

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشگاه صنعتی شاهرود

دانشکده علوم زمین

گروه زمین شناسی زیست محیطی

پایان نامه تحصیلی جهت اخذ درجه کارشناسی ارشد

عنوان

ارزیابی کیفیت آب و رسوب رودخانه گرگانرود در محدوده شهر گنبد،
استان گلستان

عباس تیموری

استاد راهنما

دکتر گیتی فرقانی

استاد مشاور

دکتر هادی جعفری

بهمن ۹۱



مدیریت تحصیلات تکمیلی
فرم شماره (۶)

بسمه تعالی

شماره: ۱۳۳۹
تاریخ: ۹۱/۱۲/۲۲
ویرایش:

فرم صورتجلسه دفاع از پایان نامه تحصیلی دوره کارشناسی ارشد

با تأییدات خداوند متعال و با استعانت از حضرت ولی عصر (عج) ارزیابی جلسه دفاع از پایان نامه کارشناسی ارشد آقای عباس تیموری رشته زمین‌شناسی گرایش زیست محیطی تحت عنوان "ارزیابی کیفیت آب و رسوب رودخانه گرگانرود در محدوده شهر گنبد، استان گلستان" که در تاریخ ۹۱/۱۱/۳۰ با حضور هیأت محترم داوران در دانشگاه صنعتی شاهرود برگزار گردید به شرح ذیل اعلام می‌گردد:

قبول (با درجه: عالی) — امتیاز (۸۹/۲) دفاع مجدد مردود

۱- عالی (۲۰-۱۹) ۲- بسیار خوب (۱۸/۹۹-۱۸)

۳- خوب (۱۷/۹۹-۱۶) ۴- قابل قبول (۱۵/۹۹-۱۴)

۵- نمره کمتر از ۱۴ غیر قابل قبول

امضاء	مرتبه علمی	نام و نام خانوادگی	عضو هیأت داوران
	استادیار	دکتر گیتی فرقانی	۱- استاد راهنما
	استادیار	دکتر هادی جعفری	۲- استاد مشاور
	استادیار	دکتر افشین قشلاقی	۳- نماینده شورای تحصیلات تکمیلی
	دانشیار	دکتر غلامعباس کاظمی	۴- استاد ممتحن
	دانشیار	دکتر غلامحسین کرمی	۵- استاد ممتحن

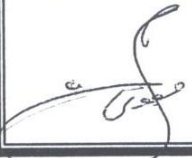
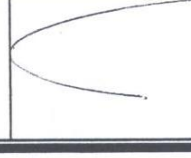
رئیس دانشکده:


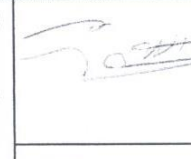

پیوست شماره ۲

دانشگاه صنعتی شاهرود
دانشکده علوم زمین
گروه آب‌شناسی و زمین‌شناسی زیست محیطی

پایان نامه کارشناسی ارشد آقای عباس تیموری
تحت عنوان: ارزیابی کیفیت آب و رسوب رودخانه گرگانرود در محدوده شهر گنبد، استان
گلستان

در تاریخ ۹۱/۱۱/۳۰ توسط کمیته تخصصی زیر جهت اخذ مدرک کارشناسی ارشد
مورد ارزیابی و با درجه عالی مورد پذیرش قرار گرفت.

امضاء	استاد مشاور	امضاء	استاد راهنما
	نام و نام خانوادگی : دکتر هادی جعفری		نام و نام خانوادگی : دکتر گیتی فرقانی

امضاء	نماینده تحصیلات تکمیلی	امضاء	اساتید داور
	نام و نام خانوادگی : دکتر افشین قشلاقی		نام و نام خانوادگی : دکتر غلامعباس کاظمی
			نام و نام خانوادگی : دکتر غلامحسین کرمی

پاسکزاری

پاس خدای مهربان را که اندیشه ام داد.

حمد و ستایش بی قیاس خدایی را سزااست که از الطاف خود در انسان دید و او را شرف مخلوقات خود قرار داد. حال که به لطف او توفیق تحصیل علم و کسب دانش را پیدا نمودم، از خداوند متعال می خواهم که قدم هایم را در راه خدمت به جامعه استوار کند تا بتوانم از آنچه در این سال ها آموختم در مسیر شرف و آبادانی کشور عزیزم استفاده نمایم.

باتقدیر و شکر از خانم دکتر فرحانی استاد راهنمای فریخته و بزرگوارم که اولین روشنی بخش و راهنمای این راه بود و بدون رهنمودهای ارزنده ایشان، به پایان رساندن این تحقیق ممکن نبود کمال شکر و پاسکزاری را دارم.

بچنین لازم می دانم که از زحمات فراوان استاد مشاورم دکتر جعفری که با راهنمایی ها و نظرات ارزنده و صبر و حوصله فراوان، نقش مهمی در به ثمر رساندن این کار داشته اند صمیمانه تقدیر و شکر نمایم، از تمام اساتیدی که در این مقطع تحصیلی به نحوی افتخار نگردید و محضرشان را داشته ام از جمله آقایان دکتر کاغی، دکتر تشقاتی، دکتر کریمی، دکتر فردوست، دکتر طاهری، دکتر امید و دکتر شمعانیان کمال شکر را دارم. از کارکنان محترم دانشکده علوم زمین خانم مهندس فارسی و آقای مهندس میرباقری و همچنین آقای مهندس کابلی، آقای مهندس اسلامی و آقای مهندس دهقان (سازمان آب منطقه ای گلستان) که بجزاری های صمیمانه ای را با اینجانب داشته اند شکر می نمایم. از دوستان عزیزم آقایان نقی شالو، محمدی آدینه مند، وحید مزینانی، حامد امامی، محمد غربی خانیانی، مسعود هفتقازی و همچنین دوست عزیزم مهندس جلال میرشاهی که در مراحل بازدید و نمونه برداری همراه بوده بودند نهایت پاسکزاری را داشته و برای همه این عزیزان آرزوی سلامتی و سعادت می نمایم. از خانواده بزرگوارم که علی رغم مشکلات فراوان همیشه همراه من بودند و مرا تحمل نمودند کمال شکر و قدردانی را دارم.

تعهد نامه

اینجانب **علیرضا بیگم** دانشجوی دوره کارشناسی ارشد رشته **زیرین کیمیا**
دانشکده **علوم زمین** دانشگاه صنعتی شاهرود نویسنده پایان نامه **در زمینه کربن آکسید**
..... **دانشگاه صنعتی شاهرود** تحت راهنمایی **دکتر سید علی حسینی** متعهد می شوم .

- تحقیقات در این پایان نامه 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 پایان نامه 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 می باشد 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 پایان نامه تأثیرگذار بوده اند در مقالات مستخرج از پایان نامه رعایت می گردد.
- در کلیه مراحل انجام این پایان نامه ، در مواردی که از موجود زنده (یا بافتهای آنها) استفاده شده است ضوابط و اصول اخلاقی رعایت شده است .
- در کلیه مراحل انجام این پایان نامه، 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 ۱۳۹۱/۱۲/۹

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 می باشد . این مطلب باید به نحو مقتضی در تولیدات علمی مربوطه ذکر شود .
- استفاده از اطلاعات و نتایج موجود در پایان نامه بدون ذکر مرجع مجاز نمی باشد.

* متن این صفحه نیز باید در ابتدای نسخه های تکثیر شده پایان نامه وجود داشته باشد .

چکیده

رودخانه گرگانرود یکی از مهمترین رودخانه‌های استان گلستان است که نقش مهمی در تأمین آب این استان دارد. در این مطالعه به منظور ارزیابی کیفی رودخانه گرگانرود (در محدوده شهر گنبد) ۳۰ نمونه آب، ۶ نمونه فاضلاب و ۱۰ نمونه رسوب بستر برداشت شد. به این منظور، غلظت آنیون و کاتیونهای اصلی، فسفات و نیترات (در نمونه‌های آب) و عناصر بالقوه سمّی در نمونه‌های رسوب با استفاده از روشهای استاندارد اندازه‌گیری شد. نتایج حاصل از بررسی‌های هیدروشیمیایی نشان می‌دهد که تیپ اغلب نمونه‌های آب رودخانه گرگانرود و شاخه‌های فرعی به ترتیب سولفاته سدیک و بی‌کربناته سدیک می‌باشد. غلظت یونهای اصلی در بالادست محدوده مورد مطالعه بالا بوده و اتصال شاخه‌های فرعی باعث کاهش غلظت این یونها در آب رودخانه شده است. بنابراین ورود شاخه‌های فرعی باعث بهبود کیفی آب این رودخانه برای مصارف شرب و کشاورزی شده است. در طی مسیر رودخانه، فرآیند انحلال کانیها (ژیپس، هالیت و انیدریت) و تبادل یونی باعث افت کیفی آب شده است. فاضلاب‌ها و پساب‌های شهری ورودی به رودخانه از نظر غلظت یونهای اصلی در وضعیت مطلوب‌تری قرار دارند، بنابراین مهمترین عوامل افت کیفی آب رودخانه گرگانرود، فرآیندهای طبیعی می‌باشد. بررسی غلظت عناصر بالقوه سمّی با استفاده از شاخص‌های ژئوشیمیایی (PLI، CF، EF) و تحلیل‌های آماری نشان دهنده تأثیر فعالیتهای انسانزاد (پساب کشاورزی و انواع پساب شهری) بر غلظت عناصر، در برخی ایستگاهها (به ویژه ایستگاههای محدوده شهر گنبد) می‌باشد، به طوری که غلظت عناصر As، Zn، Cr، Cd، Pb و As را به بالاتر از غلظت میانگین رسوبات جهانی رسانده است. نتایج حاصل از گونه‌سازی عنصر آرسنیک با استفاده از روش استخراج ترتیبی سه مرحله‌ای BCR نیز تأثیر منابع انسانزاد در آلودگی رسوبات را تأیید می‌کند.

کلید واژه: گرگانرود، کیفیت آب، آلودگی رسوب، گنبد کاووس

مقالات مستخرج از پایان نامه

- ارزیابی غلظت عناصر بالقوه سمّی در رسوبات رودخانه گرگانرود در محدوده شهر گنبد

سی‌امین گردهمایی علوم زمین، اسفند ۱۳۹۰.

- پایش کیفی و بررسی اثرات شهری بر کیفیت آب رودخانه گرگانرود از سد گلستان تا پایین دست

گنبدکاووس، شانزدهمین همایش انجمن زمین شناسی ایران، شهریور ۱۳۹۱.

- طبقه‌بندی کیفی آب رودخانه گرگانرود برای مصارف کشاورزی و صنعت (در محدوده شهر گنبد)

سی و یکمین گردهمایی علوم زمین، آذر ۱۳۹۱.

فهرست مطالب

فصل اول: کلیات

- ۱-۱- مقدمه و بیان مسأله ۲
- ۱-۲- ضرورت انجام تحقیق ۳
- ۱-۳- اهداف تحقیق ۳
- ۱-۴- روش انجام تحقیق ۴
- ۱-۵- موقعیت جغرافیایی و راههای دسترسی منطقه ۴
- ۱-۶- زمین‌شناسی محدوده مورد مطالعه ۶
- ۱-۷- مرفولوژی کانال اصلی رودخانه و الگوی آبراهه‌ها ۷
- ۱-۸- دبی (آبدهی) رودخانه گرگانرود ۸
- ۱-۹- سطح و جهت حرکت آب زیرزمینی ۹

فصل دوم: مروری بر مطالعات پیشین

- ۱-۲- مقدمه ۱۱
- ۲-۲- منابع آلاینده رودخانه‌ها ۱۱
- ۲-۲-۱- عوامل طبیعی مؤثر بر کیفیت محیط رودخانه‌ای ۱۲
- ۲-۲-۱-۱- عوامل طبیعی مؤثر بر غلظت عناصر بالقوه سمی ۱۲
- ۲-۲-۱-۲- پارامترهای مؤثر در تحرک و ته‌نشینی عناصر بالقوه سمی از رسوبات ۱۳
- ۲-۲-۲- عوامل طبیعی مؤثر بر غلظت یونهای اصلی آب ۱۶
- ۲-۲-۲- عوامل انسانزاد مؤثر بر کیفیت محیط رودخانه‌ای ۱۶
- ۲-۲-۲-۱- فاضلاب خانگی و رواناب شهری ۱۷
- ۲-۲-۲-۲- پساب کشاورزی ۱۸
- ۲-۲-۲-۳- پساب صنعتی ۲۰
- ۳-۲- مطالعات انجام شده در منطقه ۲۱

فصل سوم: روش انجام تحقیق

۲۴	۳-۱- مقدمه
۲۴	۳-۲- انتخاب ایستگاههای نمونه برداری
۲۶	۳-۳- نمونه برداری از آب و فاضلاب و پارامترهای اندازه گیری شده در محل نمونه برداری
۲۷	۳-۴- آماده سازی نمونه های آب
۲۷	۳-۵- آنالیز یونهای اصلی
۲۹	۳-۶- برآورد صحت نتایج
۲۹	۳-۷- نمونه برداری و آماده سازی نمونه های رسوب
۳۰	۳-۸- تعیین پارامترهای فیزیکوشیمیایی
۳۰	۳-۸-۱- تعیین بافت و دانه بندی
۳۱	۳-۸-۲- اندازه گیری pH
۳۲	۳-۸-۳- اندازه گیری مقدار ماده آلی
۳۲	۳-۸-۴- اندازه گیری مقدار کربنات
۳۳	۳-۸-۵- اندازه گیری EC رسوب
۳۳	۳-۸-۶- اندازه گیری ظرفیت تبادل کاتیونی
۳۴	۳-۹- استخراج ترتیبی عناصر جزئی
۳۵	۳-۱۰- محاسبه شاخصهای ژئوشیمیایی
۳۵	۳-۱۰-۱- ضریب غنی شدگی
۳۷	۳-۱۰-۲- ضریب آلودگی و درجه آلودگی
۳۷	۳-۱۰-۳- شاخص بار آلودگی
۳۸	۳-۱۰-۴- کد ارزیابی خطر
۳۸	۳-۱۰-۵- ضریب آلودگی انفرادی
۳۹	۳-۱۱- روش های آماری تحلیل داده ها
۳۹	۳-۱۱-۱- ضریب همبستگی

۳۹	۳-۱۱-۲- تحلیل خوشه‌ای
۴۰	۳-۱۲- نرم‌افزارهای استفاده شده

فصل چهارم: ارزیابی کیفیت آب و بررسی عوامل مؤثر بر ویژگیهای کیفی

۴۲	۴-۱- مقدمه
۴۲	۴-۲- بررسی پارامترهای کیفی
۴۲	۴-۲-۱- هدایت الکتریکی و کل جامدات محلول
۴۸	۴-۲-۲- pH
۴۹	۴-۲-۳- سختی کل
۵۰	۴-۳- بررسی تغییرات غلظت یونهای اصلی آب
۵۰	۴-۳-۱- سدیم
۵۲	۴-۳-۲- منیزیم
۵۴	۴-۳-۳- کلسیم
۵۵	۴-۳-۴- پتاسیم
۵۷	۴-۳-۵- کلر
۵۹	۴-۳-۶- سولفات
۶۱	۴-۳-۷- بی‌کربنات
۶۳	۴-۳-۸- نیتрат
۶۵	۴-۳-۹- فسفات
۶۷	۴-۴- منشأ یونها در رودخانه گرگانرود و عوامل مؤثر بر آنها
۶۸	۴-۴-۱- انحلال هالیت
۶۹	۴-۴-۲- انحلال کانی‌های سولفاتی
۷۰	۴-۴-۳- انحلال کانیهای کربناته
۷۱	۴-۴-۴- انحلال سیلیکاتها
۷۲	۴-۴-۵- تبادل یونی

۷۳	۵-۴- نمودار پایپر
۷۶	۶-۴- نمودار استیف
۷۷	۷-۴- رده‌بندی کیفی آب
۷۷	۱-۷-۴- رده‌بندی کیفی نمونه‌های آب برای مصارف شرب (نمودار شولر)
۷۸	۲-۷-۴- رده‌بندی کیفی نمونه‌های آب برای مصارف کشاورزی
۷۸	۱-۲-۷-۴- خطر منیزیم
۸۱	۲-۲-۷-۴- نمودار ویلکاکس
۸۳	۸- شاخص اشباع
۸۴	۹-۴- بررسی‌های آماری
۸۴	۱-۹-۴- همبستگی آنیون‌ها و کاتیون‌های اصلی نمونه‌های آب
۸۴	۲-۹-۴- آنالیز خوشه‌ای
۸۷	۱۰-۴- غلظت عناصر بالقوه سمّی در نمونه‌های رودخانه گرگانرود
۸۸	۱-۱۰-۴- شاخص فلزی

فصل پنجم: ارزیابی آلودگی رسوبات سطحی رودخانه گرگانرود به عناصر بالقوه سمّی

۹۱	۱-۵- مقدمه
۹۲	۲-۵- بررسی خصوصیات فیزیکوشیمیایی نمونه‌های رسوب
۹۵	۳-۵- بررسی تغییرات غلظت عناصر بالقوه سمّی
۹۶	۴-۵- مقایسه غلظت عناصر با استانداردهای جهانی
۹۶	۱-۴-۵- روند تغییرات غلظت عناصر بالقوه سمّی در مسیر رودخانه
۹۷	۱-۱-۴-۵- آرسنیک
۹۸	۲-۱-۴-۵- سرب
۹۹	۳-۱-۴-۵- کادمیم
۹۹	۴-۱-۴-۵- کروم
۱۰۱	۵-۱-۴-۵- روی

۱۰۱	۵-۴-۱-۶- نیکل
۱۰۲	۵-۴-۱-۷- منگنز
۱۰۳	۵-۴-۱-۸- آهن
۱۰۴	۵-۴-۱-۹- مس
۱۰۵	۵- شاخص‌های ژئوشیمیایی
۱۰۵	۵-۱- ضریب غنی‌شدگی
۱۰۷	۵-۲- ضریب آلودگی
۱۰۹	۵-۳- شاخص بار آلودگی
۱۰۹	۵-۶- عوامل فیزیکوشیمیایی مؤثر بر تمرکز عناصر بالقوه سمی در رسوبات
۱۱۵	۵-۷- ضریب همبستگی عناصر مورد مطالعه
۱۱۷	۵-۸- گونه‌سازی آرسنیک
۱۱۸	۵-۸-۱- کد ارزیابی خطر
۱۱۹	۵-۸-۲- ضریب آلودگی انفرادی

فصل ششم: نتیجه‌گیری و پیشنهادها

۱۲۱	۶-۱- مقدمه
۱۲۱	۶-۲- نتایج حاصل از مطالعه ویژگی‌های کیفی آب و فاضلابهای شهری
۱۲۳	۶-۳- نتایج حاصل از مطالعه ویژگی‌های کیفی رسوبات
۱۲۵	۶-۴- پیشنهادهایی برای مطالعات بعدی
۱۲۶	منابع

فهرست اشکال

۵	شکل ۱-۱- موقعیت جغرافیایی و راههای دسترسی به محدوده مورد مطالعه
۸	شکل ۱-۲- نقشه زمین‌شناسی حوضه آبگیر گرگانرود در محدوده مورد مطالعه
۹	شکل ۱-۳- الگوی شاخه درختی آبراهه‌ها در حوضه رودخانه گرگانرود
۱۰	شکل ۱-۴- نقشه سطح آب زیرزمینی در منطقه گنبدکاووس

- شکل ۳-۱- موقعیت ایستگاههای نمونه برداری ۲۸
- شکل ۳-۲- نمونه برداری از آب و رسوب بستر ۲۹
- شکل ۳-۳- الگوی استخراج سه مرحله‌ای ۳۶
- شکل ۴-۱- رابطه بین EC و TDS در نمونه‌های مورد مطالعه ۴۵
- شکل ۴-۲- روند تغییرات هدایت الکتریکی (EC) در نمونه‌های آب رودخانه گرگانرود ۴۶
- شکل ۴-۳- روند تغییرات هدایت الکتریکی (EC) در نمونه‌های آب رودخانه چهل چای ۴۷
- شکل ۴-۴- روند تغییرات pH در مقابل EC در نمونه‌های مختلف فاضلاب ۴۷
- شکل ۴-۵- روند تغییرات pH در نمونه‌های آب رودخانه گرگانرود ۴۸
- شکل ۴-۶- روند تغییرات pH در نمونه‌های آب رودخانه چهل چای ۴۹
- شکل ۴-۷- روند تغییرات غلظت یون سدیم در نمونه‌های آب رودخانه گرگانرود ۵۱
- شکل ۴-۸- روند تغییرات غلظت یون سدیم در نمونه‌های آب رودخانه چهل چای ۵۲
- شکل ۴-۹- روند تغییرات غلظت یون منیزیم در نمونه‌های آب رودخانه گرگانرود ۵۳
- شکل ۴-۱۰- روند تغییرات غلظت یون منیزیم در نمونه‌های آب رودخانه چهل چای ۵۴
- شکل ۴-۱۱- روند تغییرات غلظت یون کلسیم در نمونه‌های آب رودخانه گرگانرود ۵۵
- شکل ۴-۱۲- روند تغییرات غلظت یون کلسیم در نمونه‌های آب رودخانه چهل چای ۵۶
- شکل ۴-۱۳- روند تغییرات غلظت یون پتاسیم در نمونه‌های آب رودخانه گرگانرود ۵۷
- شکل ۴-۱۴- روند تغییرات غلظت یون پتاسیم در نمونه‌های آب رودخانه چهل چای ۵۷
- شکل ۴-۱۵- روند تغییرات غلظت یون کلر در نمونه‌های آب رودخانه گرگانرود ۵۸
- شکل ۴-۱۶- روند تغییرات غلظت یون کلر در نمونه‌های آب رودخانه چهل چای ۵۹
- شکل ۴-۱۷- روند تغییرات غلظت یون سولفات در نمونه‌های آب رودخانه گرگانرود ۶۰
- شکل ۴-۱۸- روند تغییرات سولفات غلظت یون در نمونه‌های آب رودخانه چهل چای ۶۱
- شکل ۴-۱۹- روند تغییرات غلظت یون بی‌کربنات در نمونه‌های آب رودخانه گرگانرود ۶۲
- شکل ۴-۲۰- روند تغییرات غلظت یون بی‌کربنات در نمونه‌های آب رودخانه چهل چای ۶۲
- شکل ۴-۲۱- روند تغییرات غلظت یون نیترات در نمونه‌های آب رودخانه گرگانرود ۶۵
- شکل ۴-۲۲- روند تغییرات غلظت یون نیترات در نمونه‌های آب رودخانه چهل چای ۶۶

- شکل ۴-۲۳- روند تغییرات غلظت یون فسفات در نمونه‌های آب رودخانه گرگانرود ۶۶
- شکل ۴-۲۴- روند تغییرات غلظت یون فسفات در نمونه‌های آب رودخانه چهل‌چای ۶۷
- شکل ۴-۲۵- نمودار تغییرات غلظت کلر در مقابل غلظت سدیم ۶۹
- شکل ۴-۲۶- رابطه غلظت یونهای کلسیم و سولفات در نمونه‌های رودخانه گرگانرود و شاخه‌های فرعی ۷۰
- شکل ۴-۲۷- نمودار تغییرات بین کلسیم و منیزیم ۷۱
- شکل ۴-۲۸- نمودارهای نشان دهنده فرآیند تبادل یونی در نمونه‌های رودخانه گرگانرود و شاخه‌های فرعی ۷۳
- شکل ۴-۲۹- نمودار پایپر نمونه‌های آب رودخانه گرگانرود و چهل‌چای ۷۵
- شکل ۴-۳۰- نمودار استیف نمونه‌های آب رودخانه گرگانرود و چهل‌چای ۷۹
- شکل ۴-۳۱- نمودار شولر برای نمونه‌های آب رودخانه گرگانرود و چهل‌چای ۸۰
- شکل ۴-۳۲- موقعیت نمونه‌های مورد مطالعه در نمودار شوری ۸۲
- شکل ۴-۳۳- تغییرات شاخص اشباع نسبت کانیهای کلسیت، دولومیت، ژپس، هالیت و آراگونیت ۸۳
- شکل ۴-۳۴- نمودار شاخه درختی بین ایستگاههای مختلف آب ۸۶
- شکل ۴-۳۵- مقدار شاخص فلزی برای نمونه‌های مورد مطالعه ۸۹
- شکل ۵-۱- مناطق اصلی تخلیه فاضلاب ۹۲
- شکل ۵-۲- تغییر درصد ماده آلی در ایستگاههای نمونه برداری رسوب ۹۴
- شکل ۵-۳- بافت رسوبات بر اساس رده‌بندی فولک ۹۴
- شکل ۵-۴- مقایسه غلظت عناصر مورد بررسی نسبت به مقادیر استاندارد این عناصر ۹۷
- شکل ۵-۵- تغییرات غلظت آرسنیک در نمونه‌های رسوب در مقایسه با غلظت آن در میانگین رسوبات جهانی ۹۸
- شکل ۵-۶- تغییرات غلظت سرب در نمونه‌های رسوب در مقایسه با غلظت آن در میانگین رسوبات جهانی ۹۹
- شکل ۵-۷- تغییرات غلظت کادمیم در نمونه‌های رسوب در مقایسه با غلظت آن در میانگین رسوبات جهانی ۱۰۰
- شکل ۵-۸- تغییرات غلظت کروم در نمونه‌های رسوب در مقایسه با غلظت آن در میانگین رسوبات جهانی ۱۰۰
- شکل ۵-۹- تغییرات غلظت روی در نمونه‌های رسوب در مقایسه با غلظت آن در میانگین رسوبات جهانی ۱۰۱
- شکل ۵-۱۰- تغییرات غلظت نیکل در نمونه‌های رسوب در مقایسه با غلظت آن در میانگین رسوبات جهانی ۱۰۲
- شکل ۵-۱۱- تغییرات غلظت منگنز در نمونه‌های رسوب در مقایسه با غلظت آن در میانگین رسوبات جهانی ۱۰۳
- شکل ۵-۱۲- تغییرات غلظت آهن در نمونه‌های رسوب در مقایسه با غلظت آن در میانگین رسوبات جهانی ۱۰۴

