili*". *Africa Journal of Aquatic Science*, 27, 39–46.

Naddafi, K. Honari, H. & Ahmadi, M. (2007). "Water quality trend analysis for the Karoon River in Iran". *Environmental Monitoring and Assessment*, 134, 305-312.

Najamuddin, Prartono, T. Sanusi, H.S. Nurjaya, IW. (2016). "Seasonal distribution and geochemical fractionation of heavy metals from surface sediment in a tropical estuary of Jeneberang River, Indonesia". *Marine Pollution Bulletin*, 111, 456–462.

Nendza, M. (2002). "Inventory of marine biotest methods for the evaluation of dredged material and sediments". *Chemosphere*, 48, 865-883.

Nemati, K. Nor Kartini Abu Bakar, Mhd. Radzi Abas, Sobhazadeh, E. (2011). "Speciation of heavy metals by modified BCR sequential extraction procedure in different depths of sediments from Sungai Buloh, Selangor, Malaysia". *Journal of Hazardous Materials*, 192, 402–410.

- Nitorisravut, S. and Simachaya, W. (2008). “Source Identification and Speciation of Metals in the Topsoil of the Khli Ti Watershed, Thailand”. *Water Air and Soil Pollution*, 194, 259–273.
- Nriagu, J. O. & Pacyna, J. M. (1988). “Quantitative assessment of worldwide contamination of air, water and soils by trace metals”. *Nature*, 333, 134-139.
- Olajire, A.A. (2003). “Levels and speciation of heavy metals in soils of industrial southern Nigeria”. *Environmental Monitoring and Assessment* 85:135–155.
- Ortiz-Hernández, L. E. Acevedo-Sandoval, O. A. and Flores-Castro, K. (2003). “Early Cretaceous intraplate seamounts from Guanajuato, central Mexico: geochemical and mineralogical data”. *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas*, 20(1), 27-40.
- Ozmen, M. Ayas, Z. Gungordu, A. Ekmekci, G. F. & Yerli, S. (2008). “Ecotoxicological assessment of water pollution in Sariyar Dam Lake, Turkey”. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 70, 163–173.
- Pan, Y. Wu, Z. Zhou, J. Zhao, J. Ruan, X. Liu, J. et al. (2013). “Chemical characteristics and risk assessment of typical municipal solid waste incineration (MSWI) fly ash in China”. *Journal of Hazardous Materials*, 261, 269–276.
- Pacle Decena, S. C. Sanita Arguelles, M. Liporada Robel, L. (2018). “Assessing Heavy Metal Contamination in Surface Sediments in an Urban River in the Philippines”. *Environmental Studies*, 27, 1983-9-1995.
- Pertsemli, E. and Vousta, D. (2007). “Distribution of heavy metals in Lakes Doirani and Kerkini, Northern Greece”. *Journal of Hazardous Materials*, 148, 529–537.
- Perin, G. Craboledda, L. Lucchese, M. Cirillo, R. Dotta, L. Zanetta, M. L. & Oro, A. A. (1985). “Heavy metal speciation in the sediments of northern Adriatic sea. A new approach for environmental toxicity determination. In: Lakkas, T. D. (Ed.), *Heavy Metals in the Environment*, Vol. 2, CEP Consultants. Edinborgh. P. 454–456.
- Praveena, S.M. Ahmed, A. Radojevic, M. Abdullah, M.H. Aris, A.Z. (2007). “FactorCluster Analysiis and enrichment study of mangrove sediment example from MANGROVE SABAH”. *Malaysian Journal of Analytical Sciences*, 11, 421- 430.
- Preuss, T. G. Hommen, U. Alix, A. Ashauer, R. Van den brink, P. Chapman, P. Ducrot, V. Forbes, V. Grimm, V. & Schäfer, D. (2009). “Mechanistic effect models for ecological risk assessment of chemicals (MEMoRisk)—a new SETAC-Europe Advisory Group”. *Environmental Science and Pollution Research*, 16, 250-252.
- Prego, R. Belzunce Segarra, M. J. Helios-rybicka, E. & Barciela, M. (1999). “Cadmium, manganese, nickel and lead contents in surface sediments of the lower Ulla River and its estuary (northwest Spain)”. *Boletín-Instituto Espanol de Oceanografía*, 15, 495-500.