- شکل ۵-۱۳- تغییرات غلظت مس در نمونه‌های رسوب در مقایسه با میانگین غلظت آن در رسوبات جهانی ۱۰۵
- شکل ۵-۱۴- مقادیر ضریب غنی‌شدگی عناصر در نمونه‌های رسوب ۱۰۷
- شکل ۵-۱۵- روند تغییرات درجه آلودگی رسوبات در محدوده مورد مطالعه ۱۰۸
- شکل ۵-۱۶- مقدار شاخص بار آلودگی در ایستگاههای مختلف ۱۰۹
- شکل ۵-۱۷- نمودار پراکندگی بین عناصر و خصوصیات فیزیکوشیمیایی در نمونه‌های رسوب ۱۱۰
- شکل ۵-۱۸- ارتباط بین میزان ماده آلی و CEC رسوبات ۱۱۳
- شکل ۵-۱۹- ارتباط بین غلظت آرسنیک و منگنز رسوبات ۱۱۳
- شکل ۵-۲۰- ارتباط غلظت آرسنیک و آهن رسوبات ۱۱۳
- شکل ۵-۲۱- گونه‌های مختلف آرسنیک در دو ایستگاه G1 و G2 ۱۱۸

فهرست جدول‌ها

- جدول ۳-۱- موقعیت مکانی و جغرافیایی ایستگاههای نمونه‌برداری در طول رودخانه گرگانرود ۲۵
- جدول ۳-۲- موقعیت مکانی و جغرافیایی ایستگاههای نمونه‌برداری در طول رودخانه چهل‌چای ۲۶
- جدول ۳-۳- روش‌های اندازه‌گیری یونهای اصلی و پارامترهای کیفی آب ۲۷
- جدول ۳-۴- رده‌بندی هاکنسون برای مقدار ضریب آلودگی و درجه آلودگی رسوبات. ۳۷
- جدول ۳-۵- ارزیابی خطر با استفاده از رده‌های کد ارزیابی خطر ۳۸
- جدول ۴-۱- خصوصیات فیزیکوشیمیایی و غلظت یون‌های اصلی، در نمونه‌های آب رودخانه گرگانرود ۴۳
- جدول ۴-۲- خصوصیات فیزیکوشیمیایی و غلظت یون‌های اصلی در نمونه‌های آب رودخانه چهل‌چای ۴۴
- جدول ۴-۳- خصوصیات فیزیکوشیمیایی و غلظت یون‌های اصلی در نمونه‌های فاضلاب شهر گنبدکاووس ۴۵
- جدول ۴-۴- طبقه‌بندی کیفی آبها بر اساس سختی کل ۵۰
- جدول ۴-۵- مقادیر نسبت‌های یونی محاسبه شده در ایستگاههای مختلف ۶۸
- جدول ۴-۶- تغییرات تیپ و رخساره آب در نمونه‌های آب رودخانه گرگانرود و چهل‌چای ۷۶
- جدول ۴-۷- رده‌بندی کیفی نمونه‌های آب براساس شاخص خطر منیزیم ۸۱
- جدول ۴-۸- درصد نمونه‌های آب مورد مطالعه در رده‌های کیفی نمودار شوری ۸۲
- جدول ۴-۹- ضرایب همبستگی بین پارامترهای کیفی و یونهای اصلی نمونه‌های آب ۸۵

- جدول ۴-۱۰- غلظت عناصر بالقوه سمّی در نمونه‌های رودخانه گرگانرود ۸۷
- جدول ۵-۱- مقادیر بعضی از خصوصیات فیزیکوشیمیایی رسوبات رودخانه گرگانرود ۹۳
- جدول ۵-۲- آمار توصیفی غلظت عناصر در نمونه‌های رسوب و مقادیر آنها در میانگین رسوبات جهانی ۹۵
- جدول ۵-۳- مقادیر ضریب غنی شدگی عناصر مورد مطالعه در نمونه‌های رسوب ۱۰۶
- جدول ۵-۴- رده بندی ساترلند برای ضرایب غنی شدگی و وضعیت غنی شدگی نمونه‌های مورد مطالعه ۱۰۷
- جدول ۵-۵- ضریب آلودگی عناصر و درجه آلودگی نمونه‌های رسوب مورد مطالعه ۱۰۸
- جدول ۵-۶- پارامترهای موثر در غلظت فلزات در رسوبات رودخانه گرگانرود ۱۱۴
- جدول ۵-۷- همبستگی اسپیرمن عناصر در نمونه‌های رسوب رودخانه گرگانرود ۱۱۶

فصل اول

کلیات

۱-۱- مقدمه و بیان مسأله

آب سه چهارم سطح زمین را می‌پوشاند و عاملی ضروری ادامه حیات کلیه جانداران می‌باشد. این منبع حیات بخش، در تمام تاریخ تمدن بشر همواره نقش مهمی داشته و اغلب تمدن‌ها در کنار رودخانه‌های پر آب بنا شده‌اند. امروزه نیز اهمیت منابع آب رودخانه‌ای و تأثیر بسزای آن بر پیشرفت جوامع در زمینه‌های صنعتی و کشاورزی بر هیچ کس پوشیده نیست. متأسفانه در سالهای اخیر، رودخانه‌ها در مناطق با فعالیت گسترده کشاورزی و نیز در مناطق شهری، دچار آلودگی شده‌اند. همچنین تغییرات کیفیت آب رودخانه‌ها تحت تأثیر عوامل طبیعی همچون زمین‌شناسی منطقه قرار می‌گیرد. با توجه به اهمیت رودخانه‌ها در تأمین آب آشامیدنی، کشاورزی و صنعتی، ارزیابی کیفیت هیدروشیمیایی و بررسی نقش عوامل طبیعی و انسان‌زاد در تغییر غلظت یون‌های اصلی و فرعی آب اهمیت زیادی دارد. در این میان، عناصر بالقوه سمّی (Potentially toxic elements, PTEs) از آلاینده‌های مهم محیط‌های رودخانه‌ای هستند، این امر به دلیل سمناکی و قابلیت انباشت آنها در بخش‌های بالایی زنجیره غذایی (هرم غذایی) است و بنابراین، ارزیابی غلظت این عناصر در آب و رسوب رودخانه‌ها اهمیت زیادی دارد (Jinglan, 2010). رسوبات بستر رودخانه‌ها به عنوان یکی از اجزای محیط‌های آبی، نقش مهمی در جذب و انباشت عناصر بالقوه سمّی دارند (Lasheen and Ammar, 2006). همچنین رسوبات در شرایطی خاص با آزادسازی این عناصر به آب، خود به عنوان یک منبع آلاینده عمل می‌کنند (Naji et al., 2010; Karbassi et al., 2007). این ویژگی‌های رسوبات، باعث شده تا در ارزیابی‌ها و پایش زیست‌محیطی آلودگی رودخانه‌ها، از آنها به عنوان شاخصی برای برآورد میزان آلودگی محیط استفاده شود.

هدف از این مطالعه ارزیابی کیفیت آب و رسوب بخشی از رودخانه گرگانرود است. این رودخانه یکی از مهمترین رودخانه‌های شمال شرق ایران است، که بخشی از مسیر آن از داخل شهر گنبدکاووس عبور می‌کند. در این محدوده، فاضلاب‌های شهری تصفیه نشده به رودخانه تخلیه می‌شوند. تخلیه فاضلاب‌های شهری تصفیه نشده یکی از عوامل آفت کیفیت رودخانه در مناطق شهری می‌باشد

(Giridharan, 2010). همچنین این رودخانه در بستری آبرفتی، مسیری پر پیچ و خم را طی می‌کند و بنابراین، احتمال تغییر ویژگیهای کیفی در اثر برهم کنش آب و رسوبات بستر وجود دارد. در این تحقیق سعی شده تا با ارزیابی غلظت یونهای اصلی و عناصر بالقوه سمی در آب و رسوبات سطحی رودخانه گرگانرود در حد فاصل سد گلستان تا پایین دست شهر گنبد کاووس، به بررسی تغییرات کیفی آب و رسوب رودخانه گرگانرود، مقایسه پارامترهای اندازه‌گیری شده با استانداردهای جهانی، و تعیین منشأ احتمالی آلاینده‌ها در محدوده مورد مطالعه پرداخته شود.

۲-۱- ضرورت انجام تحقیق

رودخانه گرگانرود تأمین‌کننده آب مورد استفاده برای مصارف شرب، دامداری و کشاورزی در طول مسیر خود است. همچنین این رودخانه زیستگاه آبزیان متعدد می‌باشد. در سالهای اخیر به دلیل عدم برنامه‌ریزی مناسب شهری، این رودخانه به عنوان محلی برای دفع فاضلاب شهر گنبد کاووس مورد استفاده قرار گرفته و در نتیجه به کانون آلودگی در منطقه تبدیل شده است، به طوری که آب در محدوده شهر احتمالاً به شدت آلوده است و احتمال ورود آلاینده‌ها به محصولات کشاورزی و غذایی وجود دارد. به علاوه، در محدوده مورد مطالعه، بخش عمده‌ای از آب رودخانه گرگانرود از شاخه‌های فرعی قلی تپه و چهل‌چای تأمین می‌شود (لازم به ذکر است که بخشی از فاضلاب شهر گنبد کاووس نیز به شاخه چهل‌چای وارد می‌شود). بنابراین پایش کیفی آب رودخانه گرگانرود و شاخه‌های فرعی چهل‌چای و قلی تپه در این محدوده و بررسی تغییرات کیفی در طی مسیر رودخانه ضروری به نظر می‌رسد.

۳-۱- اهداف تحقیق

اهداف کلی این تحقیق عبارتند از:

- الف) بررسی هیدروشیمیایی و مطالعه تغییرات مکانی ویژگیهای کیفی آب
- ب) ارزیابی تأثیر ورود شاخه‌های فرعی بر کیفیت رودخانه گرگانرود
- ج) ارزیابی آلودگی آب و رسوب بستر رودخانه به عناصر بالقوه سمّی در اثر منابع انسانزاد به ویژه تخلیه فاضلاب شهر گنبد کاووس
- د) تعیین منشأ احتمالی یونهای اصلی و عناصر بالقوه سمّی در آب و رسوبات

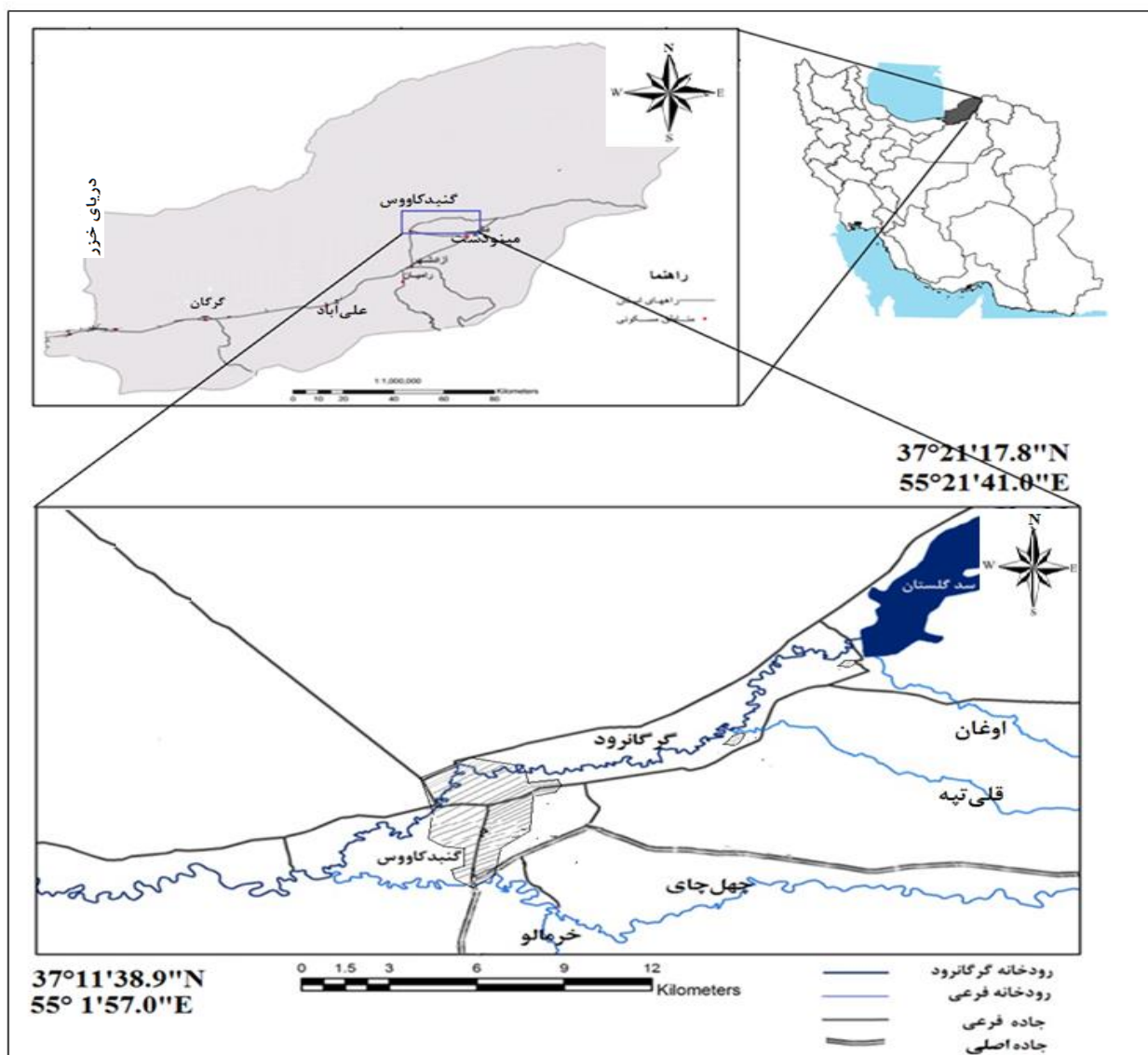
۱-۴- روش انجام تحقیق

- ۱) مطالعات کتابخانه‌ای و مروری بر مطالعات انجام شده مرتبط با موضوع در ایران و جهان
- ۲) بررسی نقشه‌های زمین شناسی و توپوگرافی منطقه
- ۳) بازدید از محل، مطالعات صحرایی، و نمونه‌برداری از آب و رسوب
- ۴) اندازه‌گیری برخی پارامترهای نمونه‌های آب (pH, EC, و دما) در صحرا
- ۵) تعیین غلظت یون‌های اصلی، عناصر بالقوه سمّی، و پارامترهایی چون TDS در نمونه‌های آب
- ۶) تعیین پارامترهای فیزیکوشیمیایی (pH, CEC, OM, و بافت) و اندازه‌گیری غلظت عناصر بالقوه سمّی در رسوبات
- ۷) تعیین شاخصهای زمین‌شیمیایی مربوط به آب و رسوب
- ۹) تحلیل داده‌ها

۱-۵- موقعیت جغرافیایی و راههای دسترسی منطقه

منطقه مورد مطالعه، بخشی از رودخانه گرگانرود به طول ۴۲ کیلومتر از پایین سد گلستان تا پایین-دست شهر گنبد کاووس و همچنین بخشی از شاخه فرعی چهل‌چای به طول ۱۵ کیلومتر از بالادست شهر گنبد کاووس تا محل اتصال این شاخه فرعی به رودخانه گرگانرود می‌باشد. این بخش از رودخانه

گرگانرود از سمت غرب به حوضه اترک و از سمت شرق به ارتفاعات البرز محدود می‌شود. روند رودخانه گرگانرود در محدوده مورد نظر به موازات ارتفاعات البرز در محل (شمال‌شرق - جنوب‌غرب) می‌باشد. مهمترین راههای دسترسی به محدوده مورد مطالعه، مسیر گرگان به گنبد به طول ۹۵ کیلومتر، مسیر شاهرود - آزادشهر - گنبد به طول ۱۵۰ کیلومتر، و مسیر بجنورد - مینودشت - گنبد به طول ۲۲۲ کیلومتر است (شکل ۱-۱).



شکل ۱-۱- موقعیت جغرافیایی و راههای دسترسی به محدوده مورد مطالعه

۱-۶- زمین‌شناسی محدوده مورد مطالعه

محدوده گنبد کاووس دشت وسیعی است که عمدتاً از رسوبات ماسه‌ای و سیلتی غیر متراکم و سخت نشده تحت عنوان نهشته‌های آبرفتی کواترنری تشکیل شده است. این نهشته‌ها مواد فرسایشی هستند که از دامنه ارتفاعات تا نواحی پست دشت‌ها گسترده شده‌اند و با دور شدن از ارتفاعات، ریزدانه‌تر می‌شوند (آقابات، ۱۳۸۹). با توجه به نقشه زمین‌شناسی ۱/۲۵۰۰۰۰ گنبد کاووس (سعیدی و عندلیبی، ۱۳۷۱)، محدوده مورد مطالعه در حوضه آبرگیر گرگانرود از بخش‌های زیر تشکیل شده است (شکل ۱-۲):

Q^{ff} : رسوبات این بخش از حوضه آبرگیر گرگانرود حاصل فرسایش و رسوبگذاری ارتفاعات البرز می‌باشند. این رسوبات شامل ماسه، سیلت و دیگر مواد آواری می‌باشد.

Q^{ff1} : این واحد از ماسه، سیلت و رس تشکیل شده است. این رسوبات آبرفتی بعد از تشکیل در محل دچار فرسایش نشده‌اند.

Q^{ffb} : رسوبگذاری سیلت و ماسه‌های حاصل از فرسایش بادی در چاله‌های سیلابی باعث تشکیل این واحد شده است.

Q^{f1} : این بخش رسوبات شامل رس‌های حاوی نمک بوده که از رسوبگذاری در چاله‌های کم عمق رودخانه‌ها و دریاچه‌ها تشکیل شده‌اند.

Q^{ch} : این واحد شامل رسوبات کانال رودخانه‌ای می‌باشد. این رسوبات از شن، ماسه، سیلت و رس تشکیل شده‌اند، به طوری که در نواحی پر انرژی عمدتاً از شن، ماسه و سیلت و در نواحی کم انرژی از سیلت و رس تشکیل می‌شوند.

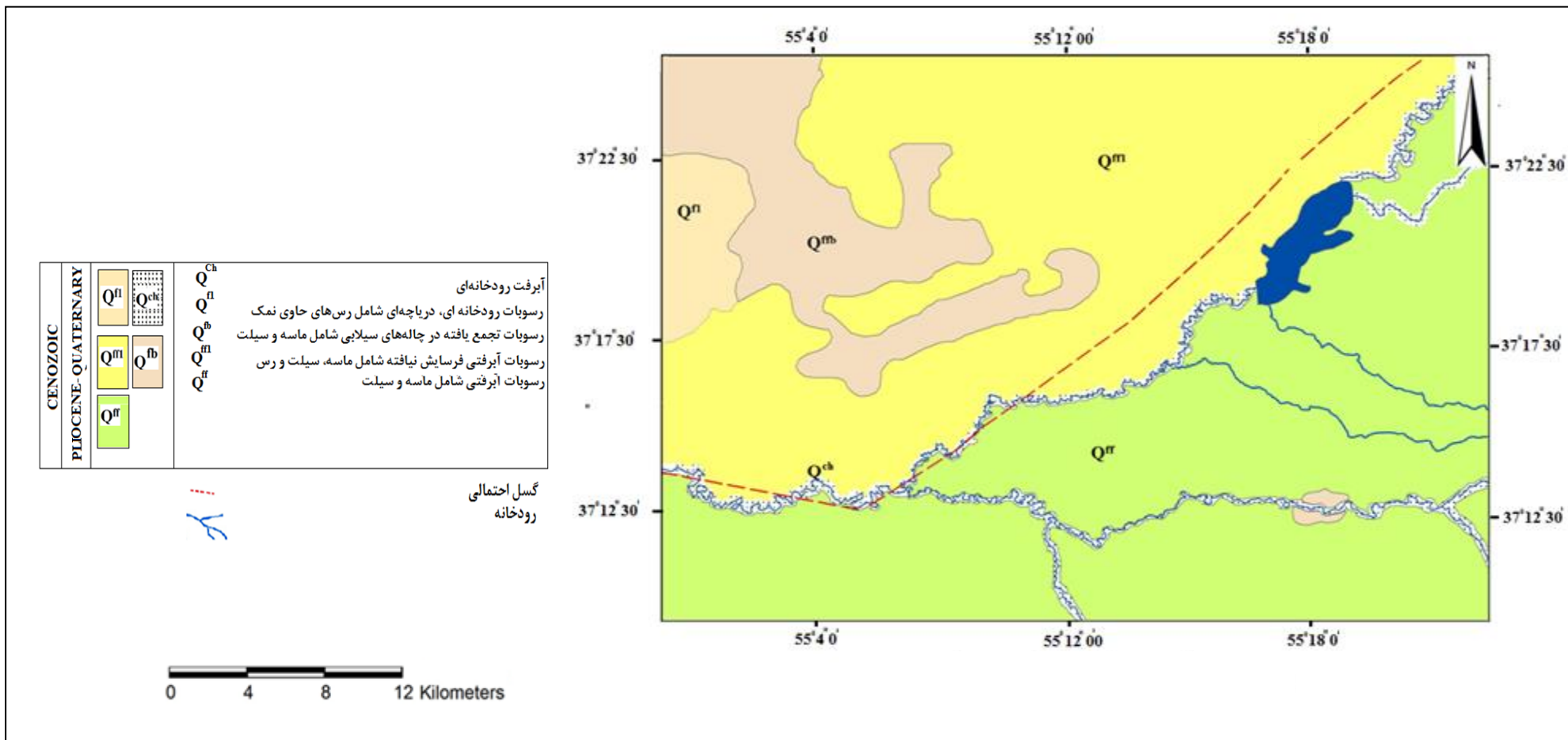
۱-۷- مورفولوژی کانال اصلی رودخانه و الگوی آبراهه‌ها

رودخانه‌ها از نظر مورفولوژی به سه دسته مستقیم (Straight)، شریانی (Braided) و یا مئاندری (Meandering) تقسیم می‌شوند. مورفولوژی رودخانه‌ها عموماً در ارتباط با سرعت، قدرت، بار رسوبی،

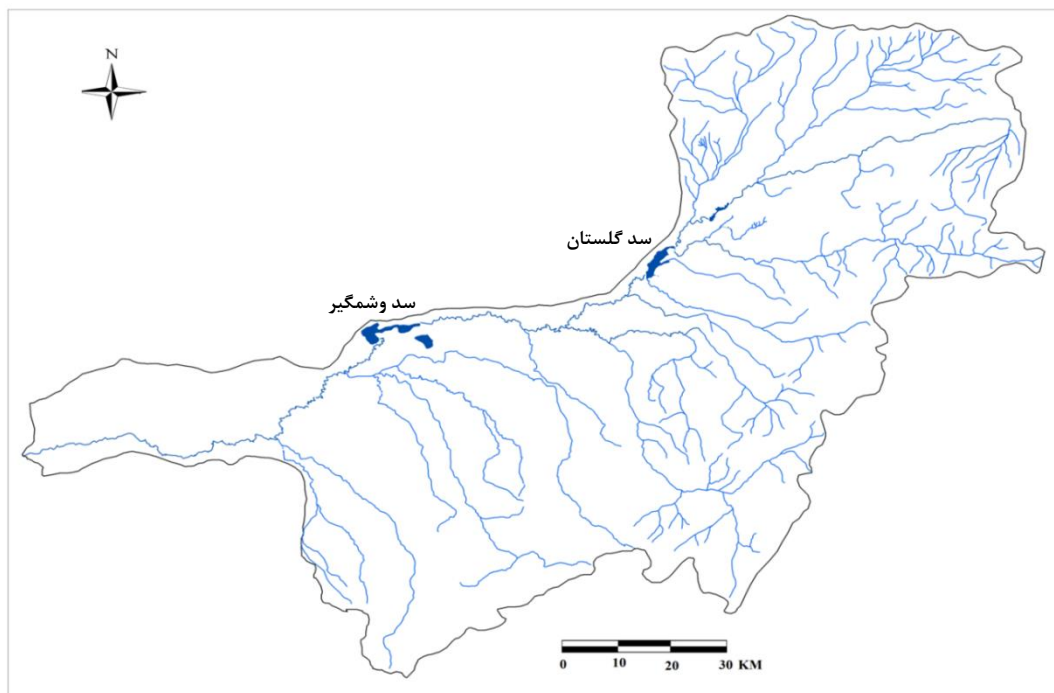
شیب و جنس بستر می‌باشد (احمدی و فیض‌نیا، ۱۳۸۷). بر طبق این رده‌بندی کانال رودخانه گرگانرود جز رودخانه‌های مئاندری قرار می‌گیرد. محمدی و همکاران (۱۳۸۷) با بررسی مئاندرهای رودخانه گرگانرود بر اساس مقدار زاویه مرکزی، بیشتر مئاندرهای گرگانرود در مجاورت شهر گنبد را جز مئاندرهای توسعه یافته طبقه‌بندی کردند. وجود مئاندرهای متعدد در طول رودخانه گرگانرود (به ویژه در محدوده مورد مطالعه) باعث افزایش مسیر رودخانه در بُعد مکانی کوتاه شده است، به طوری که فاصله ۱۸ کیلومتری رودخانه گرگانرود در محدوده مورد مطالعه با در نظر گرفتن مئاندرها به ۴۲ کیلومتر افزایش پیدا می‌کند. این شرایط باعث افزایش زمان برهم‌کنش آب با رسوبات بستر شده است. الگوی زهکشی یک سیستم رودخانه‌ای منعکس کننده شرایط ساختاری و سنگ شناسی سنگ‌های زیرین است (حافظی مقدس، ۱۳۸۸). با بررسی الگوی کانال شاخه‌های فرعی و نحوه اتصال آنها به رودخانه گرگانرود با استفاده از نقشه‌های موجود مشخص می‌شود که الگوی آبراه‌های در حوضه آبرگیر گرگانرود از نوع شاخه درختی است (شکل ۱-۳). این الگوی آبراه‌های بیشتر در طبقات رسوبی همگن به وجود می‌آید و نشان‌دهنده نبود عوارض ساختاری و زمین‌شناسی همگن می‌باشد.

۱-۸- دبی رودخانه گرگانرود

حجم آبی که در واحد زمان از مقطع عرضی رودخانه عبور می‌کند دبی (آبدهی) خوانده می‌شود، که معمولاً بر حسب متر مکعب بر ثانیه بیان می‌گردد. مقدار دبی برابر با حاصل ضرب سرعت جریان در سطح مقطع رودخانه است. دبی یک رودخانه عامل مهمی در بررسی‌های هیدرولوژیکی و ارزیابی شدت آلودگی است. میانگین دبی رودخانه گرگانرود در فصل پاییز ۴/۶۳ مترمکعب در ثانیه و در فصل



شکل ۱-۲- نقشه زمین‌شناسی حوضه آبرگیر گرگانرود در محدوده مورد مطالعه



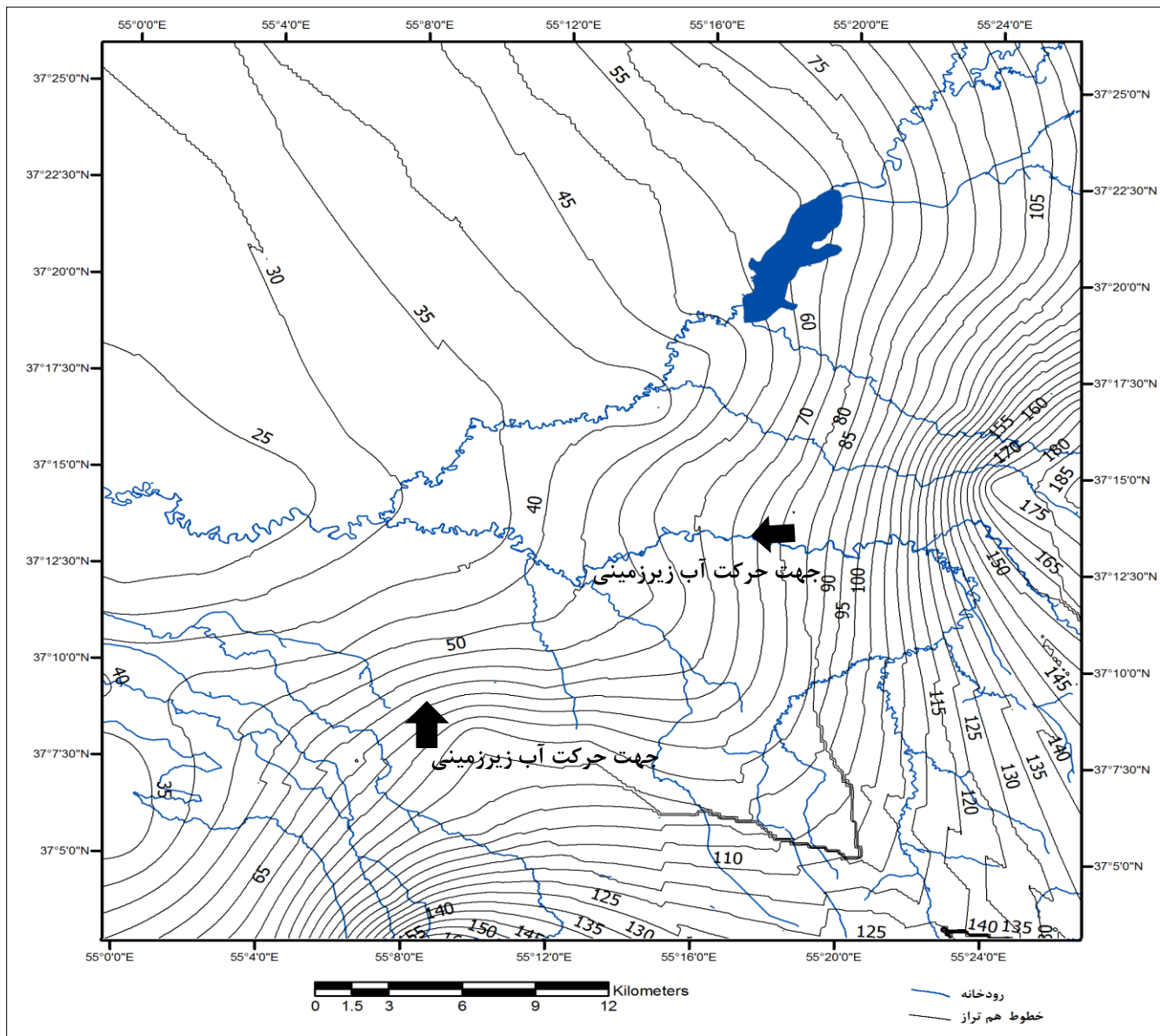
شکل ۱-۳- الگوی شاخه درختی آبراهه‌ها در حوضه رودخانه گرگانرود

بهار ۱۲/۲۶ مترمکعب در ثانیه می‌باشد، بنابراین پاییز، کم‌آب‌ترین و بهار پر آب‌ترین فصول سال هستند. براساس داده‌های آماری ۱۸ساله ایستگاه هیدرومتری گنبدکاوس بیشترین دبی مربوط به فروردین با میانگین ۱۶/۹۵ و کمترین دبی مربوط به تیرماه با میانگین ۳/۵۱ مترمکعب بر ثانیه می‌باشد.

۹-۱- سطح و جهت حرکت آب زیرزمینی

به منظور ارزیابی تأثیر آب زیرزمینی بر کیفیت منابع آب در محدوده مورد مطالعه، نقشه هم تراز سطح ایستابی بین چاه‌های پیژومتر تهیه شد (شکل ۱-۴). برای ترسیم این نقشه، از داده‌های عمق سطح ایستابی چاه‌های پیژومتر موجود در منطقه استفاده شد. با توجه به این نقشه، ارتفاع آب زیرزمینی در منطقه گنبد کاووس، بین ۱۴۲ متر (در جنوب شرق محدوده مورد مطالعه) و ۲۰ متر (بعد از اتصال شاخه چهل‌چای به گرگانرود) متغیر می‌باشد. همانطور در شکل مشخص شده است

وضعیت رودخانه گرگانرود در این نقطه به گونه‌ای است که روی خطوط هم پتانسیل تأثیر گذاشته است. از آنجا که جهت حرکت آب زیرزمینی عمود بر خطوط هم پتانسیل می‌باشد، به نظر می‌رسد که در محدوده مورد مطالعه، رودخانه گرگانرود از آب زیرزمینی تغذیه می‌شود.



شکل ۱-۴- نقشه سطح آب زیرزمینی در منطقه گنبدکاووس

فصل دوم

مروری بر تحقیقات گذشته

۲-۱- مقدمه

با توجه به نقش رودخانه‌ها در تأمین نیازهای آبی انسان، ارزیابی کیفیت محیط‌های رودخانه‌ای به تحقیقات زیست محیطی مهم سال‌های اخیر در ایران و سایر نقاط مختلف جهان تبدیل شده است. آلاینده‌های طبیعی نقش مهمی در افت کیفیت آب رودخانه‌ها ایفا می‌نمایند، به علاوه، ورود آلاینده‌ها از طریق منابع انسانزاد که عمدتاً ناشی از رشد شهرنشینی و توسعه صنایع در اطراف رودها و شرایط مناسب رودها برای تخلیه فاضلاب‌ها می‌باشد، کاهش کیفیت آب رودخانه‌ها را تسریع کرده است. بنابراین پژوهش درباره ویژگیهای کیفی محیط‌های رودخانه‌ای به منظور شناخت عوامل آلاینده و ارائه راهکارهای مناسب برای کنترل آلودگی‌ها، یکی از مسائل زیربنایی هر جامعه است.

یکی از مهمترین بخش‌های یک تحقیق علمی، مطالعه پژوهش‌های دیگر محققان و استفاده از روش‌های آنها می‌باشد. از این رو این فصل، مطالعات انجام شده درباره منابع آلاینده سیستم رودخانه‌ها و عوامل مؤثر بر ویژگیهای کیفی آب و رسوب، در سطح ایران و جهان بررسی می‌شود.

۲-۲- منابع آلاینده رودخانه‌ها

در یک تقسیم‌بندی کلی، منابع آلاینده رودخانه‌ها به دو گروه طبیعی و انسانزاد تقسیم می‌شوند. در ادامه به مرور مطالعات انجام شده درباره تأثیر هر یک از این منابع بر کیفیت آب و رسوبات بستر رودخانه‌ها پرداخته می‌شود.

۲-۲-۱- عوامل طبیعی مؤثر بر کیفیت محیط رودخانه‌ای

۲-۲-۱-۱- عوامل طبیعی مؤثر بر غلظت عناصر بالقوه سمّی

در سال‌های اخیر مطالعات زیادی بر روی تأثیر عوامل طبیعی بر کیفیت آب و رسوب رودخانه‌ها انجام شده است. مهمترین عامل طبیعی تأثیرگذار بر ویژگیهای کیفی رودخانه‌ها، زمین‌شناسی حوضه آبرگیر است (Salamons and Forsner, 1984).

مطالعات کریشنا و همکاران (Krishna et al., 2001) بر روی رسوبات حوضه وایل‌پالی (Wailpalli) در جنوب هند نشانگر غنی‌شدگی متوسط رسوبات نسبت به عناصر Ni, Pb, V, Zn, Ba, Co, Rb, Sr Cu, Cr است. نویسندگان غنی‌شدگی این عناصر را به زمین‌شناسی حوضه که عمدتاً از سنگهای گرانیت و گنیس تشکیل شده است نسبت داده‌اند.

مطالعه انجام شده بر روی غلظت عناصر Cr, Cu, V, Ni, Pb و Zn در رسوبات رودخانه تجریس در شمال عراق نشانگر غنی‌شدگی رسوبات نسبت به این عناصر است. نویسندگان منشأ این عناصر را به فرسایش فیزیکی و شیمیایی کانیهای سنگین و رسها نسبت داده است. وی کانیهای رسی (V و Cu)، اسپنیل (Cr)، پیروکسن (Ni)، کانیهای آهن و منیزیم‌دار و مونتموریلونیت (Zn) و فلدسپار (Pb) را به عنوان منشأ احتمالی این عناصر در نظر گرفته است (Al-Juboury, 2009).

مطالعه هیو و همکاران (Hieu et al., 2010) بر روی رسوبات خلیج کوهانگ در ویتنام مشخص کرد که غلظت عناصر تحت تأثیر زمینه طبیعی محدوده مورد مطالعه می‌باشد. همچنین بررسی رابطه عناصر با خصوصیات فیزیکوشیمیایی رسوبات نشانگر تأثیر ماده آلی (در توزیع عناصر As, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb و Zn)، ترکیبات آهن و منگنز (در توزیع Co) و کربنات (در توزیع Mn) می‌باشد. نتایج مطالعات این محققان نشان می‌دهد که هوازدگی و فرسایش سنگ بستر مهمترین عامل افزایش غلظت عناصر در رسوبات می‌باشد.

ادیجو و ادیکویا (Adepoju and Adekoya, 2012) با مطالعه بر روی غلظت عناصر بالقوه سمی در رسوبات رودخانه اورالی (ORLE) جنوب نیجریه و محاسبه شاخص‌های I_{geo} ، EF و PLI در طول ۵۶ ایستگاه دریافتند که رسوبات تنها به عنصر سرب آلوده‌اند و غلظت بالای سرب را به رخداد کانه‌زایی سرب در منطقه نسبت دادند.

با توجه به مطالعات مذکور مشخص می‌شود که اصولاً تمرکز طبیعی عناصر بالقوه سمی در رسوبات رودخانه‌ای تحت تأثیر ویژگی‌های سنگ‌شناسی حوضه آبریز و همچنین رخداد کانه‌زایی قرار می‌گیرد.

۲-۱-۱- پارامترهای مؤثر در تحرک و ته‌نشینی عناصر بالقوه سمی از رسوبات

برخی ویژگی‌های آب (شامل دما، قدرت یونی، pH، وجود همزمان چند عنصر بالقوه سمی، و شرایط رداکس) و رسوب (بافت، میزان ماده آلی، درصد کربنات، درصد اکسیدهای آهن-منگنز، میزان کانیهای رسی، و ظرفیت تبادل کاتیونی)، از مهم‌ترین پارامترهای مؤثر در جذب عناصر بالقوه سمی توسط رسوبات هستند (Zhou and Kot, 1995, Lin and Chen, 1998).

افزایش نمک‌ها در آب به افزایش قدرت یونی، افزایش غلظت عناصر در آب، و کاهش غلظت عناصر در رسوب منجر می‌شود، زیرا افزایش غلظت نمک‌ها باعث جانشینی عناصر قلیایی و قلیایی خاکی به جای عناصر بالقوه سمی در رسوبات می‌گردد (Hounslow, 1995). تغییر شرایط رداکس (برای مثال کاهش اکسیژن حل شده در اثر واکنش اکسیژن با ماده آلی) به انحلال کمپلکس‌های آهن و منگنز، و در نتیجه آزاد سازی عناصر بالقوه سمی منجر می‌شود. کاهش اکسیژن حل شده باعث کاهش Pe آب می‌شود، و کاهش Pe به رها شدن عناصر بالقوه سمی متصل به هیدرواکسیدها می‌انجامد. pH نیز نقش مهمی در انحلال و رسوبگذاری فلزات در آب دارد (Wen et al., 1998). کاهش pH باعث انحلال کربنات‌ها، هیدروکسیدها و همچنین کاهش جذب عناصر بالقوه سمی می‌شود، زیرا در این شرایط یون‌های هیدروژن برای جذب بر روی کمپلکس‌های آلی و غیر آلی، با فلزات در رقابت هستند. از سوی دیگر، افزایش pH باعث ایجاد سطوح باردار منفی در رسوب می‌شود، بنابراین شرایط برای جذب عناصر دارای بار مثبت فراهم می‌گردد (حمزه و همکاران، ۱۳۹۰). تنوع عوامل کمپلکس‌ساز نیز نقش

مهمی در افزایش غلظت عناصر در آب دارند، که این امر ناشی از تشکیل کمپلکس‌های پایدار عناصر بالقوه سمّی است. همچنین فعالیت‌های میکروبی (برای مثال اکسایش کانیهای سولفیدی توسط باکتریهای بی‌هوازی) باعث انحلال ترکیبات فلزی می‌شود. در بین باکتری‌ها، باکتری‌های اکسیدکننده سولفید مانند اسیدیتو باسیلوس تیواکسیدانز (*Acidithiobacillus thiooxidans*) نقش مهمی در آزادسازی فلزات دارند (Lors et al. 2004). بافت رسوبات نیز در میزان انباشت عناصر بالقوه سمّی بسیار تأثیرگذار است. بخش ریزدانه رسوبات به دلیل داشتن سطح ویژه بالا نقش مهمی در جذب عناصر دارد (Rybicka and Kyzioł, 1991)، از سوی دیگر، بخش ریزدانه رسوبات حاوی مقادیر بیشتری کانیهای رسی، اکسی‌هیدروکسیدهای آهن، منگنز و آلومینیم، سیلیس آمورف و ماده آلی است و در نتیجه آلاینده‌های بیشتری را جذب می‌کند (Salamons and Forstner, 1984 Cited by Karalik, 1999).

استون و دریو (Stone and Droppo, 1994) با انجام آنالیز بر روی ذرات رسوبی با اندازه‌های مختلف در رسوبات بستر رودخانه‌های جنوب اونتاریو به این نتیجه رسیدند که عناصر Zn و Pb در ذرات کوچکتر از ۸ میکرون تجمع بیشتری دارند. در صورتی که Cu بیشترین تجمع را در طیف اندازه ذرات ۸ تا ۱۲ میکرون را نشان می‌دهد، همچنین بیشترین تجمع عناصر در فازهای پیوندی با کربنات‌ها و اکسیدهای آهن، منگنز و پیوند آلی مشاهده می‌شود، اما اهمیت هر فاز با تغییر اندازه ذرات و نوع عنصر فلز متفاوت است و زیست دسترس‌پذیری عناصر در ذرات کوچکتر افزایش پیدا کرده و بیش از ۸۰٪ عناصر بالقوه سمّی توسط ذرات کوچکتر از ۶۳ میکرون حمل می‌شوند.

روبیو و همکاران (Rubio et al, 2000) با ارزیابی آلودگی رسوبات رودخانه ریادوویگو (Ria de Vigo) واقع در جنوب اسپانیا به عناصر Pb, Cr, Cu, Ti, Fe, Al, Co, Zn و بررسی تأثیر خصوصیات فیزیکوشیمیایی رسوبات در توزیع عناصر دریافتند که ماده آلی و اندازه دانه‌ها مهمترین عوامل کنترل‌کننده توزیع عناصر در رسوبات می‌باشند. نتایج این تحقیق نشان می‌دهد که میانگین غلظت عناصر در رسوبات گلی پنج برابر بیشتر از غلظت آنها در رسوبات ماسه‌ای است، که این امر ناشی از سطح ویژه بالای رسوبات ریزدانه می‌باشد.

مطالعات پائول (Paul, 2001) بر روی ژئوشیمی فلزات در سه محیط رودخانه‌ای جنوب غرب هند نشان می‌دهد که رسوبات ریزدانه دارای بیشترین غلظت عناصر (Na₂O, P₂O₅, K₂O, MnO, Li, Sc,) (V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, As, Rb, Ta, Zr, Nb, Pb) در مقایسه با سایر رسوبات هستند.

جین (Jain, 2003) با مطالعه بر روی غلظت فلزات سنگین در رسوبات رودخانه یامونا (Yamuna)، غلظت بالای کادمیم رسوبات این رودخانه را به pH قلیایی محیط نسبت داده است.

سانکار و همکاران (Sankar et al., 2010) با بررسی غلظت فلزات و خصوصیات فیزیکوشیمیایی آب و رسوب خلیج اپانیر (Uppanar)، pH بالا و شوری کم آب را به عنوان عوامل اصلی بالا بودن غلظت فلزات در نمونه‌های رسوب مطرح کرده‌اند، زیرا این دو عامل باعث افزایش جذب سطحی فلزات و زدایش آنها از ستون آب می‌شود.

سعیدی و همکاران (Saeedi et al., 2011) با بررسی غلظت عناصر بالقوه سمی در رسوبات بستر رودخانه جاجرود اظهار داشتند که مقادیر بالای اکسیدهای آهن و ماده آلی نقش مهمی در افزایش غلظت فلزات دارد.

بنی‌اسد و همکاران (۱۳۸۷) با مطالعه بر روی غلظت عناصر در رسوبات رودخانه شور، پارامترهای pH، Eh، مقدار ماده آلی، فعالیت میکروارگانیزم‌ها و مقدار هیدرواکسیدهای آهن و منگنز را از عوامل اصلی کنترل کننده توزیع عناصر بالقوه سمی در رسوبات بستر این رودخانه بیان کردند. بررسی نویسندگان بر روی غلظت کادمیم و مس نشانگر نقش شرایط احیایی محیط در افزایش غلظت این عناصر می‌باشد، زیرا در شرایط احیایی، سولفات موجود در آب به سولفید احیا شده و گاز محلول و H₂S فرار تولید می‌کند. این گاز سریعاً با اکثر کاتیون‌های دو ظرفیتی فلزی نظیر مس و کادمیم ترکیب شده و رسوبات سولفیدی نامحلول را تشکیل می‌دهد. با تغییر شرایط و ایجاد شرایط اکسیدی، سولفید به سرعت اکسید شده و فلزات آنها را آزاد می‌کند.

۲-۱-۲-۲- عوامل طبیعی مؤثر بر غلظت یونهای اصلی آب

عوامل طبیعی و لیتوژیکی نقش مهمی در افزایش غلظت یونهای اصلی آب دارند. برهم کنش بین آب و سنگ عامل مهمی است که کیفیت منابع آب را کنترل کرده و باعث کاهش کیفیت و حتی آلودگی آب می‌شود. از این رو، مطالعات هیدروشیمیایی (بررسی غلظت یونهای اصلی) منابع آب یکی از روش‌های ارزیابی کیفی و شناخت عوامل مؤثر بر کیفیت آب می‌باشد (Bhardwaj et al. 2010).

جلالی (Jalali, 2005) از روابط بین یونهای اصلی برای شناسایی منشأ املاح در آب استفاده کرده است. وی برای اثبات تأثیر انحلال کانیهای کلسیت، ژیپس و هالیت از روابط بین کلسیم با بی‌کربنات، کلسیم با سولفات و نسبت کلر با سدیم استفاده نموده است.

لانگ و همکاران (Lang et al., 2006) به منظور بررسی شرایط هیدروشیمیایی آب‌های سطحی و زیرزمینی در منطقه کارستی گیانگ (Guiyang) چین، از آب‌های سطحی و زیرزمینی نمونه‌برداری کردند. آنان منشأ یونهای اصلی آب را به دو عامل طبیعی و انسانزاد نسبت دادند. نویسندگان با بررسی‌های هیدروشیمیایی منشأ یونهای کلسیم و منیزیم و بی‌کربنات را به انحلال سنگهای کربناتی و منشأ سولفات را به هر دو عامل طبیعی (انحلال و اکسایش کانی‌های سولفیدی) و انسانزاد نسبت دادند.

۲-۲-۲- عوامل انسانزاد مؤثر بر کیفیت محیط رودخانه‌ای

در طی قرن اخیر، رشد جمعیت و افزایش نیازهای انسان باعث افزایش دخالت‌های انسان در طبیعت شده است، این عوامل شرایط را برای ورود آلاینده‌ها به محیط‌های طبیعی به خصوص رودخانه‌ها فراهم کرده است. به طور کلی از مهمترین منابع آلاینده (انسانزاد) محیط‌های رودخانه‌ای می‌توان به موارد زیر اشاره کرد:

الف- آلودگی‌های ناشی از ورود فاضلابهای خانگی و رواناب شهری

ب- آلودگی ناشی از تخلیه پسابهای صنعتی

ج- آلودگی ناشی از ورود پسابهای کشاورزی

۲-۲-۱- فاضلاب خانگی و رواناب شهری

رودخانه‌ها از دیرباز به دلیل تأمین نیاز آبی انسان مورد توجه بودند، از این رو حاشیه رودخانه‌ها همیشه به عنوان کانون تجمع جمعیت مورد توجه قرار گرفته است. سکونت جمعیت‌های انسانی در حاشیه رودخانه‌ها با تخلیه فاضلاب‌های خانگی و پسابهای شهری همراه است که این امر به افزایش آلودگی رودخانه‌ها، به خصوص در کشورهای در حال توسعه، می‌انجامد (Shi-jun et al., 2002, Karaer and Kucukballi, 2006, Verma and Saksena, 2010). بدین ترتیب رودخانه‌ها در مناطق شهری نقش

مهمی در جذب و انتقال فاضلاب شهری و صنعتی و رواناب حاصل از بارندگی‌ها دارند

(Samsudin et al., 2011). رواناب‌های سطحی با شستشوی ذرات و انتقال آنها به رودخانه‌ها باعث افزایش غلظت عناصر بالقوه سمّی می‌شوند (Yi et al., 2012). از سوی دیگر، رواناب‌ها با تغییر در خصوصیات فیزیکوشیمیایی آب از جمله دما، pH و پتانسیل اکسیداسیون- احیاء باعث ورود فلزات از رسوب به آب می‌شوند. بنابراین ورود این منابع آلاینده با تغییر ترکیب شیمیایی آب باعث افت کیفیت آب می‌شود.

بارت و همکاران (Barrett et al., 1998) با مطالعه بر روی کیفیت رواناب شهر مینسک بلاروس، مواد جامد معلق، کلریدها، مواد مغذی، عناصر بالقوه سمّی و فرآورده‌های نفتی را به عنوان مهمترین آلاینده‌های رواناب این شهر معرفی کردند. تخلیه این رواناب آلوده به منابع آب باعث تغییر در ترکیب شیمیایی، افزایش دما و سمیت آن می‌شود.

نبی‌زاده و همکاران (Nabizadeh, 2005) با مطالعه بر روی غلظت عناصر بالقوه سمّی در طول کانال- های زهکشی شهر تهران نشان دادند که غلظت فلزات در کانال‌های زهکشی، از شمال به سمت جنوب

شهر افزایش می‌یابد. آنان غلظت بالای عناصر Ni، Pb، Zn در رواناب بخش مرکزی شهر را به مصرف بالای سوخت، ترافیک سنگین و تردد زیاد خودروها و همچنین سایش لاستیک‌ها نسبت دادند. سینگ و همکاران (Sing et al. 2005) با مطالعه بر روی غلظت عناصر بالقوه سمی در آب و رسوب رودخانه گمتی (Gomti) در هند بیان داشتند که تخلیه فاضلاب و رواناب‌های شهری باعث افزایش غلظت فلزات در رودخانه شده است.