- Rao, C. R. M. Sahuquillo, A. Lopez Sanchez J. F. (2007). "A Review of the Different Methods Applied in Environmental Geochemistry For Single and Sequential Extraction of Trace Elements in Soils and Related Materials". *Water Air and Soil Pollution*, 189, 291-333.
- R.P. Narwal, B. R. Singh. (1998). "Effect of Organic Materials on Partitioning, Extractability and Plant Uptake of Metals in an Alum Shale Soil". *Water, Air and Soil Pollution*, 103, 405- 421.
- Rafael Clemente, M. Pilar Bernal. (2006). "Fractionation of heavy metals and distribution of organic carbon in two contaminated soils amended with humic acids". *Chemosphere*, 64, 1264–1273.
- Serife Tokalio , glu , Senol Kartal, Latif Elçi. (2000). "Determination of heavy metals and their speciation in lake sediments by flame atomic absorption spectrometry after a four-stage sequential extraction procedure". *Analytica Chimica Acta*, 413, 33–40.
- Seralathan, P. Meenakshikutty, N. Asarafe, K. & Padmalal, D. (1993). "Sediment and organic carbon distributions in the Cochin harbour area". *Indian journal of marine sciences*, 22, 252-255.
- Shen, J., Liu, E. Zhu, Y. Hu, S. and Qu W. (2007). "Distribution and chemical fractionation of heavy metals in recent sediments from Lake Taihu, China". *Hydrobiologia*, 581, 141–150.
- Silva, C.S. Moreira, I.T. de Oliveira, O.M. Queiroz, A.F. Garcia, K.S., Falcão, B.A. Escobar, N.F. and Rios, M.C. (2014). "Spatial distribution and concentration assessment of total petroleum hydrocarbons in the intertidal zone surface sediment of Todos os Santos Bay, Brazil." *Environmental Monitoring and Assessment*, 186, 1271-1280.
- Singh, B.: 2001, 'Heavy metals in soils: sources, chemical reactions and forms', in: D. Smith, S. Fityus and M. Allman (eds.). (2001). *Geotechnics: Proceedings of the 2nd Australia and New Zealand Conference on Environmental Geotechnics*, Newcastle, NSW, Australia, November, pp.77–93.
- Skorbiłowicz, M & .Skorbiłowicz, E. (2009). "Assessment of heavy metal content in bottom sediments of river Supraśl and its tributaries". *Environment Protection Engineering*, 35, 279-292.
- Sutherland R. A. Tack F. M. G. Tolosa C. A. and Verloo M. G. (2000). "Operationally defined metal fractions in road deposited sediment, Honolulu, Hawaii". *Journal of Environmental Quality*, 29(5), pp. 1431-1439.

Sundaray, S.K. Nayak, B.B. Lina, S. Bhatta, D. (2011). "Geochemical speciation and risk assessment of heavy metals in the river estuarine sediments-a case study: Mahanadi basin, India". *Journal and Hazardous Materials*, 186, 1837–1846.

Sungur, A. Soylak, M. Yilmaz, E. Yilmaz, S. and Ozcan, H. (2015). "Characterization of heavy metal fractions in agricultural soils by sequential extraction procedure: the relationship between soil properties and heavy metal fractions". *Soil and Sediment Contamination: An International Journal*, 24(1), pp. 1-15.

Tessier, A. Campbell, P. G. C. Bisson, M. (1979). "Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals." *Analytical Chemistry*, Vol. 51, 844-851.

Tuzen, M. (2009). "Toxic and essential trace elemental contents in fish species from the Black Sea, Turkey". *Food and Chemical Toxicology*, 47, 1785–1790.

Turekian, K. K. and Wedepohl, K. H. (1961). "Distribution of the elements in some major units of the earth's crust". *Geological Society of America Bulletin*, 72(2), 175-192.

Unlu, S. Topcuoglu, S. Alpar, B. Kirbasoglu, C. Yilmaz, Y.Z. (2008). "Heavy metal pollution in surface sediment and mussel samples in the Gulf of Gemlik". *Environmental Monitoring and Assessment*, 144, 169–178.

Ure, A. M. quevauviller, P. Muntau, H. Griepink, B. (1993). "Speciation of heavy metal in soils and sediments- an account of the improvement and harmonization of extraction techniques undertaken under the auspices of BCR of the Commission of the European Communities". *International. Journal. Environmental. Analytical. Chemistry*, 51, 135-151.

US EPA. 1998. Test Methods for Evaluating Solid Waste, Method 9045D EPA, Washington, D.C.

US EPA. 1998. Test Methods for Evaluating Solid Waste, Method 9081A. EPA, Washington, D.C.

Veerasingam, S., Venkatachalapathy, R. and Ramkumar, T. (2014). "Historical environmental pollution trend and ecological risk assessment of trace metals in marine sediments off Adyar estuary, Bay of Bengal, India". *Environmental Earth Sciences*, 71, 3963-3975.

Wang, X.S. Qin, Y. (2005). "Accumulation and sources of heavy metals in urban topsoils: a case study from the city of Xuzhou, China". *Environmental Geology*, 48, 101–107.

Wang, Z. Wang, Y. Chen, L. Yan, C. Yan, Y. Chi, Q. (2015). "Assessment of metal contamination in coastal sediments of the Maluan Bay (China) using geochemical indices and multivariate statistical approaches". *Marine Pollution Bulletin*. 99, 43–53.

- Wang, X. Sato, T. Xing, B. & Tao, S. (2005). "Health risks of heavy metals to the general public in Tianjin, China via consumption of vegetables and fish". *Science of the Total Environment*, 350, 28–37.
- Xu, F., Liu, Z., Cao, Y., Qio, L., Feng, J., Xu, F., Tian, X. (2017) "Assessment of heavy metal contamination in urban river sediments of the Jiaozhou Bay catchment, Qingdao, China", *Catena*, Vol. 150, PP. 9–16.
- Xuming, K., Jinming, S., Huamao, Y., Liqin, D., Xuegang, L., Ning, L., Xianmeng, L., Baoxiao, Q. (2017). "Speciation of heavy metals in different grain sizes of Jiaozhou Bay sediments: Bioavailability, ecological risk assessment and source analysis on a centennial timescale". *Ecotoxicology and Environmental Safety*. 143, 296-306.
- Yan, C. Li, Q. Zhang, X. Li, G. (2010). "Mobility and ecological risk assessment of heavy metals in surface sediments of Xiamen Bay and its adjacent areas, China". *Environmental. Earth Sciences*. 60, 1469–1479.
- Yuan, C. G. Shi, J. B. He, B. Liu, J. F. Liang, L. N. Jiang, G. B. (2004). "Speciation of heavy metals in marine sediments from the East China Sea by ICP-MS with sequential extraction". *Environment International*, 30, 769–783.
- Yu, K.Y. Tasi, L.J. Chen, S.H. HO, S.T. (2001). "Chemical binding of heavy metals in anoxic river sediments". *Water Research*, 35 (7), 4086–4094.
- Yu, G. Liu, Y. Yu, S. Wu, S. Leung, A. Luo, X. Xu, B. Li, H. & Wong, M. (2011). "Inconsistency and comprehensiveness of risk assessments for heavy metals in urban surface sediments". *Chemosphere*, 85, 1080-1087.
- Zhang, L. Ye, X. Feng, H. Jing, Y. Ouyang, T. Yu, X. Liang, R. Gao, C. and Chen, W. (2007). "Heavy metal contamination in western Xiamen Bay sediments and its vicinity, China". *Marine Pollution Bulletin*, 54(7), 974-982.
- Zhou, Y. W. Peng, Y. Sh. Li, X. L. & Chen, G. Zh. (2011). "Accumulation and partitioning of heavy metals in mangrove rhizosphere sediments". *Environmental Earth Sciences*, 64, 799–807.