جوشی و برامنین (Joshi and Bramanian, 2010) منشأ فلزات و شبه‌فلزات در رواناب شهر سنگاپور را به آبشویی گذرگاه‌ها، رنگ دیوار ساختمان‌ها، خوردگی فلزات، دود حاصل از وسایل نقلیه، بارش‌های جوی ناشی از ته‌نشست گرد و غبار صنایع پتروشیمی و صنایع الکترونیک نسبت دادند. واکیدا و همکاران (Wakida et al., 2008) با بررسی غلظت عناصر بالقوه سمی در رسوبات رودخانه تیکات (Tecate) در مکزیک، غلظت بالای سرب و نیکل در رواناب را به ترافیک نسبت دادند. مطالعه بر روی تغییرات عناصر بالقوه سمی در آب سطحی و زیرزمینی شهر کرمان توسط حمزه و همکاران (۱۳۸۸) نشان داد که غلظت عناصر سرب، روی، مس و کادمیم در آب‌های سطحی و زیرزمینی این شهر بالا می‌باشد. نویسندگان غلظت بالای این عناصر را به فاضلاب خانگی، رواناب‌های مناطق مسکونی و خیابان‌ها، و زباله‌های شهری نسبت دادند.

۲-۲-۲-۲- پساب کشاورزی

اهمیت رودخانه‌ها به عنوان یک منبع تأمین آب با دسترسی آسان و هزینه پایین باعث شده تا در بسیاری از نقاط جهان، زمین‌های حاشیه رودخانه‌ها به فعالیتهای کشاورزی اختصاص یابد. در سال‌های اخیر رشد جمعیت باعث افزایش تقاضای مواد غذایی شده و لازمه افزایش تولید مواد غذایی، توسعه فعالیتهای کشاورزی می‌باشد. توسعه فعالیتهای کشاورزی با افزایش مصرف کودهای حیوانی و شیمیایی و آفت‌کشها همراه است. مصرف بی‌رویه کود، مهم‌ترین منبع آلودگی ناشی از فعالیتهای

کشاورزی است. مصرف زیاد کودهای نیتروژن دار در کشاورزی باعث افزایش غلظت نیترات در لایه‌های بالایی خاک می‌شود، این نیترات تحت تأثیر بارندگی و یا شستشوی آب‌های سطحی وارد رودخانه‌ها شده و باعث آلودگی آن‌ها می‌شود (شریفی، ۱۳۸۹). مصرف زیاد کودهای فسفاتی نیز به افزایش غلظت عناصر بالقوه سمی به ویژه کادمیم در منابع آب منجر می‌شود. از سوی دیگر، توسعه کشاورزی در حاشیه رودخانه‌ها باعث کاهش دبی رودخانه‌ها می‌گردد. کاهش دبی باعث تغییر اکوسیستم رودخانه و افزایش تأثیر عوامل آلاینده بر کیفیت آب رودخانه می‌شود.

غریفت و یوسف (Ghrefat and Yusuf, 2006) در پژوهشی به ارزیابی آلودگی Fe, Cu, Zn, Cd و Mn در رسوبات سد وادی‌العرب (Wadi Al-Arab) پرداختند و غلظت بالای کادمیم و روی در رسوبات این سد را به استفاده از کودها و علف‌کش‌ها در زمین‌های کشاورزی نسبت دادند.

در تحقیقی که توسط خان و همکاران (Khan et al., 2007) بر روی غلظت فسفات و نیترات در آب-های سطحی و زیرزمینی جنوب مالزی انجام شده، آلودگی فسفات و نیترات در این منابع آبی به استفاده از کودهای کشاورزی نسبت داده شده است.

اکوستا و همکاران (Acosta et al., 2009) به منظور شناسایی منابع عناصر بالقوه سمی در رودخانه مورکا در جنوب اسپانیا اظهار داشتند که غلظت بالای مس به دلیل فعالیت‌های گسترده کشاورزی در منطقه می‌باشد.

رزم‌خواه و همکاران (Razmkhah et al., 2010) با مطالعه بر روی کیفیت آب رودخانه جاجرود افزایش غلظت نیترات در بخش‌هایی از رودخانه را به ورود رواناب حاصل از مصرف کودهای نیترات آمونیم در زمین‌های اطراف این رودخانه نسبت دادند.

در بررسی دیگری که بر روی منابع آلاینده رودخانه جاکرا در شمال غرب نیجریه انجام شد، همبستگی بالای کلر و نیترات در این رودخانه به انتشار آلاینده‌های کشاورزی نسبت داده شده است (Mustapha, 2012).

صبحی و همکاران (۱۳۸۹) به منظور ارزیابی تأثیر فعالیت‌های کشاورزی بر روی رودخانه سیکان با بررسی خصوصیات فیزیکی شیمیایی آب این رودخانه در فصول مختلف سال به این نتیجه رسیدند که بیشترین غلظت نیترات و فسفات آب رودخانه سیکان مربوط به فصول بهار و تابستان می‌باشد، این افزایش غلظت ناشی از ورود زهاب کشاورزی در بخشی از رودخانه می‌باشد.

۲-۲-۳- پساب صنعتی

یکی از منابع آلودگی آب‌ها ورود پسابهای آلوده کارخانه‌ها و مراکز صنعتی می‌باشد. در مصر نیاز صنایع به آب در سال ۲۰۰۰، ۳/۶ میلیارد مترمکعب گزارش شده و انتظار می‌رود این مقدار به ۵/۵ میلیارد مترمکعب در سال ۲۰۱۷ برسد، بنابراین انتظار می‌رود حجم فاضلاب صنعتی نیز با افزایش تقاضای آب افزایش یابد (Lasheen and Ammar, 2009). آلاینده‌های صنعتی به علت تنوع مواد اولیه مصرفی و فرآیندهای تولید، مشخصات فیزیکی و شیمیایی متفاوتی دارند و بنابراین دامنه تأثیر این آلاینده‌ها بسیار گسترده می‌باشد (کارآموز و کراچیان، ۱۳۸۲). از مهم‌ترین مواد زائد کارخانه‌ها می‌توان به مواد جامد نسوج درختان، پوست حیوانات، مواد شیمیایی چون نمک‌های آهن، روی، مس و کروم، سیانور، محلول‌های اسیدی، فنل، سولفور، نمک‌های آمونیاک‌دار، مواد رنگی، چربی‌ها، مواد لعابی، مواد پاک‌کننده، مواد سلولزی و مواد آلی اشاره کرد (خلقی، ۱۳۸۰).

لاو و همکاران (Lau et al, 2000) با بررسی غلظت N، P، Cd، Cu، Ni و Zn در رسوبات تالاب ساحلی مایپو واقع در هنگ کنگ نشان دادند که غلظت این آلاینده‌ها در محل ورود فاضلابهای صنعتی بیش از سایر مناطق تالاب است.

جینگ لن و همکاران (Jinglan et al, 2010) با اندازه‌گیری غلظت عناصر بالقوه سمی در آب و رسوب رودخانه یلو و شاخه‌های فرعی و کاربرد روش آماری چند متغیره آنالیز خوشه‌ای و تحلیل مولفه اصلی دریافتند که غلظت بالای عناصر کروم، سرب و نیکل در برخی از ایستگاهها، ناشی از تخلیه پساب

تصفیه نشده کارخانه فرآوری مواد معدنی، کوره ذوب، صنایع الکترونیک، صنایع باتری سازی و دباغی به داخل رودخانه است.

مطالعه بانجی (Banerjee, 2012) نشان می‌دهد که فاضلابهای صنعتی حاوی مقادیر زیادی از فلزات هستند و تخلیه این فاضلابها به رودخانه دامودر (Damodar) باعث افزایش غلظت فلزات Pb و Cd در این بوم‌سامانه شده است.

۳-۲- مطالعات انجام شده در منطقه

شمعانیان و همکاران (۱۳۸۴) در بررسی که به منظور ارزیابی کیفیت آب‌های زیرزمینی و احتمال آسیب‌پذیری حوضه آبریز گرگانرود - قره‌سو با استفاده از سیستم اطلاعات جغرافیایی (GIS) انجام گرفت نشان دادند که افزایش ناگهانی غلظت یون‌های کلر و سولفات در برخی از مناطق حوضه مورد مطالعه ناشی از نفوذ فاضلاب خانگی و صنعتی می‌باشد.

محمدی و همکاران (۱۳۸۷) به بررسی و شناخت تغییرات مورفولوژیکی رودخانه گرگانرود در مجاورت شهر گنبد در طی یک دوره ۴۰ ساله پرداخته‌اند. نتایج مطالعه این محققان نشان داده است که در محدوده شهر گنبد تعداد مئاندرها از ۲۲ عدد به ۲۸ عدد افزایش پیدا کرده که این امر بیانگر توسعه شرایط مئاندری در این بخش از رودخانه می‌باشد.

خاکپور و همکاران (۱۳۸۸) به طبقه‌بندی کیفی و برآورد ظرفیت خودپالایی و بررسی کیفیت رودخانه گرگانرود پرداخته‌اند. به این منظور پارامترهای فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیکی در نمونه‌های آب اندازه‌گیری شده است. نتایج بدست آمده نشانگر غلظت بالای کلیفرم مدفوعی، و پایین‌تر از حد استاندارد بودن غلظت نیترات در اکثر ایستگاه‌های مختلف در فصل‌های متفاوت می‌باشد. این نویسندگان به منظور بررسی جامع‌تر وضعیت کیفی آب رودخانه گرگانرود، از شاخص کیفی WQI استفاده کردند. نتایج این مطالعه نشانگر وضعیت بهتر کیفیت آب رودخانه در فصل بهار نسبت به سایر فصول است.

شاپوری و همکاران (۱۳۸۹) با نمونه‌برداری و آنالیز آب و کفزیان رودخانه گرگانرود، وضعیت کیفی این رودخانه را مورد بررسی قرار داده‌اند. نتایج این مطالعه نشان می‌دهد که ورود آلاینده‌ها باعث تغییر کیفیت آب و در پی آن تغییر پراکنش موجودات کفزی می‌شود.

کرمی (۱۳۸۹) در تحقیقی به منظور بررسی خصوصیات کیفی آبهای سطحی حوضه گرگانرود، در ۳۱ نقطه از رودخانه‌های مهم منطقه نمونه‌برداری کرده است و مقادیر هدایت الکتریکی و غلظت یون‌های نیترات و فسفات، و تعداد کلیفرم‌ها در آب‌های سطحی این حوضه را اندازه‌گیری نموده است. بر اساس نتایج بدست آمده، مقدار هدایت الکتریکی در سر شاخه‌ها در مقایسه با بخش‌های پایانی این شاخه‌ها به طور قابل توجهی کمتر است. بیشترین غلظت نیترات مربوط به رودخانه‌هایی است که فاضلابهای شهری به آنها وارد می‌شود. همچنین در اکثر رودخانه‌ها تعداد کلیفرم‌ها بیشتر از ۱۱۰۰ می‌باشد، که بیانگر شدت آلودگی میکروبی این آبها است.

مهردادی و همکاران (۱۳۸۹) جهت مدل‌سازی میزان اکسیژن محلول و اکسیژن خواهی بیوشیمیایی (BOD) در طول رودخانه گرگانرود، مشخصات هیدرولیکی و پارامترهای کیفی آب در طول این رودخانه را اندازه‌گیری نمودند. نتایج بدست آمده نشان می‌دهد که در طی مسیر رودخانه به سمت پایین‌دست، میزان اکسیژن محلول کاهش می‌یابد و نقطه بحرانی رودخانه از لحاظ اکسیژن محلول، بعد از شهر گنبدکاووس است، زیرا که حجم قابل توجهی از فاضلاب و پساب شهری در این منطقه بدون کنترل وارد رودخانه شده و وضعیت آنرا تحت تأثیر قرار داده است. بعد از شهر گنبدکاووس تا قبل از آبادی کتوک، با وجود منابع آلاینده اکسیژن محلول یک روند صعودی نشان می‌دهد و بعد از کتوک، آلاینده‌های ورودی به رودخانه افزایش قابل توجهی داشته و ورود زهاب کشاورزی و رواناب‌های سطحی باعث افت اکسیژن محلول آب شده و این روند تا مصب رودخانه ادامه پیدا می‌کند.

فصل سوم

مواد و روشها

۳-۱- مقدمه

جمع آوری داده‌ها یکی از مهم‌ترین مراحل در هر پژوهش است. این مرحله با توجه به هدف پژوهش تغییر می‌کند. نمونه‌برداری و آماده‌سازی نمونه‌ها، تعیین پارامترهای فیزیکوشیمیایی تأثیرگذار بر کیفیت آب و رسوب، و تحلیل داده‌ها از مهم‌ترین بخش‌های هر پژوهش زیست محیطی است. در این تحقیق به منظور بررسی تغییرات غلظت یون‌های اصلی نمونه‌های آب و همچنین ارزیابی غلظت عناصر بالقوه سمی در نمونه‌های آب و رسوب، پس از انجام مطالعات پایه و بررسی نقشه‌ها، بازدید میدانی صورت گرفت و در آبان ماه سال ۱۳۹۰ نمونه‌برداری از آب و رسوب انجام شد. پس از نمونه‌برداری و آماده‌سازی، تجزیه دستگاهی و شیمیایی نمونه‌ها با استفاده از روشهای استاندارد انجام شد. پارامترهای فیزیکی و شیمیایی اندازه‌گیری شده در نمونه‌های آب عبارتند از: EC، TDS، pH، غلظت آنیونها و کاتیونهای اصلی. در نمونه‌های رسوب بافت، درصد ماده آلی، مقدار کربنات، ظرفیت تبادل کاتیونی و غلظت عناصر جزئی و اصلی اندازه‌گیری شد. در این فصل به بیان نحوه نمونه‌برداری، آزمایشات انجام شده و معیارهای هیدروشیمیایی و ژئوشیمیایی مورد استفاده برای تعیین منشأ و ارزیابی شدت آلودگی عناصر پرداخته می‌شود.

۳-۲- انتخاب ایستگاههای نمونه‌برداری

در این پژوهش پس از انجام مراحل زیر، مکان و تعداد ایستگاههای نمونه‌برداری انتخاب گردید:

۱- بررسی نقشه‌های توپوگرافی و زمین‌شناسی و بررسی تنوع واحدهای سنگی و رسوبی منطقه

۲- بازدید میدانی به منظور تعیین محل ورود آلاینده‌ها شامل نقاط تخلیه فاضلاب‌های شهری

۳- تعیین نقاط ورود شاخه‌های فرعی مؤثر بر کیفیت آب رودخانه گرگانرود

با در نظر گرفتن معیارهای فوق، تعداد ۲۵ ایستگاه نمونه برداری آب، ۶ ایستگاه نمونه برداری فاضلاب و ۱۰ ایستگاه نمونه برداری رسوب انتخاب شد. جدول های (۱-۳)، (۲-۳) و شکل (۱-۳) موقعیت مکانی و جغرافیایی ایستگاه های نمونه برداری را نشان می دهد.

جدول ۱-۳- موقعیت جغرافیایی ایستگاه های نمونه برداری در طول رودخانه گرگانرود (پیشوندهای G، Gh و W به ترتیب نشانگر نمونه های مربوط به رودخانه گرگانرود، شاخه فرعی قلی تپه و نمونه های فاضلاب می باشند)

ایستگاه	محل نمونه برداری	عرض جغرافیایی	طول جغرافیایی
G1	پایین دست سد گلستان	37° 19' 15.85" N	55° 16' 49.28" E
G2	قبل از اتصال شاخه فرعی قلی تپه	37° 17' 15.96" N	55° 14' 48.01" E
Gh	شاخه فرعی قلی تپه	37° 17' 12.12" N	55° 14' 39.73" E
G3	بعد از اتصال شاخه فرعی قلی تپه	37° 17' 11.29" N	55° 14' 35.32" E
G4	قبل از شهر گنبدکاووس	37° 16' 20.31" N	55° 12' 27.85" E
G5	قبل از اولین ورودی عمده فاضلاب	37° 16' 10.72" N	55° 10' 34.05" E
W1	اولین ورودی عمده فاضلاب	37° 16' 12.06" N	55° 10' 30.42" E
G6	بعد از اولین ورودی عمده فاضلاب	37° 16' 13.32" N	55° 10' 29.19" E
G7	قبل از دومین ورودی عمده فاضلاب	37° 16' 9.04" N	55° 10' 12.11" E
W2	دومین ورودی عمده فاضلاب	37° 16' 3.13" N	55° 10' 5.05" E
G8	بعد از دومین ورودی عمده فاضلاب	37° 16' 2.84" N	55° 10' 13.58" E
G9	قبل از سومین ورودی عمده فاضلاب	37° 16' 3.03" N	55° 10' 10.22" E
W3	سومین ورودی عمده فاضلاب	37° 16' 3.13" N	55° 10' 8.05" E
G10	بعد از سومین ورودی عمده فاضلاب	37° 16' 7.06" N	55° 10' 4.00" E
G11	حدواسط نمونه های G10 و G12	37° 16' 11.17" N	55° 9' 31.36" E
G12	قبل از چهارمین ورودی عمده فاضلاب	37° 15' 8.19" N	55° 8' 59.90" E
W4	چهارمین ورودی فاضلاب	37° 15' 3.83" N	55° 8' 55.20" E
G13	بعد از چهارمین ورودی عمده فاضلاب	37° 15' 1.74" N	55° 8' 51.45" E
G14	قبل از آخرین ورودی فاضلاب	37° 14' 42.15" N	55° 8' 39.07" E
W5	آخرین ورودی فاضلاب	37° 14' 40.32" N	55° 8' 41.17" E
G15	بعد از آخرین ورودی فاضلاب	37° 14' 37.43" N	55° 8' 36.62" E
G16	قبل از اتصال شاخه فرعی چهل چای	37° 13' 50.07" N	55° 7' 12.00" E
G17	بعد از اتصال شاخه فرعی چهل چای	37° 13' 38.60" N	55° 7' 12.29" E

جدول ۳-۲- موقعیت جغرافیایی ایستگاههای نمونه برداری در طول رودخانه چهل چای (پیشوندهای Kh، Ch و WCh نشانگر نمونه‌های مربوطه رودخانه چهل چای، Kh نمونه مربوط به رودخانه خرمالو و WCh نمونه فاضلاب می‌باشند).

ایستگاه	محل نمونه برداری	عرض جغرافیایی	طول جغرافیایی
Ch1	قبل از اتصال رودخانه خرمالو	37° 12' 48.51" N	55° 11' 26.07" E
Kh	رودخانه خرمالو	37° 12' 52.99" N	55° 11' 20.30" E
Ch2	قبل از اولین ورودی فاضلاب	37° 13' 37.67" N	55° 10' 17.09" E
WCh	ورودی فاضلاب	37° 13' 41.08" N	55° 10' 12.79" E
Ch3	بعد از اولین ورودی فاضلاب	37° 13' 39.88" N	55° 10' 11.95" E
Ch4	زیر پل آزادشهر	37° 13' 19.70" N	55° 9' 45.79" E
Ch5	روستای کورکلی	37° 13' 38.19" N	55° 7' 38.82" E
Ch6	قبل از اتصال به رودخانه گرگانرود	37° 13' 46.04" N	55° 7' 19.19" E

۳-۳- نمونه برداری از آب و فاضلاب و پارامترهای اندازه‌گیری شده در محل نمونه برداری

برای نمونه برداری از نمونه‌های آب و فاضلاب، از بطری‌های پلی‌اتیلنی ۵۰۰CC استفاده شد. هر بطری نمونه برداری به وسیله آب رودخانه در محل نمونه برداری شسته و در زیر سطح آب پر شد (در هر ایستگاه دو نمونه برداشت شد). با توجه به احتمال خروج CO₂ با گذشت زمان و ایجاد خطا در محاسبات انحلال پذیری کانی‌ها که از شاخص‌های مهم برای ارزیابی احتمال رخداد فرآیندهای ژئوشیمیایی هستند، پارامترهای هدایت الکتریکی (EC) و اسیدیته (pH) نمونه‌ها در محل نمونه برداری اندازه‌گیری شد. اندازه‌گیری هدایت الکتریکی با استفاده از دستگاه EC سنج مدل HACH (۵۰۱۵۰) با دقت ۰/۰۱ میکرو زیمنس بر سانتی‌متر انجام گرفت. pH نمونه‌ها به وسیله دستگاه pH سنج مدل SUNTEX (SP-701) با دقت ۰/۰۱ در محل اندازه‌گیری شد. شکل (۳-۲) نمونه برداری از رودخانه گرگانرود را نشان می‌دهد.

۳-۴- آماده‌سازی نمونه‌های آب

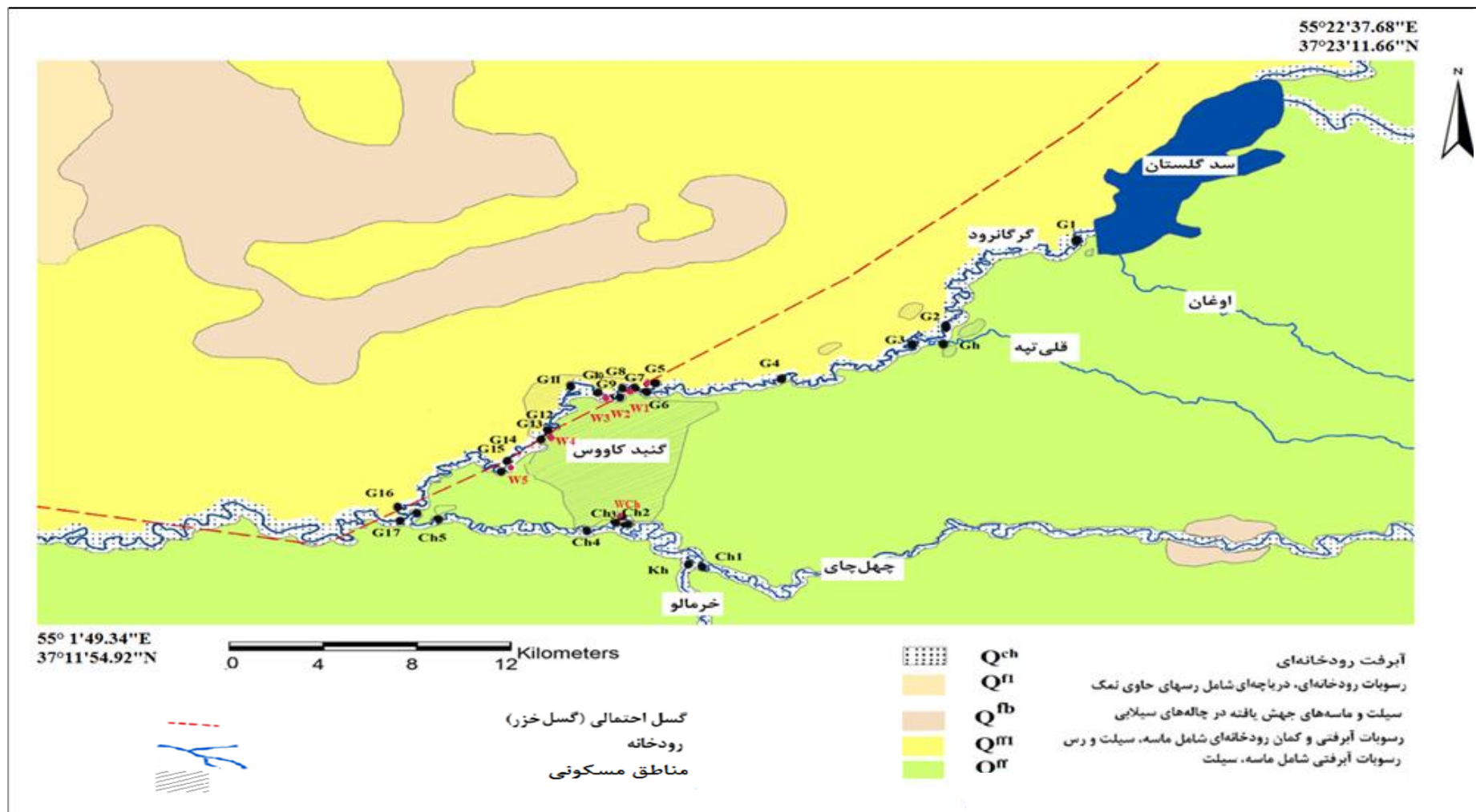
نمونه‌ها پس از انتقال به آزمایشگاه، به سرعت فیلتر شدند. سه نمونه مورد استفاده برای آنالیز غلظت عناصر جزئی، توسط چند قطره اسید نیتریک رقیق اسیدی شدند تا pH آب به کمتر از دو کاهش یابد و به این وسیله عمل تثبیت نمونه‌های آب انجام شود. این امر به منظور جلوگیری از تغییر خواص شیمیایی نمونه‌ها توسط فرآیندهای ته‌نشینی و لخته‌سازی کلوئیدها انجام می‌شود. پس از اضافه کردن اسید، نمونه‌ها بلافاصله برای تجزیه شیمیایی به آزمایشگاه شرکت زرآما فرستاده شدند. در آزمایشگاه نمونه‌ها پس از مراحل آماده‌سازی، توسط دستگاه ICP-OES تجزیه شدند.

۳-۵- آنالیز یونهای اصلی

برای اندازه‌گیری غلظت آنیونها و کاتیونهای اصلی، نمونه‌ها به آزمایشگاه شرکت آب منطقه‌ای استان گلستان منتقل شدند. غلظت یونهای اصلی (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , HCO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^-)، نیترات و فسفات و TDS اندازه‌گیری شد. در جدول (۳-۳) روش اندازه‌گیری پارامترهای کیفی آب ارائه شده است.

جدول ۳-۳- روش‌های اندازه‌گیری یونهای اصلی و پارامترهای کیفی آب

ردیف	پارامتر	روش اندازه‌گیری
۱	TDS	فیلتراسیون و تبخیر
۲	فسفات	اسپکتروفتومتری
۳	نیترات	اسپکتروفتومتری
۴	سولفات	اسپکتروفتومتری
۵	پتاسیم	نورسنجی شعله‌ای
۶	سدیم	نورسنجی شعله‌ای
۸	کلسیم	تیتراسیون
۹	منیزیم	تیتراسیون
۱۰	کلر	تیتراسیون
۱۱	بی‌کربنات	تیتراسیون





شکل ۳-۲- نمونه برداری از الف) آب ب) رسوب بستر

۳-۶- برآورد صحت نتایج

برای برآورد صحت داده‌های کیفی آب، باید درصد خطا محاسبه شود. از آنجایی که آب محلولی خنثی است، بنابراین باید مجموع غلظت آنیونها با مجموع کاتیونها (بر حسب میلی‌اکی والان) در هر در لیتر تقریباً برابر باشد. درصد خطای هر نمونه آب توسط رابطه زیر محاسبه می‌شود (Hem, 2005):

$$\text{درصد خطا} = \left| \frac{\text{مجموع آنیونها} - \text{مجموع کاتیونها}}{\text{مجموع کاتیونها} - \text{مجموع آنیونها}} \right| \quad (۱-۳)$$

۳-۷- نمونه برداری و آماده سازی نمونه‌های رسوب

۱۰ نمونه رسوب برداشت شده سطحی (عمق ۰ تا ۱۰ سانتی‌متری) در آزمایشگاه آب و محیط‌زیست دانشگاه صنعتی شاهرود آماده‌سازی شدند، به این صورت که پس از خشک شدن نمونه‌ها در دمای آزمایشگاه، از الک ۲۳۰ مش ($63 \mu\text{m}$) عبور داده شدند. از هر نمونه الک شده، ۵۰ گرم جدا شد و برای اندازه‌گیری غلظت کل (Total concentration) عناصر توسط دستگاه ICP-OES به آزمایشگاه شرکت

زرآزما فرستاده شدند. این روش به دلیل دارا بودن حد آشکار سازی پایین و صحت و دقت به نسبت خوب، ابزاری مفید برای آنالیز عناصر جزئی است.

۳-۸- تعیین پارامترهای فیزیکوشیمیایی نمونه‌های رسوب

۳-۸-۱- تعیین بافت و دانه‌بندی

برای مطالعه دانه‌بندی نمونه‌های رسوب منطقه از دو روش غربال کردن و هیدرومتری استفاده شد.

الف) روش الک کردن

پس از خشک شدن نمونه‌ها در معرض هوا، ۵۰۰ گرم از هر نمونه با ترازوی دقیق وزن و جدا شد. هر نمونه رسوب بر روی سری الک‌های قرار داده شده روی شیکر ریخته و به مدت ۱۵ دقیقه توسط شیکر تکان داده شد. بعد از گذشت این زمان الک‌ها خارج شده و ذرات روی هر الک وزن گردید. بدین ترتیب انواع ذرات بر اساس اندازه جدا و وزن هر کدام مشخص شد.

ب) روش هیدرومتری

برای تعیین درصد ذرات دانه ریز در حد سیلت و رس از روش هیدرومتری استفاده شد. در این روش، ابتدا حدود ۱۰۰ گرم نمونه عبور کرده از الک ۲۰۰ مش وزن شده، و به بشر ۲۵۰CC منتقل گردید. سپس به آن محلول پراکنده ساز هگزا متا فسفات اضافه شد. نمونه‌ها پس از ۱۲ ساعت، به همزن منتقل، و به مدت ۶۰ ثانیه هم زده می‌شود. نمونه هم زده و آمیخته را به استوانه مدرج منتقل کرده، به گونه‌ای که کاملاً وارد استوانه می‌شود. سپس استوانه مدرج را تا نیمه از آب مقطر پر کرده و هیدرومتر درون آن قرار داده شده و استوانه مدرج با آب مقطر به حجم یک لیتر رسانده می‌شود. بعد از خارج کردن هیدرومتر، در استوانه پوشانده می‌شود و پس از تکان دادن به مدت ۶۰ ثانیه در دمای

ثابت قرار داده می‌شود. پس از گذشت ۲۰ ثانیه، هیدرومتر را به آرامی درون استوانه مدرج قرار می‌دهیم و با گذشت ۴۰ ثانیه قرائت اول (F_a)، با گذشت ۱ ساعت قرائت دوم (F_b)، و با گذشت ۲ ساعت قرائت سوم (F_c) انجام می‌شود. پس از هر قرائت هیدرومتر، دما نیز باید برای تصحیح دما ثبت شود. پس از هر قرائت باید هیدرومتر خارج شده و با آب مقطر شسته شود. درصد ذرات دارای قطر ماسه، سیلت درشت، سیلت ریز، و رس با استفاده از روابط زیر به دست می‌آید (در این روابط A ، وزن نمونه بر حسب گرم می‌باشد):

$$\% \text{ Sand} = 100 - F_a/A \times 100 \quad (2-3)$$

$$\% \text{ Coarse Silt} = F_a - F_b/A \times 100 \quad (3-3)$$

$$\% \text{ Fine Silt} = F_b - F_c/A \times 100 \quad (4-3)$$

$$\% \text{ Clay} = F_c/A \times 100 \quad (5-3)$$

برای تصحیح دما، دمای ۲۰ درجه سانتی‌گراد به عنوان دمای مبنا در نظر گرفته می‌شود. اختلاف دمای اندازه‌گیری شده با این دما در عدد $0/36$ ضرب می‌شود. اگر دما بالای ۲۰ درجه سانتی‌گراد باشد، حاصل ضرب مذکور با علامت مثبت و در غیر این صورت با علامت منفی مشخص شده، و در محاسبات فوق در نظر گرفته می‌شود (فرقانی، ۱۳۸۸).

۳-۸-۲- اندازه‌گیری pH

pH نمونه‌های رسوب با استفاده از روش استاندارد سازمان حفاظت محیط زیست آمریکا (EPA SW 846 METHOD 9045 -) و توسط دستگاه pH متر مدل jenway 3510، با دقت $0/01$ اندازه‌گیری شد. ابتدا ۲۰ گرم رسوب توسط ترازوی دقیق وزن گردید و به بشر ۵۰ سی‌سی منتقل شد و ۲۰ سی‌سی آب مقطر به آن اضافه گردید. مخلوط به مدت ۳۰ دقیقه بر روی همزن قرار داده شد. سپس مخلوط حاصل به مدت یک ساعت به حال سکون قرار گرفت و در نهایت pH آن اندازه‌گیری شد.

۳-۸-۳- اندازه‌گیری مقدار ماده آلی

برای اندازه‌گیری ماده آلی از روش والکی بلانک استفاده شد. در این روش ابتدا ۱ گرم رسوب (عبور داده شده از الک ۰/۵ میلی‌متر) به داخل ارلن ریخته شد. در مرحله بعد ابتدا ۱۰ میلی‌لیتر دی‌کرومات‌پتاسیم ۱ نرمال و بعد از آن بلافاصله ۲۰ میلی‌لیتر اسیدسولفوریک غلیظ به محلول اضافه شد. محلول حاصل را به آرامی برای مدت ۱ دقیقه تکان داده و برای مدت ۳۰ دقیقه ساکن می‌گذاریم. سپس ۲۵۰ میلی‌لیتر آب مقطر به محلول اضافه نموده و بعد از سرد شدن، به آن ۱۰ قطره ارتو فنانترولین فرو اضافه شد. سپس محلول با فروآمونیم سولفات تیترا شد. در مراحل انتهایی تیتراسیون، رنگ محلول سبز کدر می‌باشد که با چند قطره اضافی فروآمونیم سولفات در مجاورت اندیکاتور به رنگ قرمز درمی‌آید. تمام مراحل فوق برای نمونه شاهد تکرار می‌شود. درصد کربن آلی با رابطه زیر محاسبه می‌شود:

$$\%OC = M \times 0.39 \times [(V1 - V2)/S] \quad (۳-۶)$$

S: وزن خاک خشک شده در هوای آزاد

V1: میلی‌لیتر فرو آمونیم سولفات مصرفی برای نمونه شاهد

V2: میلی‌لیتر فرو آمونیم سولفات مصرفی برای نمونه

M: نرمالیتته فرو آمونیم سولفات

در این روش ۰/۷۷٪ کربن آلی اکسید می‌گردد لذا این موضوع در فرمول محاسبه برای جبران کمبود اکسیداسیون مد نظر قرار می‌گیرد.

$$\text{درصد کربن آلی} = \text{درصد ماده آلی} \times 1/0.77 \quad (۳-۷)$$

۳-۸-۴- اندازه‌گیری مقدار کربنات

در این روش ۱ گرم از رسوب خشک (اندازه ذرات آن در حدود ۰/۱۵ میلی‌متر) را در یک ارلن cc ۲۵۰ ریخته و ۱۰ میلی‌لیتر هیدروکلریک اسید ۱ نرمال به آن اضافه می‌شود. نمونه را کمی تکان داده

و به مدت یک شب کامل در محیط آزمایشگاه باقی می‌گذاریم. سپس ۱۰۰ میلی لیتر آب مقطر و پس از خنک شدن ۲ تا ۳ قطره معرف فنل فتالئین به نمونه اضافه می‌شود. در مرحله بعد محلول با هیدروکسید سدیم ۱ نرمال تیترو می‌شود تا رنگ صورتی ظاهر شود. در آخر با استفاده از حجم هیدروکسید سدیم مصرف شده، درصد کربنات با استفاده از فرمول زیر محاسبه می‌شود:

$$\%CaCO_3 = [(10 \times N_{HCl}) - (V \times N_{NaOH})] \times 0.05 \times \frac{100}{W_t} \quad (۸-۳)$$

N_{HCl} : نرمالیت هیدروکلریک اسید

N_{NaOH} : نرمالیت هیدروکسید سدیم

V : حجم هیدروکسید سدیم مصرف شده (ml)

W_t : وزن خاک خشک مصرف شده (g)

۳-۸-۵- اندازه گیری EC

در این تحقیق برای اندازه‌گیری EC از نسبت ۱ به ۵ (w/v) رسوب به آب مقطر استفاده شد. به طور خلاصه در این روش، ابتدا حدود ۱۰ گرم نمونه که از الک ۲mm عبور کرده است وزن شده، و به بشر ۲۵۰cc منتقل می‌شود؛ سپس ۵۰cc آب مقطر به آن اضافه می‌شود. مخلوط حاصل به مدت ۱ ساعت بروی شیکر با دور ۱۵ rpm قرار داده شد. بعد از زلال شدن محلول، EC آن اندازه‌گیری شد.

۳-۸-۶- اندازه‌گیری ظرفیت تبادل کاتیونی (CEC)

ظرفیت تبادل کاتیونی (CEC) به صورت مجموع یونهای منفی قابل تبادل جذب شده تعریف می‌شود که به صورت میلی‌اکی والان در ۱۰۰ گرم خاک یا رسوب خشک تعریف می‌شود (Hounslow, 1995). مهمترین مواد معدنی که در ایجاد ظرفیت تبادل کاتیونی خاک یا رسوب نقش دارند عبارتند از: کانی-

های رسی، اکسیدها و هیدروکسیدهای آهن، و مواد آلی. ظرفیت تبادل کاتیونی کانیهای رسی، وابستگی زیادی به سطح ویژه آن دارد. هر چه قدر سطح ویژه رس بیشتر باشد، سطح عملکرد پدیده تبادل کاتیونی نیز بیشتر خواهد بود.

برای اندازه‌گیری ظرفیت تبادل کاتیونی ابتدا ۵ گرم از نمونه رسوب خشک شده وزن شده و داخل تیوپ سانتریفیوژ پلی اتیلنی ریخته می‌شود. سپس ۱۶ میلی‌لیتر از محلول استات سدیم ۱ نرمال با pH ۸/۲ (تنظیم pH با هیدرواکسید سدیم انجام شد) به نمونه رسوب اضافه و به مدت ۵ دقیقه روی شیکر قرار داده می‌شود. در این مرحله نمونه‌ها با دور ۲۵۰۰ دور در دقیقه سانتریفیوژ می‌شود. سپس محلول روی نمونه‌ها دور ریخته می‌شود. این مرحله سه مرتبه انجام می‌شود و پس از هر مرحله، نمونه با استفاده از الکل پروپانول شسته می‌شود. در مرحله آخر، ۱۶ میلی‌لیتر محلول استات آمونیم ۱ نرمال به نمونه اضافه و مرحله فوق ۳ بار تکرار می‌شود، با این تفاوت که این بار محلول روی نمونه‌ها در داخل بشر جمع آوری شده و با استفاده از آب مقطر آن را به حجم ۵۰ میلی‌لیتر می‌رسانیم.

۳-۹- استخراج ترتیبی عناصر جزئی

در این پژوهش برای تعیین گونه‌سازی عنصر آرسنیک، از روش استخراج سه مرحله‌ای BCR استفاده شد. شکل (۳-۳) روش انجام این آنالیز را به صورت شماتیک نشان می‌دهد. در این روش اجزاء مختلف به ترتیب زیر جداسازی می‌گردد:

جزء تبادل‌پذیر و کربناتی: ابتدا به یک گرم نمونه رسوب، ۴۰ میلی‌لیتر اسید استیک ۰/۱۱ مولار اضافه و pH در ۲/۸۵ تنظیم شد. سپس محلول حاصل برای ۱۶ ساعت در دمای ۲۰ درجه سانتیگراد، روی شیکر با دور ۴۰۰ دور در دقیقه قرار داده می‌شود. برای جداسازی فاز تبادل‌پذیر و متصل به کربنات از رسوب، محلول به مدت ۲۰ دقیقه در دستگاه سانتریفیوژ با سرعت گردش ۳۸۰۰ دور در دقیقه قرار داده می‌شود. فاز استخراج شده با عبور دادن محلول از کاغذ صافی جدا می‌شود. سپس با

استفاده از ۵ میلی لیتر آب مقطر، نمونه مجدداً سانتیفریوژ شده و آب مورد استفاده، دور ریخته می-شود.

جزء متصل به اکسیدهای آهن و منگنز: به رسوب باقی مانده از مرحله قبل ۴۰ میلی لیتر هیدروکسیل آمین هیدرو کلراید آمونیم ۰/۱ مولار با $\text{pH}=2$ اضافه شد (برای تنظیم pH از اسید نیتریک استفاده می شود). سپس تمام مراحل قبل نیز برای این مرحله تکرار شد.

جز متصل به ماده آلی و سولفید: در این مرحله به رسوب حاصل از مراحل قبل، ۱۰ میلی لیتر پراکسید هیدروژن ۳۰ درصد اضافه شد. نمونه به مدت ۱ ساعت بر روی شیکر قرار داده شد. سپس نمونه به مدت یک ساعت در حمام آب با دمای ۸۵ درجه سانتیگراد قرار داده شد. این مرحله دوباره با ۱۰ میلی لیتر پراکسید هیدروژن تکرار شد تا نمونه خشک شود، سپس ۵۰ میلی لیتر استات آمونیم ۱ مولار با $\text{pH}=2$ به نمونه ها اضافه شد. سپس تمام مراحل قبل نیز برای این مرحله تکرار شد.

جزء باقی مانده: در مرحله آخر به باقی مانده مرحله ۳، ۶ میلی لیتر آب مقطر اضافه شد. به این محلول طی دو مرحله به ترتیب ۱۵ و ۱۰ میلی لیتر تیزاب سلطانی (Aqua regia) اضافه شد. سپس نمونه ها روی هیتر قرار داده شدند تا محلول به آستانه خشک شدن برسد. در آخر به ماده جامد باقی مانده محلول ۵ میلی لیتر اسید نیتریک ۱ مولار اضافه شد و عصاره استخراج شده با عبور از کاغذ صافی از رسوب جدا شد.

۳-۱۰- محاسبه شاخصهای ژئوشیمیایی

۳-۱۰-۱- ضریب غنی شدگی (Enrichment Factor)

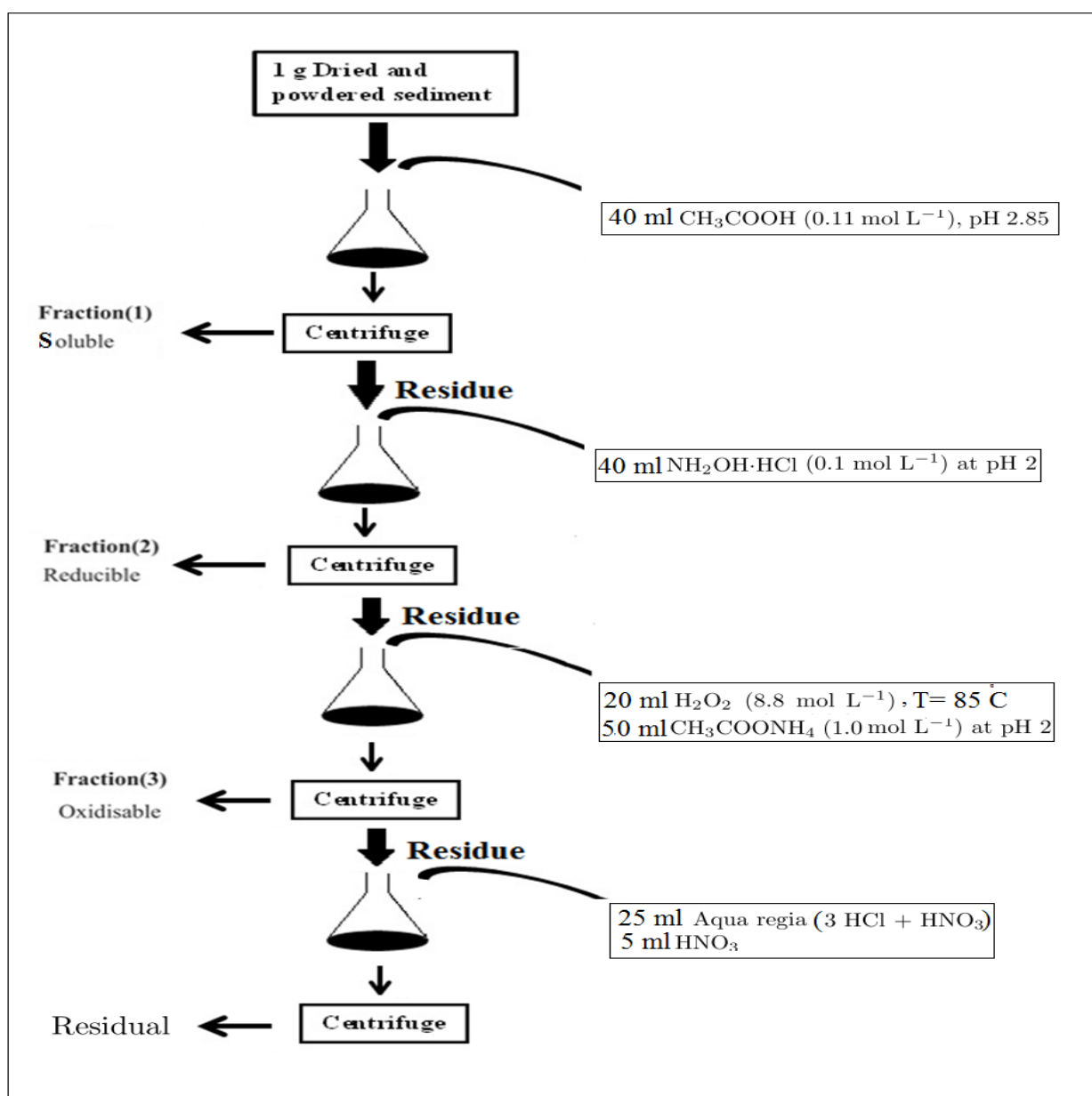
ضریب غنی شدگی روش مناسبی برای تفکیک منشأ عناصر (طبیعی و انسانزاد) است

(Sutherland, 2000; Zhou et al., 2007; Mohiuddin et al. 2011). این ضریب با استفاده از رابطه

زیر محاسبه می شود:

$$EF = \frac{(C_{M}^{sample})}{(C_{Re}^{sample})} \div \frac{(C_{M}^{background})}{(C_{Re}^{background})} \quad (9-3)$$

در این رابطه، EF ضریب غنی‌شدگی، C_M غلظت عنصر M در نمونه رسوب یا زمینه و C_{Re} غلظت عنصر بهنجار کننده در نمونه رسوب یا زمینه می‌باشد. جهت بهنجار کردن آلودگی عناصر بالقوه سمی، معمولاً از عناصری چون Ti، Sc، Mn، Al، Fe و Zr استفاده می‌شود. در این پژوهش نیز برای بهنجار کردن فلزات مورد بررسی، از عنصر زیرکونیم استفاده شد، زیرا بررسی توزیع داده‌ها توسط نرم افزار SPSS نشان داد که این توزیع عنصر در نمونه‌های مورد مطالعه، دارای نزدیک‌ترین حالت به توزیع نرمال می‌باشد. از ترکیب پوسته میانگین نیز به عنوان نمونه مرجع استفاده گردید.



شکل ۳-۳- الگوی استخراج سه مرحله‌ای BCR (Tokalioglu et al., 2003)

۳-۱۰-۲- ضریب آلودگی (Contamination Factor) و درجه آلودگی (contamination

(Degree

به منظور ارزیابی وضعیت آلودگی و تأثیر فعالیتهای انسانزاد بر رسوبات از ضریب آلودگی استفاده می-شود (Hong Wu et al., 2011). ضریب آلودگی از نسبت غلظت عناصر به غلظت زمینه بدست می آید (رابطه ۳-۱۱):

$$C_f = C_0/C_n \quad (۱۱-۳)$$

در این رابطه C_f ضریب آلودگی، C_0 غلظت فلز در نمونه مورد بررسی و C_n غلظت فلز در پوسته میانگین می باشد. درجه آلودگی هر نمونه رسوب از جمع کردن ضرایب آلودگی عناصر مورد مطالعه به دست می آید. جدول ۵-۶ رده بندی هاکنسون برای توصیف ضریب آلودگی و درجه آلودگی را نشان می دهد.

جدول ۳-۴- رده بندی هاکنسون (Hakanson 1980) برای مقدار ضریب آلودگی و درجه آلودگی رسوبات.

مقدار C_f	ضریب آلودگی رسوب	مقدار C_d	کیفیت رسوب
$C_f < 1$	ضریب آلودگی پایین	$C_d < 6$	درجه آلودگی پایین
$1 \leq C_f < 3$	ضریب آلودگی متوسط	$6 \leq C_d < 12$	درجه آلودگی متوسط
$3 \leq C_f < 6$	ضریب آلودگی قابل توجه	$12 \leq C_d < 24$	درجه آلودگی قابل توجه
$C_f \geq 6$	ضریب آلودگی بسیار بالا	$C_d \geq 24$	درجه آلودگی بسیار بالا

۳-۱۰-۳- شاخص بار آلودگی (Pollution load index)

این شاخص توسط تامیلسون (Tomilson et al., 1980) معرفی شده و به ارزیابی کیفی محیط کمک می کند (Mohiuddin et al. 2010). شاخص بار آلودگی از رابطه زیر بدست می آید:

(۳-۱۳)

$$PLI = \sqrt[n]{CF_1 + CF_2 + \dots + CF_3}$$

در این رابطه PLI شاخص بار آلودگی و C_F ضریب آلودگی عناصر مختلف است. چنانچه مقدار PLI بدست آمده کمتر از یک باشد نشان دهنده عدم آلودگی نمونه، در صورتی که برابر یک باشد نمونه در آستانه آلودگی و اگر بیشتر از یک باشد نشان دهنده وجود آلودگی فلزی نمونه است.

۳-۱۰-۴- کد ارزیابی خطر (Risk assessment code)

این شاخص یکی از روشهای ارزیابی خطر اکولوژیک عناصر بالقوه سمی است و براساس حضور عناصر در گونه‌های شیمیایی محاسبه می‌شود (Hui-na et al., 2012). RAC یک شاخص تک عنصری می‌باشد و به صورت درصد فلز در فاز بخش تبادل پذیر و کربناته ($RAC = EXC\% + CARB\%$) تعریف می‌شود (Zhao et al. 2012). رده‌های RAC در جدول (۳-۶) زیر بیان شده است.