Client: Mr.Motkei tabar
Project: Private



تاریخ: ۱۳۹۳/۱۱
نتایج فقط بازگو کننده نمونه های ارائه شده می باشد.
نتایج با مهر و امضاء شرکت معتبر می باشد.

CERTIFICATE OF ANALYSIS 972R-2057 Me

972R-2057 Me														
Element	Ag	Al	As	Ba	Be	Ca	Cd	Ce	Co	Cr	Cu	Fe	K	La
Unit	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
Dt	0.1	100	0.5	5	1	100	0.1	1	1	1	1	100	100	1
Method	ME-02	ME-02	ME-02	ME-02	ME-02	ME-02	ME-02	ME-02	ME-02	ME-02	ME-02	ME-02	ME-02	ME-02
CO														
CO														
1	21	8194	4.2	72	<1	>10	0.28	15	3	43	11	7533	2388	8
2	0.26	41406	3.7	167	1.1	>10	0.3	31	12	124	34	24722	11338	15
3	0.36	41861	7.3	187	<1	>10	0.32	39	17	132	45	25840	11300	18
4	0.25	38513	5.2	205	<1	>10	0.24	40	14	124	27	25221	11405	14
5	0.27	40404	5.9	184	<1	>10	0.25	39	12	122	25	24603	11501	20
6	0.31	45034	4.9	194	1	>10	0.32	39	15	125	22	24912	12453	16
7	0.33	25533	3.2	128	<1	>10	0.27	25	7	115	41	17653	6690	12
8	0.38	54602	4.5	208	1.2	>10	0.29	43	18	108	42	29183	14824	17
9	0.33	45376	3.4	164	1.2	>10	0.28	33	12	99	34	26092	12742	15
10	0.33	12141	4.3	74	<1	>10	0.29	18	4	137	14	10464	3302	9
11	0.25	25027	3.2	174	<1	>10	0.27	34	8	135	29	15562	5938	18
12	0.24	32092	2.7	134	<1	>10	0.28	27	8	96	27	18748	7743	14
13	0.37	45212	7.8	84	<1	>10	0.28	39	14	100	71	30510	13460	20
14	0.25	14440	5.6	79	<1	>10	0.3	18	5	54	12	10633	4016	9

RA = Zarazma
 کوپونهای موزن در تصویر :
 نمونه های آبی می باشد *



ZARAZMA

No.23, Taherian St, Aghajari Alley, Jomh
Highway, Tehran, IRAN
Tel: +98 21 49735 Fax: +98 21 440 48 367

Client: Mr.Motiei tabar
Project: Private



۱۳۹۹/۰۶/۰۶

تاریخ:

نتایج فقط برای مقاصد تعیین شده می باشد.
نتایج با مهر و امضاء شرکت معتبر می باشد.

CERTIFICATE OF ANALYSIS

972R-2057 Me

972R-2057 Me

Element	Li	Mg	Mn	Mo	Na	Ni	P	Pb	S	Sb	Sc	Sr	Th	Ti
Unit	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
DL	1	100	5	0.5	100	1	10	1	50	0.5	0.5	2	0.5	10
Method	ME-02	ME-02	ME-02	ME-02	ME-02	ME-02	ME-02	ME-02	ME-02	ME-02	ME-02	ME-02	ME-02	ME-02
CO														
1	8	8520	210	0.65	1955	7	193	5	286	0.89	2	272	<5	673
2	28	>2	448	0.98	3749	42	454	11	1163	1.02	8.5	269	6.7	2602
3	28	>2	548	0.85	4385	88	615	40	1771	0.98	9	336	7.5	2637
4	29	8520	493	0.89	4635	62.3	573	12	1536	0.86	8.4	341	5.3	2559
5	27	>2	503	0.94	5286	79	550	12	1838	0.74	8.6	344	<5	2621
6	28	1076	436	0.97	4860	68.4	476	9.6	1487	0.81	6.1	335	<5	2625
7	16	16516	358	0.75	4212	24	368	11	827	0.92	5.2	303	5.3	1905
8	30	>2	411	0.98	4521	97	548	31	1299	0.97	9.7	298	7	2958
9	31	>2	430	0.96	3018	46	512	10	1074	0.93	9.2	258	6.7	2703
10	9	11959	266	0.62	2594	10	269	6	489	0.95	2.8	281	<5	1102
11	17	13282	405	0.81	3806	68	532	23	1348	0.9	6.7	331	7.1	1747
12	19	17286	354	0.68	3723	28	506	12	1237	0.96	6.4	294	5.2	2001
13	33	>2	529	1.96	3403	97	662	34	1261	1.18	9.8	297	<5	2651
14	11	11288	259	0.66	2975	14	279	5	499	0.77	3.2	276	<5	1081