جدول ۳-۵- ارزیابی خطر با استفاده از رده‌های کد ارزیابی خطر

ارزیابی خطر	رده RAC
بدون خطر	$RAC \leq 1\%$
خطر پایین	$1\% < RAC \leq 10\%$
خطر متوسط	$10\% < RAC \leq 30\%$
خطر بالا	$30\% < RAC \leq 50\%$
خطر بسیار بالا	$RAC > 50\%$

۳-۱۰-۵- ضریب آلودگی انفرادی (Individual contamination factors)

یکی از شاخص‌های ارزیابی تحرک و میزان آلودگی عناصر ضریب آلودگی انفرادی می‌باشد. این ضریب برای نمونه‌های رسوب از نسبت جزء سست (مجموع ۳ جزء تبادل پذیر، کربناته، اکسیدی و ماده آلی) به جزء باقی‌مانده به دست می‌آید (Zhao et al. 2012):

$$ICF = \frac{EXC + CARB + OX + OM}{RES} \quad (3-13)$$

۱۱-۳- روش‌های آماری تحلیل داده‌ها

در این پژوهش برای تفسیر بهتر مجموعه داده‌ها، ارزیابی منشأ احتمالی عناصر، توجیه رفتار ژئوشیمیایی عناصر و تأثیر عوامل انسانزاد بر کیفیت آب و رسوب رودخانه گرگانرود از روش‌های آماری مانند آنالیزهای چند متغیره (ضریب همبستگی)، آنالیز خوشه‌ای (CA)، و تحلیل مؤلفه اصلی (PCA) استفاده شد.

۱۱-۳-۱- ضریب همبستگی

برای تعیین ضرایب همبستگی اسپیرمن داده‌ها از نرم افزار SPSS18 استفاده شد. از ضرایب همبستگی برای تعیین منشأ احتمالی عناصر، بررسی روابط بین عناصر، و همچنین ارزیابی تأثیر پارامترهای محیطی بر کیفیت آب و رسوب استفاده می‌شود. ضریب همبستگی در محدوده بین +۱ تا -۱ تغییر می‌کند. علامت مثبت نشان دهنده همبستگی مثبت و علامت منفی نشان دهنده همبستگی منفی بین دو متغیر است.

۱۱-۳-۲- تحلیل خوشه‌ای

آنالیز خوشه‌ای، ابزاری برای تحلیل داده‌ها است و هدف از کاربرد آن، نظم بخشیدن به داده‌های مختلف به گروه‌هایی است که درجه ارتباط بین داده‌های یک گروه، حداکثر و درجه ارتباط بین داده‌های گروه‌های مختلف حداقل می‌باشد. در آنالیز خوشه‌ای از ضریب همبستگی پیرسون به عنوان معیار شباهت بین متغیرها استفاده می‌شود. برای تهیه نمودار درختی که نمایانگر ساختار درونی متغیرهاست، باید روش مناسبی برای اتصال خوشه‌ها انتخاب شود که با توجه به معیار شباهت انتخاب

شده (ضریب همبستگی پیرسون) روش اتصال متوسط (Average linkage) بین خوشه‌ای انتخاب می‌شود (Praveena et al., 2007). در این مطالعه خوشه‌های مختلف در هر نمودار درختی، نشانگر ویژگی یا منشأ مشترک عناصر، و یا شباهت ویژگی ایستگاههای مختلف می‌باشد. در این پژوهش روش آنالیز خوشه‌ای HCA (Q-mode hierarchical cluster analysis) با استفاده از نرم‌افزار SPSS بر روی داده‌های غلظت یون‌های اصلی، TDS، EC، pH نمونه‌های آب و نیز داده‌های غلظت کل عناصر اصلی و جزئی و برخی پارامترهای فیزیکوشیمیایی نمونه‌های رسوب به کار گرفته شد.

۳-۱۲- نرم‌افزارهای استفاده شده

نرم‌افزارهای استفاده شده در این پژوهش عبارتند از:

- ۱- نرم افزار Arc GIS 9.3: از این نرم افزار برای ترسیم نقشه‌های زمین‌شناسی و نقشه حوضه آبریز گرگانود استفاده شد.
- ۲- نرم افزار Rock Work AqQA: در این مطالعه از این نرم افزار برای ترسیم نمودارهای استیف، پایپر و تعیین درصد خطای داده‌های یونهای آب استفاده شد.
- ۳- نرم افزار Wateval: یکی از نرم افزارهای ساده در مطالعات هیدروژئوشیمی می‌باشد. در این مطالعه از این نرم‌افزار برای محاسبه نسبت‌های یونی استفاده شد.
- ۴- نرم افزار Chemistry: از این نرم‌افزار برای ترسیم نمودارهای شولر، ویلکاکس و طبقه بندی آب برای مصارف کشاورزی و صنعت استفاده شد.
- ۵- نرم افزار Phreeqc Interactive 2.17: از این نرم افزار برای تعیین شاخص اشباع یونهای محلول در آب استفاده شد.
- ۶- نرم افزار SPSS 18: این نرم افزار یکی از نرم‌افزارهای آماری پرکاربرد است که به منظور بررسی رابطه بین متغیرها استفاده می‌شود. در این مطالعه نیز به منظور طبقه‌بندی ایستگاهها و بررسی آماری داده‌های به دست آمده از نرم‌افزار SPSS استفاده شد.

فصل چهارم

ارزیابی کیفیت آب و بررسی عوامل

مؤثر بر ویژگیهای کیفی

۴-۱- مقدمه

ارزیابی کیفیت آب رودخانه گرگانرود در محدوده شهر گنبد، بررسی روند تغییرات کیفی و شناسایی عوامل تأثیرگذار بر غلظت یونهای اصلی از جمله اهداف مهم تحقیق حاضر می‌باشد. در این راستا ابتدا با استفاده از نتایج آنالیز آنیون‌ها و کاتیون‌های اصلی (جدول‌های ۱-۴، ۲-۴ و ۳-۴) تغییرات غلظت یونهای اصلی و پارامترهای کیفی آب در طول رودخانه گرگانرود و شاخه فرعی چهل‌چای بررسی می‌شود. سپس با استفاده از نمودارهای پراکندگی، نسبت‌های یونی، شاخص اشباع و همچنین بررسی‌های آماری به شناسایی فرآیندهای هیدروشیمیایی و ژئوشیمیایی کنترل‌کننده ویژگیهای کیفی آب محدوده مورد مطالعه پرداخته می‌شود. همچنین با محاسبه پارامترهای کیفی وضعیت آب رودخانه گرگانرود و چهل‌چای برای مصارف شرب و کشاورزی مورد ارزیابی قرار می‌گیرد.

۴-۲- بررسی پارامترهای کیفی

در این بخش پارامترهای pH، EC، TDS، و سختی کل مورد بررسی قرار می‌گیرند. برخی از این پارامترها نظیر سختی کل محاسباتی بوده در حالی که برخی دیگر توسط روشهای آزمایشگاهی تعیین می‌شوند. در ادامه به بررسی این پارامترهای کیفی در نمونه‌های آب و فاضلاب پرداخته می‌شود. نمونه‌های فاضلاب ورودی به رودخانه گرگانرود در محدوده شهر گنبد کاووس برداشت شده‌اند.

۴-۲-۱- هدایت الکتریکی (EC) و کل جامدات محلول (TDS)

هدایت الکتریکی یکی از پارامترهای کیفی آب بوده که قابلیت جریان الکتریکی را در آب نشان می‌دهد. این پارامتر تابعی از حضور یونهای موجود در یک محلول می‌باشد و با کل جامدات محلول در آب (TDS) رابطه مستقیم دارد.

جدول ۴-۱- خصوصیات فیزیکوشیمیایی و غلظت یونهای اصلی در نمونه‌های آب رودخانه گرگانرود (G1 تا G17) و شاخه فرعی قلی تپه (Gh)

ایستگاه	EC ($\mu\text{s}/\text{cm}$)	TDS (mg/l)	pH	Mg ²⁺ (mg/l)	Na ⁺ (mg/l)	Ca ²⁺ (mg/l)	K ⁺ (mg/l)	Cl ⁻ (mg/l)	SO ₄ ²⁻ (mg/l)	HCO ₃ ⁻ (mg/l)	NO ₃ ⁻ (mg/l)	PO ₄ ³⁻ (mg/l)	Error (%)
G1	5970	3532	7.8	243	772	280	4.3	940	1500	475	0	3.8	1.77
G2	5380	3178	7.9	243	667	200	4.7	852	1350	427	2.3	3.8	0.07
Gh	673	425	7.9	30	19	70	2.7	28	60	292	4.1	3.4	1.19
G3	1353	844	8.0	60	110	88	3.1	149	230	323	6.0	3.2	0.18
G4	2160	1343	7.9	85	248	116	3.5	287	470	347	11.0	3.1	0.38
G5	4260	2506	8.0	194	530	172	3.9	710	1040	366	3.5	2.0	0.19
G6	4060	2386	7.5	170	500	176	3.9	710	890	366	3.1	3.1	0.49
G7	4380	2578	7.6	170	556	216	3.9	788	1000	366	5.0	2.4	0.30
G8	4280	2518	7.5	199	530	168	3.9	710	1040	378	9.9	2.9	0.45
G9	4280	2518	7.4	180	529	184	4.3	738	959	384	4.3	1.8	0.47
G10	4130	2428	7.3	179	515	192	4.3	710	1000	378	2.8	3.0	0.36
G11	4290	2524	7.5	184	529	176	4.6	717	999	378	5.1	3.4	0.28
G12	3990	2458	7.2	155	529	176	5.4	467	900	433	3.7	3.5	7.73
G13	3960	2439	7.2	177	480	160	5.4	624	920	408	7.6	3.5	1.03
G14	3860	2373	7.2	170	460	168	5.4	639	840	421	4.9	3.0	1.00
G15	3660	2255	7.2	141	472	160	5.4	668	930	457	6.3	4.2	5.32
G16	3380	2082	7.2	148	386	160	5.4	511	770	402	2.8	3.5	0.96
G17	1544	957	7.4	63	167	82	3.5	227	270	280	2.5	2.7	1.07
Min	1353	844	7.2	60.1	110	82	3.1	149	230	280	0.0	1.8	-
Max	5970	3532	7.9	243	772	280	5.5	940	1500	475	11.0	4.2	-
Mean	3819	2289	7.5	162	469	169	4.4	614	888	387	4.7	3.1	-
S.D.	1189	685	.2	52	164	45	0.7	218	324	48	2.7	0.6	-

جدول ۴-۲- خصوصیات فیزیکوشیمیایی و غلظت یونهای اصلی در نمونههای آب رودخانه چهلچای (Ch1 تا Ch6) و شاخه فرعی خرمالو (Kh)

ایستگاه	EC ($\mu\text{s/cm}$)	TDS (mg/l)	pH	Na ⁺ (mg/l)	Mg ²⁺ (mg/l)	K ⁺ (mg/l)	Ca ²⁺ (mg/l)	Cl ⁻ (mg/l)	SO ₄ ²⁻ (mg/l)	HCO ₃ ⁻ (mg/l)	NO ₃ ⁻ (mg/l)	PO ₄ ³⁻ (mg/l)	Error (%)
Ch1	831	525	7.7	67.8	30.4	2.3	68.1	110	64.0	262	10.7	1.0	1.92
Kh	1259	791	7.6	140	37.0	3.1	68.0	234	84.0	256	0	1.4	0.97
Ch2	887	561	7.6	86.2	30.4	2.7	60.1	127	76.0	250	1.1	1.2	1.09
Ch3	1013	631	7.5	90.1	42.5	2.7	72.1	142	125	262	8.0	2.9	1.93
Ch4	973	615	7.5	91.3	36.5	2.7	70.1	134	110	268	4.8	0.3	1.36
Ch5	1028	641	7.5	98.0	41.3	3.1	74.1	149	130	268	0	0.2	1.67
Ch6	1050	654	7.6	98.0	41.3	2.7	72.1	149	140	256	3.1	0.1	0.94
Min	831	525	7.5	67.8	30.4	2.3	60.1	110	64.0	250	0	0.1	-
Max	1050	654	7.7	98.1	42.5	3.1	74.1	149	140	268	10.7	2.9	-
Mean	963	604	7.6	88.6	37.0	2.7	69.4	135	107	261	3.9	0.9	-
S.D.	86	50	0.1	11.1	5.5	0.2	5.0	14	30.8	7.1	4.1	1.0	-

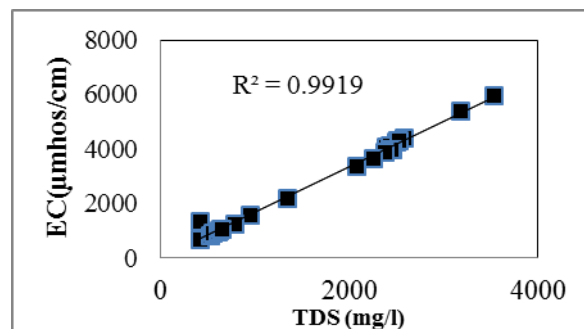
جدول ۴-۳- خصوصیات فیزیکوشیمیایی و غلظت یونهای اصلی در نمونههای فاضلاب شهر گنبد کاووس

ایستگاه	EC ($\mu\text{s/cm}$)	TDS (mg/l)	pH	Na ⁺ (mg/l)	Mg ²⁺ (mg/l)	K ⁺ (mg/l)	Ca ²⁺ (mg/l)	Cl ⁻ (mg/l)	SO ₄ ²⁻ (mg/l)	HCO ₃ ⁻ (mg/l)	NO ₃ ⁻ (mg/l)	PO ₄ ³⁻ (mg/l)	Error (%)
W1	1964	1221	7.1	276	60.8	6.65	106.2	252.3	360	475.6	3.2	7.8	3.05
W2	1783	1110	7.2	180	72.9	5.5	114.2	127.8	350	518.6	5.7	9.5	3.4
W3	1598	993	7.2	147	75.4	4.2	88.18	131.4	270	488.1	7.6	5.2	2.05
W4	3000	1833	7.1	340	131	8.6	144.3	426.8	463.7	463.7	9	3.5	7.73
W5	2580	1598	7.1	276	111	8.6	160.3	440.2	400	512.5	10.2	6.8	2.03
WCh	2910	1788	7	320	121.6	4.7	160.3	312.4	700	518.6	1.8	5.3	2.26
Min	1598	993	7.0	147	60.8	4.2	88.1	127.8	270.0	463.7	2.0	3.5	-
Max	3000	1833	7.2	340	131.3	8.6	160.3	440.2	700.0	518.6	10.2	9.5	-
Mean	2305	1423	7.1	256	95.6	6.3	128.9	281.8	423.9	496.1	6.3	6.3	-
S.D.	602	362	0.1	76	29.4	1.9	30.3	137.3	149.4	23.7	3.3	2.1	-

W1 تا W5 نمونه فاضلاب مسیر اصلی گرگانرود و WCh نمونه فاضلاب وارد شده به شاخه چهلچای

شکل (۱-۴) رابطه بین هدایت الکتریکی و کل جامدات محلول در نمونه‌های آب مورد مطالعه را نشان می‌دهد. بر این اساس رابطه زیر بین هدایت الکتریکی و TDS نمونه‌های آب رودخانه گرگانرود بر قرار می‌باشد:

$$\text{TDS} = 0.59 \text{ EC} + 51.1 \quad (1-4)$$



شکل ۱-۴- رابطه بین EC و TDS در نمونه‌های مورد مطالعه

شکل (۲-۴) روند تغییرات هدایت الکتریکی در رودخانه گرگانرود را نشان می‌دهد. با توجه به شکل (۲-۴) میزان هدایت الکتریکی در نمونه‌های آب رودخانه گرگانرود از ۱۳۵۳ میکرو زیمنس بر سانتی-متر (ایستگاه G3) تا ۵۹۷۰ میکرو زیمنس بر سانتی-متر (ایستگاه G1) متغیر می‌باشد. مقدار میانگین هدایت الکتریکی در رودخانه گرگانرود و چهل‌چای به ترتیب ۳۸۲۰ و ۹۶۴ میکرو زیمنس بر سانتی‌متر می‌باشد. مقدار میانگین هدایت الکتریکی نمونه‌های فاضلاب وارد شده به رودخانه گرگانرود در محدوده شهر گنبدکاووس ۲۳۰۵ میکرو زیمنس بر سانتی‌متر است. مقدار EC در طول رودخانه از بالادست به سمت پایین دست تغییرات زیادی نشان می‌دهد. بالاترین مقادیر اندازه‌گیری شده EC مربوط به دو نمونه بالادست رودخانه گرگانرود می‌باشد. دلایل احتمالی افزایش EC در این دو ایستگاه شامل حجم کم آب در پایین‌دست سد گلستان، میزان بالای تبخیر و سرعت اندک جریان آب می‌باشند.

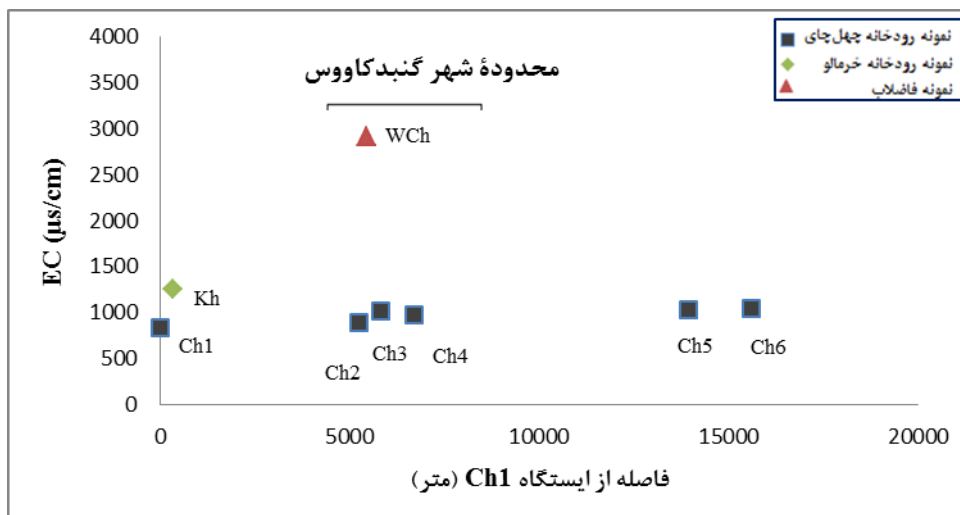


شکل ۴-۲- روند تغییرات هدایت الکتریکی (EC) در نمونه‌های آب رودخانه گرگانرود (هدایت الکتریکی شاخه فرعی قلی تپه و فاضلابهای ورودی به رودخانه نیز در این شکل ارائه شده است)

این شرایط فرصت لازم برای انحلال کانیهای مختلف موجود در بستر و در نتیجه، افزایش EC را فراهم می‌کند با اتصال شاخه فرعی قلی تپه به رودخانه گرگانرود (با هدایت الکتریکی ۶۷۳ میکرو زیمنس بر سانتیمتر)، EC در ایستگاه‌های پایین دست به صورت مشخص کاهش می‌یابد. اتصال شاخه فرعی قلی- تپه (Gh) از یک طرف طی فرآیند آمیختگی باعث رقیق شدن آب و از طرف دیگر باعث افزایش سرعت جریان رودخانه شده، که این به نوبه خود موجب افزایش اندازه رسوبات بستر رودخانه (بخش ۲-۵) و کاهش شدید EC آب در ایستگاه G3 شده است. در ادامه مماندری بودن مسیر رودخانه و کاهش مجدد اندازه دانه رسوبات بستر، شرایط ورود املاح به آب و در نتیجه، افزایش مجدد EC در نمونه‌های G3 تا G5 را فراهم کرده است. در محدوده شهر گنبد کاووس، ورود پساب‌های شهری با EC کمتر نسبت به رودخانه باعث کاهش EC آب به سمت پایین دست شده است.

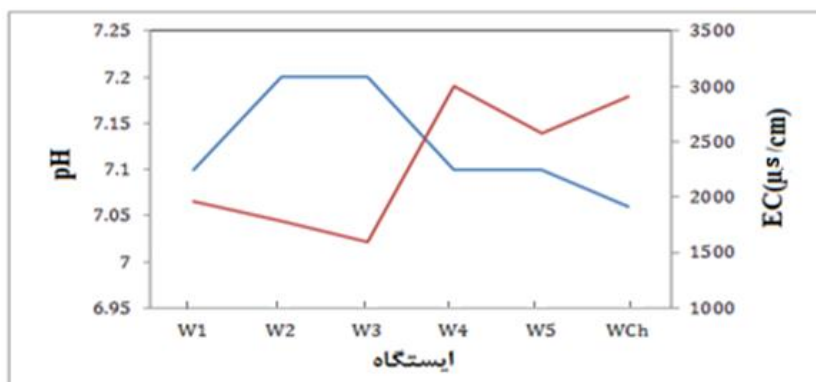
شکل (۳-۴) تغییرات هدایت الکتریکی در نمونه‌های آب رودخانه فرعی چهل چای را نشان می‌دهد. مقادیر هدایت الکتریکی اندازه‌گیری شده در رودخانه چهل چای نسبت به رودخانه گرگانرود کمتر می‌باشد که علت آن نزدیکی به منابع تامین کننده آب (چشمه‌های تغذیه کننده) و مسیر کوتاهی است که

این رودخانه در بستر آبرفتی طی می‌کند. افزایش هدایت الکتریکی در ایستگاه Ch3 شاخه چهل‌چای نسبت به ایستگاه Ch2، به علت تخلیه فاضلاب (WCh) به این رودخانه می‌باشد.



شکل ۳-۴- روند تغییرات هدایت الکتریکی (EC) در نمونه‌های آب رودخانه چهل‌چای (هدایت الکتریکی شاخه فرعی خرمالو و فاضلاب ورودی نیز در این شکل ارائه شده است)

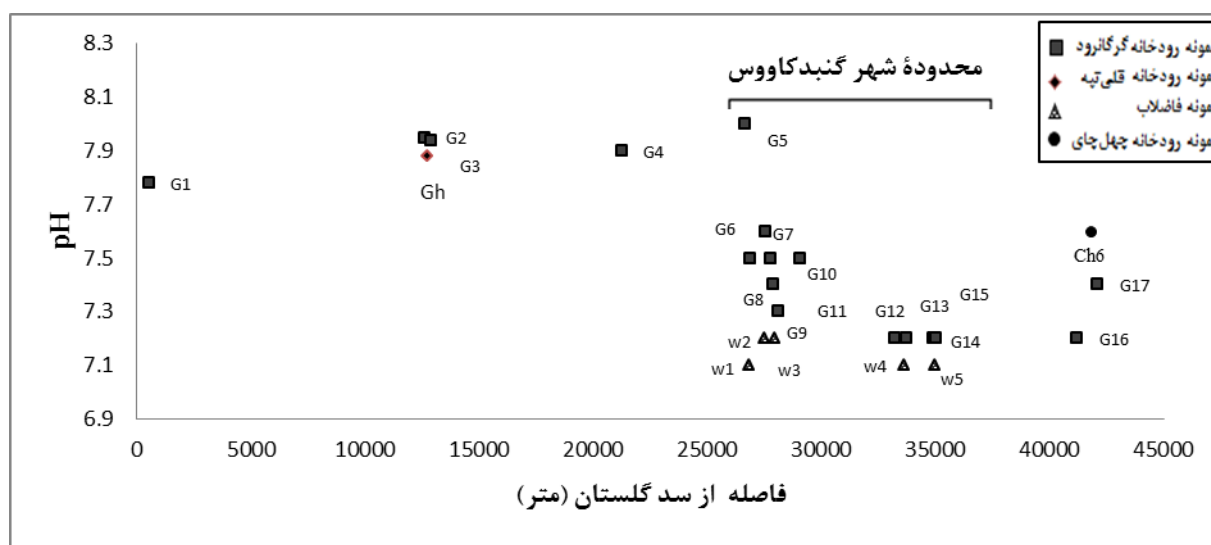
نکته قابل توجه وجود رابطه منفی بین EC و pH نمونه‌های فاضلاب می‌باشد (شکل ۴-۴). به عبارتی، هر چه pH نمونه کمتر باشد EC آن بیشتر می‌شود که دلیل آن، قدرت بیشتر انحلال آبهای با pH کمتر است.



شکل ۴-۴- روند تغییرات pH در مقابل EC در نمونه‌های مختلف فاضلاب

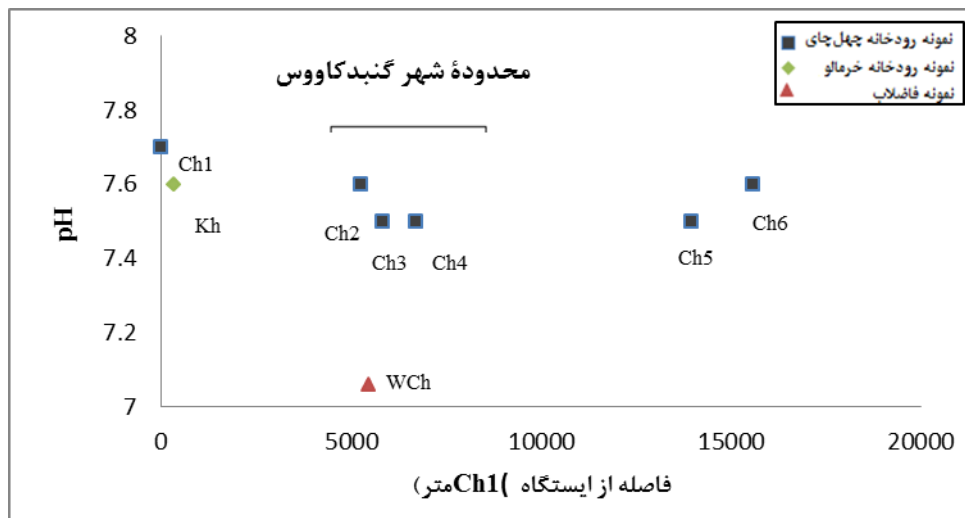
۴-۲-۲-۲ pH

یکی از خصوصیات فیزیکوشیمیایی آب که نقش مهمی در انحلال و رسوب‌گذاری عناصر دارد pH می‌باشد. مقدار pH آب توسط حضور یون‌های اسیدی، بازی و دی‌اکسیدکربن حل شده کنترل می‌شود، همچنین مقدار pH آب تحت تأثیر تغییرات دما، تبدیل آمونیم به آمونیاک، تجزیه مواد آلی و تغییرات شیمیایی نظیر تغییر پتانسیل اکسایش و کاهش نیز تغییر می‌کند. مقادیر pH اندازه‌گیری شده در نمونه‌های آب رودخانه گرگانرود بین ۷/۲ تا ۷/۹ و در رودخانه فرعی چهل‌چای بین ۷/۵ تا ۷/۷ متغیر است (شکل ۴-۵ و ۴-۶). مؤسسه استاندارد ایران حد مطلوب pH برای مصارف شرب را ۶/۵ تا ۸/۵ معرفی کرده است.



شکل ۴-۵- روند تغییرات pH در نمونه‌های آب رودخانه گرگانرود (هدایت الکتریکی شاخه فرعی قلی‌تپه و فاضلاب ورودی به رودخانه نیز در این شکل ارائه شده است)

همانطور که در شکل ۴-۵ دیده می‌شود با ورود رودخانه گرگانرود به محدوده شهر گنبد کاووس، مقدار pH به صورت مشخصی کاهش می‌یابد. این موضوع به دلیل ورود فاضلابهایی با pH کمتر به رودخانه در این بخشها می‌باشد. مطالعات انجام شده توکرا و همکاران (Tukura et al., 2005) نیز تأثیر فاضلابهای شهری بر کاهش مقادیر pH آب رودخانه کوبانی را نشان داده است. کمتر بودن میانگین



شکل ۴-۶- روند تغییرات pH در نمونه‌های آب رودخانه چهل چای (هدایت الکتریکی شاخه فرعی خرمالو و فاضلاب ورودی نیز در این شکل ارائه شده است)

pH نمونه‌های فاضلاب شهری (حدود ۷/۱) در مقایسه با میانگین pH نمونه‌های آب رودخانه گرگانرود (۷/۵)، احتمالاً ناشی از شرایط احیایی حاکم بر نمونه‌های غنی از ماده آلی فاضلاب و تجزیه مواد آلی است که به کاهش نسبی pH منجر می‌شود.

مقادیر pH اندازه‌گیری شده در آب رودخانه چهل چای بین ۷/۵ تا ۷/۷ تغییر می‌کند (شکل ۴-۶). علت احتمالی کمتر بودن pH در ایستگاه Ch3 نسبت به ایستگاه Ch2 نیز تخلیه فاضلاب (نمونه WCh) به این بخش از رودخانه چهل چای می‌باشد. بطور کلی روند تغییرات pH در رودخانه‌های گرگانرود و چهل چای نشانگر تأثیر ورود فاضلاب شهری بر کاهش نسبی مقادیر pH آب می‌باشد.

۴-۲-۳- سختی کل (TH)

مجموع غلظت یون‌های کلسیم و منیزیم در آب اصطلاحاً سختی کل نام دارد. مقدار سختی کل (بر حسب میلی گرم بر لیتر کربنات کلسیم) از رابطه زیر بدست می‌آید (Arumugam et al. 2009):

$$TH \text{ (mg/l as CaCO}_3\text{)} = (\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}) \text{ meq/l} \times 50 \quad (2-4)$$

استفاده از آب سخت برای مصارف خانگی و صنعت نامناسب است، زیرا یونهای کلسیم و منیزیم در آب رسوب می‌کنند. از نظر سختی آب به چهار رده طبقه‌بندی می‌شود (جدول ۴-۴). محاسبه سختی کل برای نمونه‌های مورد مطالعه نشان می‌دهد که به جز ایستگاههای ابتدایی شاخه فرعی چهل‌چای (نمونه Ch1، Ch2) سایر نمونه‌های مورد مطالعه در رده خیلی سخت قرار می‌گیرند و بنابراین، برای مصارف خانگی و صنعتی نامناسب هستند.

جدول ۴-۴- طبقه‌بندی کیفی آبها بر اساس سختی کل (Todd, 2005)

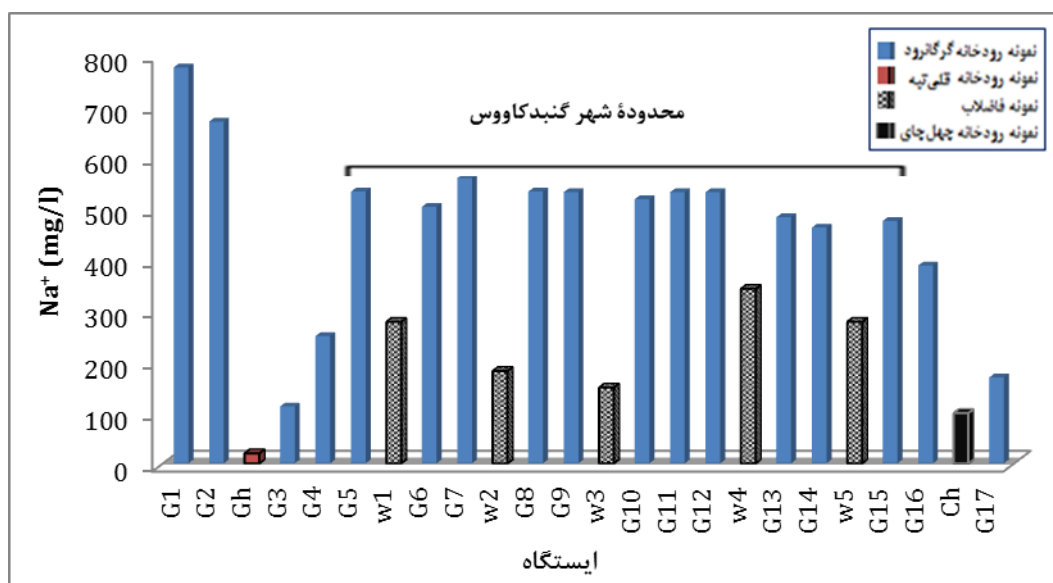
کیفیت آب	سختی کل (mg/l as CaCO ₃)	نمونه‌های آب مورد مطالعه
آب نرم	کمتر از ۷۵	-
نسبتاً سخت	بین ۷۵ تا ۱۵۰	-
سخت	بین ۱۵۰ تا ۳۰۰	Ch2 و Ch1
خیلی سخت	بیشتر از ۳۰۰	سایر نمونه‌ها

۳-۴- بررسی تغییرات غلظت یونهای اصلی آب

۳-۴-۱- سدیم (Na⁺)

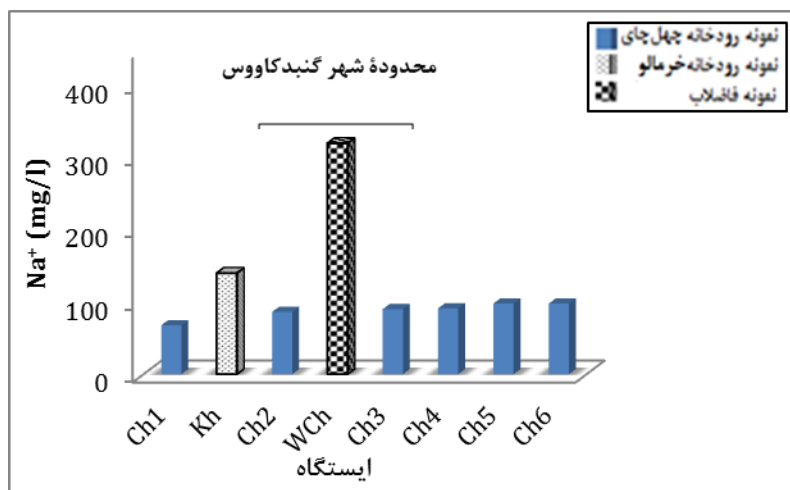
غلظت سدیم در نمونه‌های آب رودخانه گرگانرود، بین مقادیر ۱۱۰/۸ تا ۷۷۲/۸ میلی‌گرم در لیتر (میانگین ۴۶۹/۷ میلی‌گرم در لیتر) متغیر می‌باشد (شکل ۴-۷). موسسه استاندارد ایران حداکثر غلظت مجاز سدیم در آب شرب را ۲۰۰ میلی‌گرم بر لیتر پیشنهاد کرده است. بر این اساس غلظت سدیم برای شاخه فرعی قلی‌تپه، نمونه G3 (نمونه پس از اتصال شاخه فرعی قلی‌تپه به گرگانرود) و نمونه G17 در محدوده مجاز و برای بقیه نمونه‌های رودخانه گرگانرود بالاتر از حد مجاز برای شرب قرار دارد. غلظت بالای سدیم در نمونه‌های G1 و G2 ناشی از تأثیر تبخیر و شیب کم رودخانه بوده که قبلاً نیز به آن اشاره شد. در طول رودخانه از ایستگاه G3 تا G5 میزان سدیم افزایش یافته است. این موضوع می‌تواند به دلیل عملکرد فرآیندهای تبخیر، تبادل یونی و انحلال هالیت باشد که در ادامه

فصل به آنها پرداخته شده است. با ورود مسیر رودخانه به محدوده شهری، غلظت سدیم در بعضی ایستگاهها (G6 و G10) تحت تأثیر ورود فاضلابها و رواناب شهری از حاشیه رودخانه، به طور اندک کاهش یافته است (شکل ۴-۷). بطور کلی غلظت سدیم نمونه‌های آب رودخانه گرگانرود در مقایسه با نمونه‌های فاضلاب بیشتر می‌باشد. این امر احتمالاً بدلیل شیب کم رودخانه بوده که شرایط را برای انحلال کانیهای تبخیری بویژه هالیت و فرآیند تبادل یونی فراهم کرده است. به طور کلی تغییرات غلظت سدیم در مسیر رودخانه گرگانرود روند مشابهی با تغییرات هدایت الکتریکی نشان می‌دهد.



شکل ۴-۷- روند تغییرات غلظت یون سدیم در نمونه‌های آب رودخانه گرگانرود (G1 تا G17)، شاخه فرعی قلی تپه (Gh)، نمونه‌های فاضلاب (W1 تا W5) و شاخه فرعی چهل چای (Ch)

در نمونه‌های آب رودخانه چهل چای غلظت سدیم از ۶۸/۸ تا ۹۸/۰ میلی‌گرم در لیتر متغیر بوده که کمتر از حداکثر غلظت مجاز می‌باشد (شکل ۴-۸). غلظت سدیم در مسیر این رودخانه به سمت پایین دست تغییرات خاصی را نشان نمی‌دهد. غلظت سدیم نمونه فاضلاب ورودی به این شاخه، در حد غلظت سدیم نمونه‌های فاضلاب وارد شده به رودخانه گرگانرود بوده ولی از غلظت نمونه‌های آب شاخه چهل چای بالاتر می‌باشد. در مجموع نمونه‌های رودخانه فرعی چهل چای کیفیت مناسب تری نسبت به رودخانه گرگانرود دارا می‌باشند.

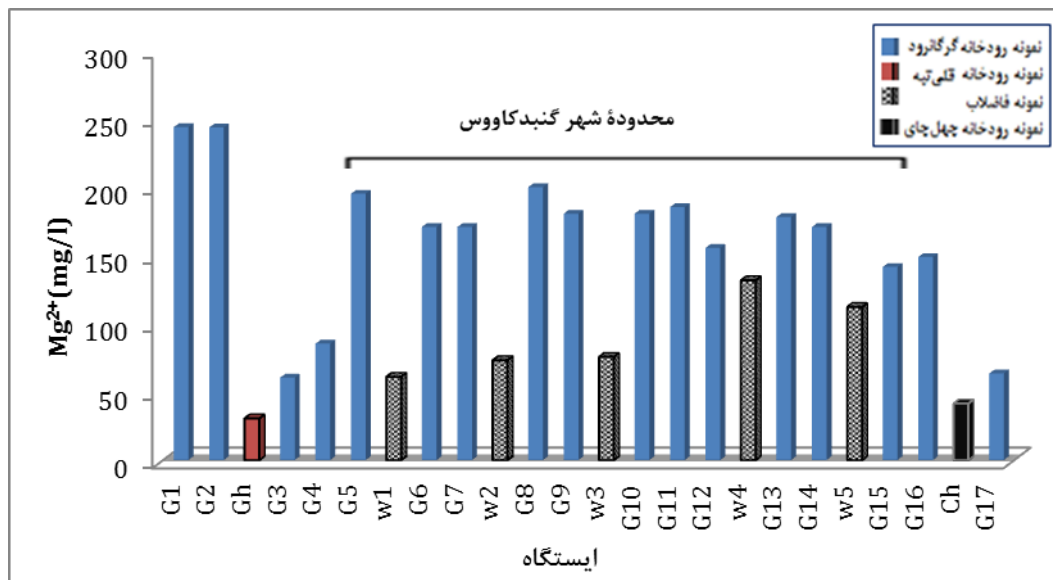


شکل ۴-۸- روند تغییرات غلظت یون سدیم در نمونه‌های آب رودخانه چهل چای (Ch1 تا Ch6)، شاخه فرعی خرمالو (Kh)، و نمونه فاضلاب (WCh)

۴-۳-۲- منیزیم (Mg^{2+})

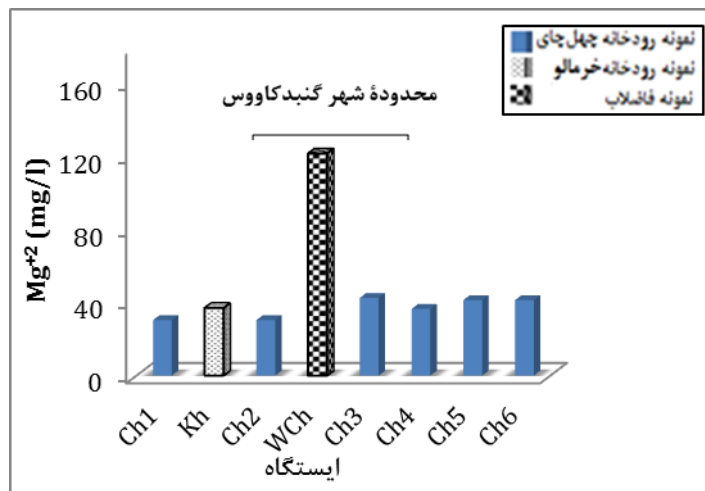
غلظت منیزیم نمونه‌های آب رودخانه گرگانرود بین مقادیر ۶۰/۱ تا ۲۴۳/۲ (میانگین ۱۶۲/۷) میلی-گرم در لیتر متغیر می‌باشد. موسسه استاندارد ایران حد مجاز منیزیم در آب شرب را ۱۵۰ میلی‌گرم در لیتر تعیین کرده است. بر این اساس نمونه مربوط به شاخه فرعی قلی‌تپه، خرمالو، و چهل چای و تعدادی از نمونه‌های رودخانه گرگانرود (G3، G4، G15، G16 و G17) در محدوده مجاز برای شرب قرار دارند. در نمونه‌های فاضلاب میانگین غلظت منیزیم ۹۵/۶ میلی‌گرم در لیتر است که کمتر از حد مجاز و نیز کمتر از میانگین غلظت این یون در نمونه‌های آب رودخانه گرگانرود می‌باشد. شکل (۴-۹) نشان می‌دهد که غلظت منیزیم نیز در ایستگاه‌های بالادست رودخانه گرگانرود (G1 و G2) زیاد بوده ولی تحت تأثیر ورود شاخه فرعی قلی‌تپه (نمونه Gh) کاهش می‌یابد. در ادامه غلظت منیزیم به سمت پایین دست افزایش یافته که این موضوع احتمالاً به دلیل انحلال کانیهای منیزیم‌دار (دولومیت و سولفاتهای منیزیم‌دار) می‌باشد. با ورود رودخانه گرگانرود به محدوده شهر و با ورود پساب‌های شهری و فاضلاب‌های خانگی، غلظت منیزیم نمونه‌های آب در این محدوده دچار تغییر می‌شود. با توجه به کمتر بودن غلظت منیزیم در نمونه‌های فاضلاب نسبت به نمونه‌های آب رودخانه، پس از ورود هر

فاضلاب، غلظت منیزیم در مقایسه با نمونه‌های آب قبلی کاهش می‌یابد. در ایستگاه آخر نیز اتصال شاخه چهل‌چای باعث کاهش غلظت منیزیم آب شده است.



شکل ۴-۹- روند تغییرات غلظت یون منیزیم در نمونه‌های آب رودخانه گرگانرود (G1 تا G17)، شاخه فرعی قلی‌تپه (Gh)، نمونه‌های فاضلاب (W1 تا W5)، شاخه فرعی چهل‌چای (Ch)

غلظت منیزیم در طول رودخانه چهل‌چای در محدوده ۳۰/۴ تا ۴۲/۵ (میانگین ۳۷) میلی‌گرم در لیتر متغیر است. مقادیر غلظت منیزیم در نمونه‌های این شاخه، نسبت به رودخانه گرگانرود کمتر بوده که علت احتمالی آن کیفیت بهتر رودخانه چهل‌چای از منشأ و مسیر کوتاه عبور رودخانه از بستر آبرفتی می‌باشد (شکل ۴-۱۰). غلظت منیزیم در طول شاخه چهل‌چای با اتصال شاخه خرمالو تغییری پیدا نکرده است. اما ورود فاضلاب شهر گنبد (نمونه WCh) باعث افزایش غلظت منیزیم در نمونه Ch3 نسبت به نمونه Ch2 شده است.

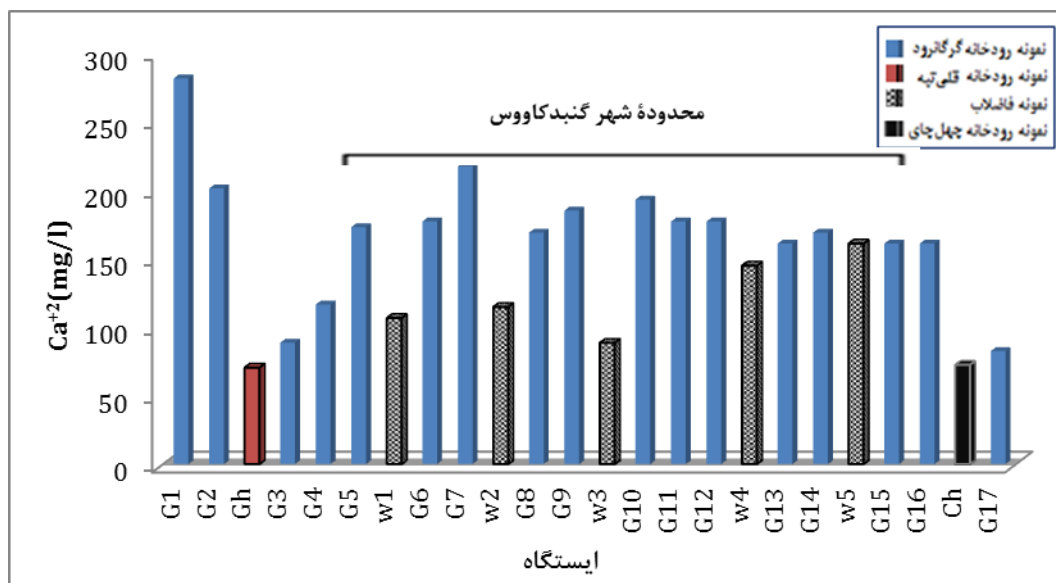


شکل ۴-۱۰- روند تغییرات غلظت یون منیزیم در نمونه‌های آب رودخانه چهل چای (Ch1 تا Ch6)، شاخه فرعی خرمالو (Kh)، و نمونه فاضلاب (WCh)

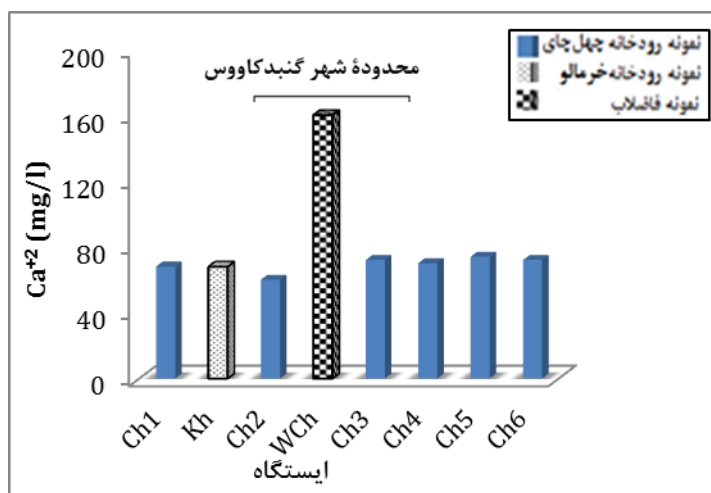
۴-۳-۳- کلسیم (Ca²⁺)

غلظت کلسیم در نمونه‌های آب رودخانه گرگانرود در محدوده بین ۸۲/۱ تا ۲۸۰/۴ (میانگین ۱۶۹/۳) میلی‌گرم در لیتر متغیر می‌باشد. موسسه استاندارد ایران حداکثر غلظت مجاز کلسیم در آب آشامیدنی را ۳۰۰ میلی‌گرم در لیتر در نظر گرفته است. بنابراین در تمامی نمونه‌های رودخانه گرگانرود غلظت کلسیم برای مصارف آشامیدنی مناسب می‌باشد. بر اساس شکل (۴-۱۱) بالاترین غلظت کلسیم مربوط به ایستگاه G1 است. اتصال شاخه فرعی قلی تپه نیز باعث کاهش غلظت کلسیم در ایستگاه G3 نسبت به ایستگاه G2 شده است. در طول مسیر رودخانه به سمت پایین دست، احتمالاً انحلال کانیهای کلسیم‌دار نظیر کلسیت، دولومیت و ژیپس باعث افزایش مجدد غلظت کلسیم در آب شده است. به طور کلی تغییرات کلسیم روند مشابهی با تغییرات هدایت الکتریکی نشان می‌دهد.

در نمونه‌های آب رودخانه چهل چای غلظت کلسیم بین مقادیر ۶۰/۱ تا ۷۴/۱ (میانگین ۶۹/۴) میلی‌گرم در لیتر متغیر است. غلظت یون کلسیم نیز مانند غلظت یون منیزیم در ایستگاه Ch3 تحت تأثیر ورود فاضلاب شهری، نسبت به نمونه Ch2 افزایش یافته است (شکل ۴-۱۲).



شکل ۴-۱۱- روند تغییرات غلظت یون کلسیم در نمونه‌های آب رودخانه گرگانرود (G1 تا G17)، شاخه فرعی قلی تپه (Gh)، نمونه‌های فاضلاب (W1 تا W5)، شاخه فرعی چهل چای (Ch)



شکل ۴-۱۲- روند تغییرات غلظت یون کلسیم در نمونه‌های آب رودخانه چهل چای (Ch1 تا Ch6)، شاخه فرعی خرمالو (Kh)، و نمونه فاضلاب (WCh)

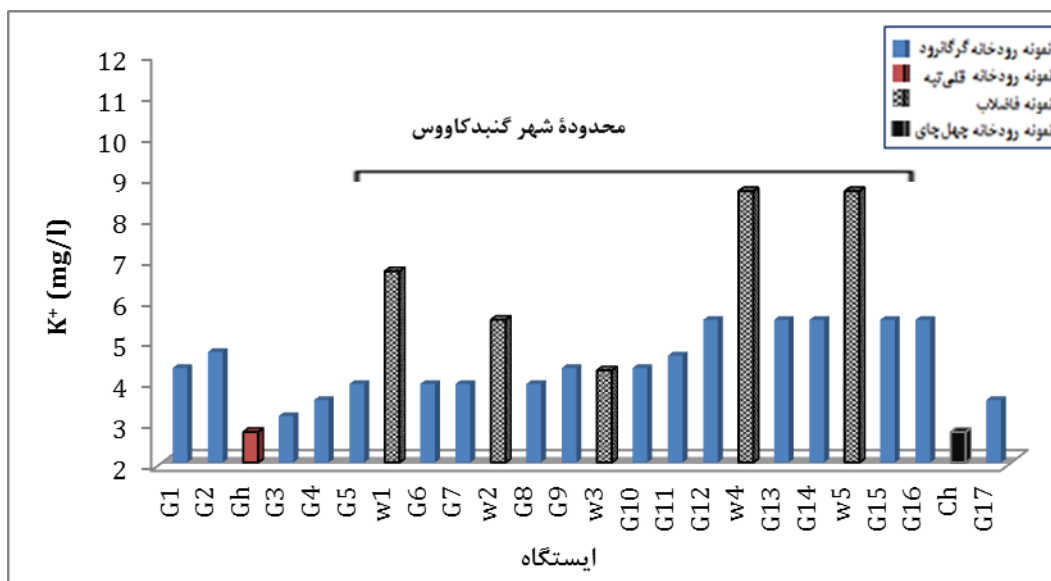
۴-۳-۴- پتاسیم (K⁺)

غلظت پتاسیم در نمونه‌های آب رودخانه گرگانرود بین ۳/۱ تا ۵/۵ (میانگین ۴/۴) میلی گرم در لیتر متغیر می باشد. مؤسسه استاندارد ایران و سازمان بهداشت جهانی (WHO, 2011) هیچ گونه مقداری

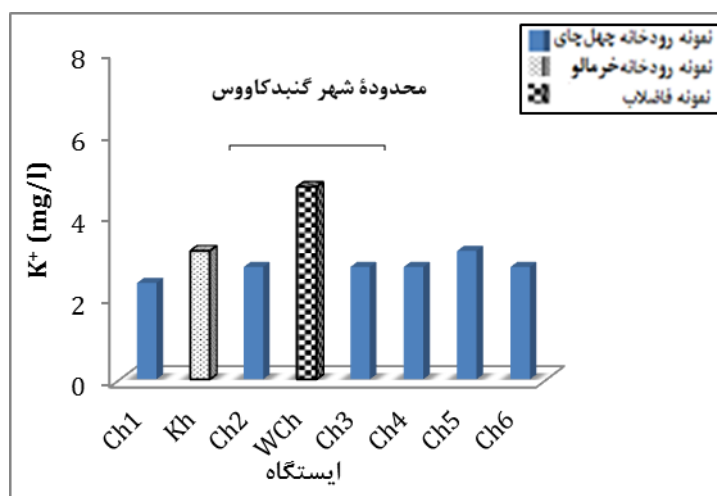
را به عنوان مقدار مجاز برای پتاسیم در نظر نگرفته‌اند. خواص ژئوشیمیایی پتاسیم باعث می‌شود که در کانیهایی وارد شود که در بالای سری بوون (Bowen) قرار دارند. یکی از خصوصیات این کانی‌ها که در نزدیکی سطح زمین تشکیل می‌شوند، مقاومت بالا در برابر هوازدگی است. بنابراین غلظت کم پتاسیم در نمونه‌های آب مورد مطالعه را می‌توان به مقاومت کانیهای حاوی پتاسیم در مقابل هوازدگی نسبت داد. دیگر عامل احتمالی غلظت کم پتاسیم، ورود این یون به ساختار کانی‌های رسی (به خصوص ایلیت) طی مکانیسم جذب و تشکیل کانی‌های ثانویه است (Gaofeng et al., 2010).