آقای محمد امامی گرگ (Zarazma)
گروه کارخانجات شیمیایی
تهران، میدان ولیعصر

www.zarazma.com email: info@zarazma.com

016/268710011



ZARAZMA

No.23, Tahririan St, Aghavan Alley, Jomh
Highway, Tehran, IRAN
Tel: +98 21 49735 Fax: +98 21 440 48 367

Client: Mr.Motilol tabar
Project: Private

۱۳۹۳/۰۶ تاریخ

نتایج فقط بازنگر کننده نمونه های ارائه شده می باشد.
نتایج با مهر و امضاء شرکت معتبر می باشد.

CERTIFICATE OF ANALYSIS

972R-2057 Me

972R-2057 Me

Element	U	V	Y	Yb	Zn	Zr
Unit	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
DL	5	1	0.5	0.2	1	5
Method	ME-02	ME-02	ME-02	ME-02	ME-02	ME-02
CO						
CO						
1	14.1	23	5	0.7	<1	13
2	19.7	70	11	1.4	51	49
3	28.6	80	13	1.6	115	54
4	14.3	68	10	1.1	56	49
5	9.1	72	13	1.4	85.5	50
6	11.6	63	12	1.2	70.75	41
7	14.1	43	9	1.1	47	33
8	32.1	88	15	0.8	73	61
9	16.3	73	12	1.5	53	53
10	9.9	30	6	0.8	6	17
11	24.6	49	8	1.4	62	33
12	17.2	50	10	1.1	48	35
13	25	88	12	1.4	197	54
14	9.8	31	6	0.8	8	20

مکانیسم: (ZARAZMA)
 روش: (CO)
 نتیجه نهایی می باشد.

www.zarazma.com info@zarazma.com

098-26817019

Absract

The purpose of this study was to evaluate the concentration and speciation of potentially toxic elements in sediments of Karoon River in Ahvaz city district. For this purpose, 14 surface samples (0-5 cm) were collected. After acidic digestion of samples, total concentration of major and trace elements was determined by ICP-OES instrument. Also, a five stage procedure of sequential extraction was used to investigate the speciation and fractionation of potentially toxic elements. The obtained data were analyzed using geochemical indices. The obtained results show that the pH of the sediments is in the neutral to alkaline range. The amount of organic matter in the sediments ranges from 0.4 to 4.9%. The cation exchange capacity of the samples varies between 5.4 to 12.6 meq/100 gr. The average concentration Cr in the sediments is higher than the respective international values. On the basis of enrichment factor values, the sediment are moderately enriched with Cd. According to the I_{geo} values, the study sediments are classified as non-polluted to slightly polluted. According to the ecological risk index classification, sediments of Karun River are moderately contaminated with Cd. Also, based on the sequential extraction results, the studied elements are mainly present in the non-residual phases; therefore, they are bioavailable and accessible. Compared to other elements, the mobility of Cd, Mn, Pb and Zn are higher.

Keywords: Karoon River, Speciation, Potentially Toxic Elements, Sequential Extraction, Total Concentration.



Shahrood University of Technology
Faculty of Earth Sciences

Contamination Evaluation and Investigation of Speciation of Potentially Toxic
Elements in Karoon River Sediments

By: Faezeh motie tabar

Supervisor
Dr. G. Forghani

Advisor
Engineer Soghra Rostami