شکل (۴-۱۳) تغییرات غلظت پتاسیم را در طول رودخانه گرگانرود نشان می‌دهد. با توجه به این شکل ورود شاخه‌های فرعی قلی‌تپه و چهل‌چای بیشترین تأثیر را بر غلظت پتاسیم آب رودخانه گرگانرود داشته و سبب کاهش میزان پتاسیم شده‌اند. با توجه به غلظت بالای پتاسیم در نمونه‌های فاضلاب افزایش این یون در محدوده شهر احتمالاً تحت تأثیر تخلیه پساب شهری و فاضلاب خانگی به رودخانه می‌باشد.

غلظت پتاسیم در رودخانه چهل‌چای در محدوده ۲/۳ تا ۳/۱ (میانگین ۲/۷) میلی‌گرم در لیتر متغیر است که از غلظت این یون در نمونه‌های رودخانه گرگانرود کمتر می‌باشد. در رودخانه چهل‌چای اتصال شاخه فرعی خرمالو (نمونه Ch) غلظت پتاسیم را در این رودخانه اندکی افزایش داده است (شکل ۴-۱۴).



شکل ۴-۱۳- روند تغییرات غلظت یون پتاسیم در نمونه‌های آب رودخانه گرگانرود (G1 تا G17)، شاخه فرعی قلی تپه (Gh)، نمونه‌های فاضلاب (W1 تا W5)، شاخه فرعی چهل چای (Ch)

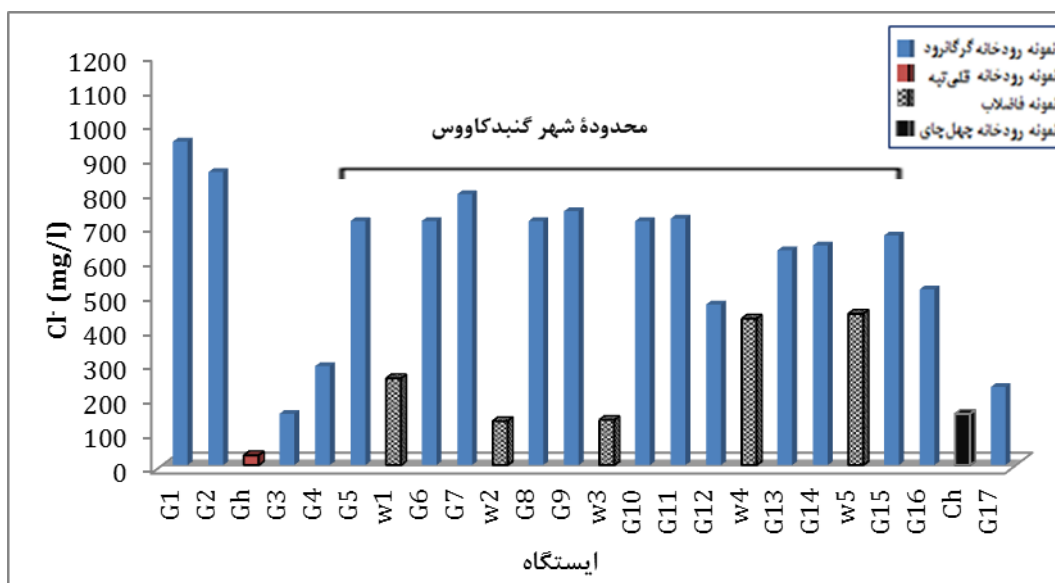


شکل ۴-۱۴- روند تغییرات غلظت یون پتاسیم در نمونه‌های آب رودخانه چهل چای (Ch1 تا Ch6)، شاخه فرعی خرمالو (Kh)، و نمونه فاضلاب (WCh)

۴-۳-۵- کلر (Cl⁻)

کلر یکی از آنیون‌های اصلی مورد مطالعه در بررسی‌های هیدروشیمیایی رودخانه‌ها است که حضور آن در آب، باعث ایجاد مزه شور می‌شود (Jalali, 2006). یون کلر در آب عمدتاً از انحلال کانی‌ها

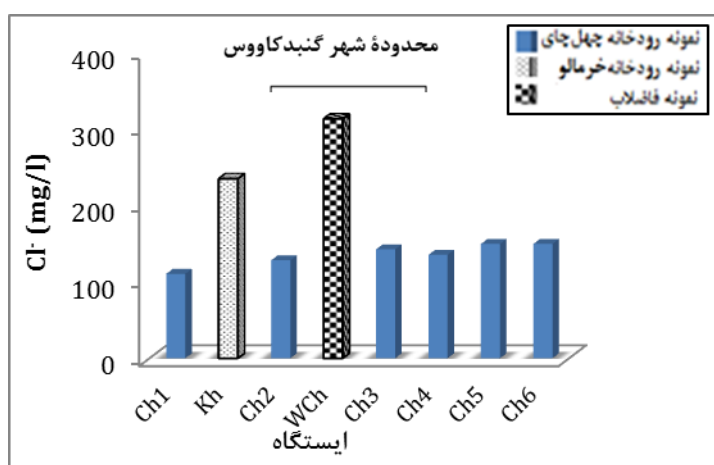
منشأ می‌گیرد. براساس نتایج آنالیز نمونه‌های آب رودخانه گرگانرود، غلظت کلر در محدوده ۱۴۹/۱ تا ۹۴۰/۸ (میانگین ۶۱۴/۷) میلی‌گرم در لیتر متغیر می‌باشد. مقدار میانگین کلر در نمونه‌های رودخانه گرگانرود، بیشتر از حداکثر مقدار مجاز برای شرب (۴۰۰ میلی‌گرم در لیتر) بوده که توسط موسسه استاندارد ایران ارائه شده است. میانگین غلظت کلر در نمونه‌های فاضلاب ۲۸۱/۸ میلی‌گرم در لیتر بوده که کمتر از میانگین غلظت این یون در رودخانه گرگانرود می‌باشد. با توجه به شکل (۴-۱۵) روند تغییرات غلظت کلر مانند هدایت الکتریکی و دیگر یون‌های اصلی بویژه یون سدیم می‌باشد. با ورود شاخه فرعی قلی‌تپه غلظت کلر در آب رودخانه گرگانرود کاهش می‌یابد، سپس انحلال احتمالی هالیت موجود در رسوبات بستر باعث افزایش غلظت کلر در ایستگاه G3 تا G5 شده است. در محدوده شهر نیز روند تغییرات این یون کاهش یافته، ولی غلظت بالای کلر نسبت به یون-های دیگر در نمونه‌های فاضلاب باعث تغییر تیپ آب شده است، بطوری‌که در بعضی از ایستگاه‌های نمونه‌برداری تیپ آب از سولفات به کلروه تغییر کرده است. این موضوع در بخش ۴-۴ اشاره شده است. در ایستگاه آخر (G17) نیز اتصال شاخه فرعی چهل‌چای غلظت کلر را به میزان چشمگیری کاهش داده است.



شکل ۴-۱۵- روند تغییرات غلظت یون کلر در نمونه‌های آب رودخانه گرگانرود (G1 تا G17)، شاخه فرعی قلی‌تپه

(Gh)، نمونه‌های فاضلاب (W5 تا W1)، شاخه فرعی چهل‌چای (Ch)

در شاخه چهل چای غلظت یون کلر بین ۱۱۰/۱ تا ۱۴۹/۱ (میانگین ۱۳۵/۵) میلی گرم در لیتر تغییر می کند و تمام نمونه ها در محدوده مجاز برای شرب قرار دارند. تغییرات غلظت یون در بخش مورد مطالعه از رودخانه چهل چای تحت تأثیر ورود شاخه خرمالو (Kh)، ورود فاضلاب (Ch2) و ورود کلر از انحلال رسوبات، افزایش نسبی یافته است (شکل ۴-۱۶).



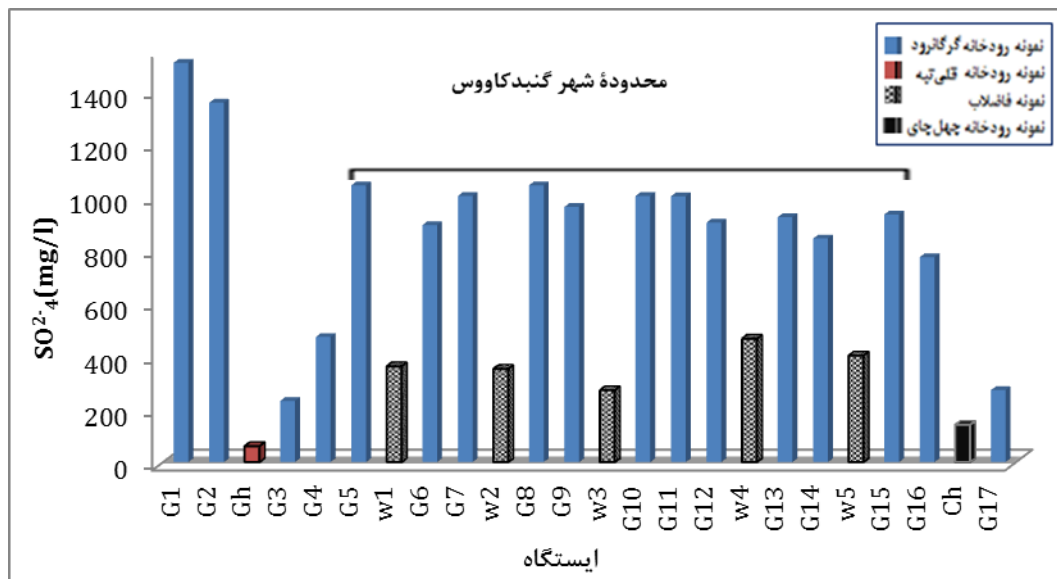
شکل ۴-۱۶- روند تغییرات غلظت یون کلر در نمونه های آب رودخانه چهل چای (Ch1 تا Ch6)، شاخه فرعی خرمالو (Kh)، و نمونه فاضلاب (WCh)

۴-۳-۶- سولفات (SO_4^{2-})

سولفات یکی از آنیون های اصلی آب می باشد، از منابع عمده آن در آب های سطحی و زیرزمینی می توان به انحلال ژپس یا سایر کانیهای حاوی سولفات، سولفات حاصل از آب دریا، اکسایش سولفید، بارش های جوئی و فعالیتهای انسانزاد (ورود فاضلابها) اشاره کرد (WHO, 2011; Berner, 1996). غلظت این آنیون تغییرات وسیعی را در رودخانه گرگانرود نشان می دهد. کمترین غلظت یون سولفات در ایستگاه G3 (۲۳۰ میلی گرم در لیتر) و بیشترین آن در ایستگاه G1 (۱۵۰۰ میلی گرم در لیتر) می باشد. سازمان بهداشت جهانی (WHO, 2011) غلظت مجاز سولفات در آب شرب را ۲۵۰ میلی گرم در لیتر اعلام نموده است. بر این اساس به جز نمونه G3 (پس از اتصال شاخه قلی تپه) تمامی نمونه-

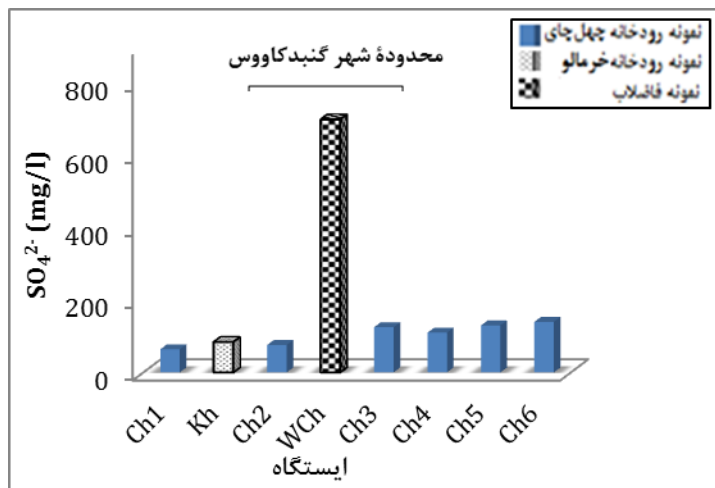
های آب رودخانه گرگانرود از نظر غلظت یون سولفات در وضعیت نامطلوبی قرار دارند (شکل ۴-۱۷). میانگین غلظت سولفات در نمونه‌های فاضلاب ۴۲۴ میلی‌گرم در لیتر می‌باشد که از میانگین غلظت این یون در نمونه‌های آب رودخانه گرگانرود، کمتر است. نمونه‌های شاخه‌های فرعی قلی تپه و چهل-چای، غلظت سولفات در محدوده استاندارد شرب قرار دارد.

غلظت سولفات در نمونه‌های آب رودخانه چهل‌چای بین ۶۴ تا ۱۴۰ (میانگین ۱۰۷/۵) میلی‌گرم در لیتر متغیر می‌باشد. غلظت این یون در رودخانه چهل‌چای نسبت به مقادیر آن در رودخانه گرگانرود کمتر است. دلایل احتمالی این امر عبارتند از کوهستانی بودن مسیر رودخانه چهل‌چای، نزدیکی به سرچشمه‌ها و فاصله کمی که این رودخانه بر روی رسوبات آبرفتی طی می‌کند. تخلیه فاضلاب (نمونه WCh) به رودخانه چهل‌چای غلظت سولفات را در نمونه Ch3 افزایش داده است (شکل ۴-۱۸). به طور کلی روند مشابه تغییرات غلظت سولفات و کلسیم می‌تواند بیانگر منشأ یکسان این یون‌ها (احتمالاً انحلال ژپیس) در آب رودخانه باشد.



شکل ۴-۱۷- روند تغییرات غلظت یون سولفات در نمونه‌های آب رودخانه گرگانرود (G1 تا G17)، شاخه فرعی قلی تپه

(Gh)، نمونه‌های فاضلاب (W1 تا W5) و شاخه فرعی چهل‌چای (Ch)

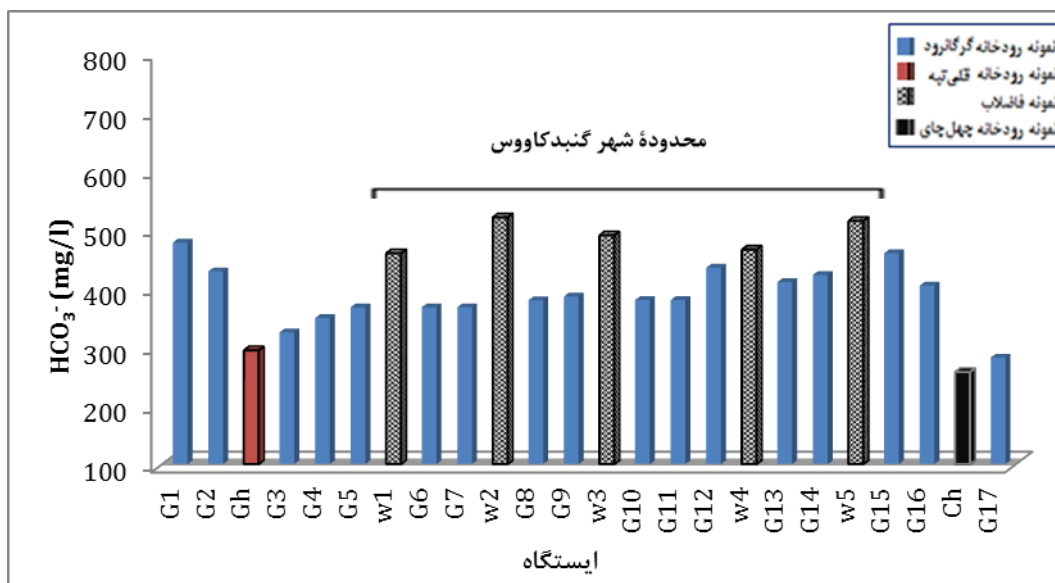


شکل ۴-۱۸- روند تغییرات سولفات غلظت یون در نمونه‌های آب رودخانه چهل چای (Ch1 تا Ch6)، شاخه فرعی خرمالو (Kh)، و نمونه فاضلاب (WCh)

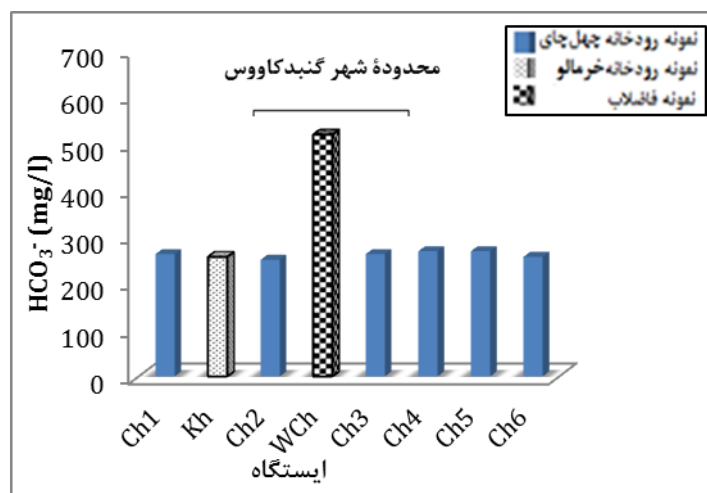
۴-۳-۷- بی‌کربنات (HCO_3^-)

غلظت یون بی‌کربنات در نمونه‌های آب رودخانه گرگانرود بین ۲۸۰/۷ تا ۴۷۵/۹ (میانگین ۳۸۷/۹) میلی‌گرم در لیتر می‌باشد. میانگین غلظت یون بی‌کربنات در نمونه‌های فاضلاب ۴۹۶ میلی‌گرم در لیتر بوده که از میانگین نمونه‌های آب بالاتر است. سازمان بهداشت جهانی و موسسه استاندارد ایران مقادیری را به عنوان غلظت مجاز بی‌کربنات تعریف نکرده‌اند. در طول رودخانه گرگانرود یون بی-کربنات نیز روندی مشابه با دیگر یونهای اصلی دارد و در محل ورود شاخه‌های فرعی کاهش پیدا کرده است (شکل ۴-۱۹).

در رودخانه چهل‌چای، غلظت بی‌کربنات بین ۲۵۰/۱ تا ۲۶۸/۴ (میانگین ۲۶۱/۲) میلی‌گرم در لیتر متغیر می‌باشد. اتصال شاخه خرمالو و تخلیه فاضلاب (WCh) نیز تغییری خاصی در روند این یون ایجاد نکرده است (شکل ۴-۲۰). از منابع عمده بی‌کربنات در آب، دی‌اکسیدکربن موجود در جو، هوازدگی سیلیکات‌ها، احیای سولفات و انحلال کلسیت و دولومیت می‌باشد.



شکل ۴-۱۹- روند تغییرات غلظت یون بی کربنات در نمونه‌های آب رودخانه گرگانرود (G1 تا G17)، شاخه فرعی قلی- تپه (Gh)، نمونه‌های فاضلاب (W1 تا W5)، شاخه فرعی چهل چای (Ch)



شکل ۴-۲۰- روند تغییرات غلظت یون بی کربنات در نمونه‌های آب رودخانه چهل چای (Ch1 تا Ch6)، شاخه فرعی خرمالو (Kh)، و نمونه فاضلاب (WCh)

علاوه بر فرآیندهای طبیعی نظیر انحلال کانی‌های کربناتی، انحلال گاز CO_2 جوی و CO_2 ناشی از فعل و انفعالات بیولوژیکی نیز از منابع بی کربنات می‌باشد، زیرا اکسایش مواد آلی موجود در فاضلاب، CO_2 تولید می‌کند که با کاهش pH آب، به انحلال کانی‌های کربناتی کمک می‌کند (رابطه ۴-۳):



همچنین مواد آلی طبق رابطه (۴-۲) سولفات را احیا کرده و بی کربنات و سولفید هیدروژن تولید می کنند (Hounslow, 1995):



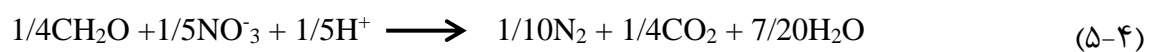
بنابراین تخلیه فاضلاب شهر گنبد کاووس را نیز می توان در تغییرات غلظت یون بی کربنات آب رودخانه گرگانرود مؤثر دانست. با توجه به شکل (۴-۱۹) در محدوده شهر گنبد کاووس به دلیل ورود فاضلابها میزان بی کربنات به صورت مشخصی روند افزایشی به سمت انتهای مسیر جریان نشان می دهد.

۴-۳-۸- نیتрат (NO_3^-)

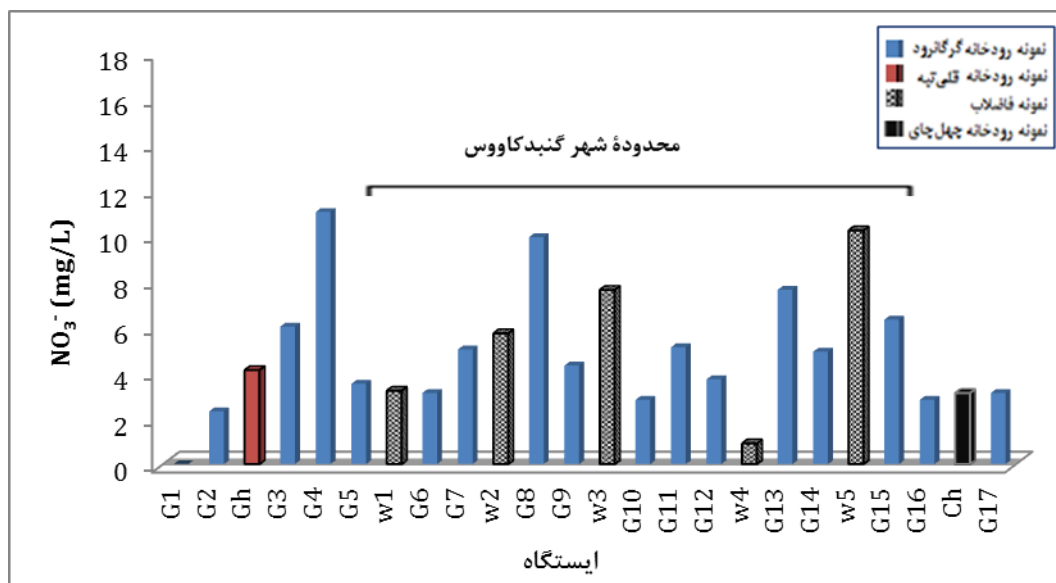
نیترات شکل رایج نیتروژن در آبهای سطحی و زیرزمینی می باشد؛ این یون محصول نهایی اکسایش نیتروژن موجود در هوا، مواد گیاهی، افقهای بالای غنی از ماده آلی خاک می باشد (Jalali, 2006). از آنجا که غلظت بالای نیترات در محیطهای آبی به بروز نوع خاصی از بیماری در انسان (متهموگلوبینا) منجر می شود، ارزیابی غلظت و رفتار این یون به عنوان یک آلاینده در مطالعات زیست محیطی اهمیت زیادی دارد. میانگین غلظت نیترات در نمونههای آب رودخانه گرگانرود ۴/۷ میلی گرم در لیتر و در نمونههای آب رودخانه چهل چای ۳/۹ میلی گرم در لیتر می باشد. با توجه استاندارد سازمان بهداشت جهانی (۵۰ میلی گرم بر لیتر) مقادیر غلظت های اندازه گیری شده نیترات در طول رودخانه گرگانرود و چهل چای در محدوده مطلوب برای شرب قرار می گیرد. همچنین میانگین غلظت نیترات در نمونههای فاضلاب ۶/۳ میلی گرم در لیتر بوده که از میانگین غلظت این یون در نمونههای آب بیشتر است و با این وجود نمونههای فاضلاب نیز در محدوده مجاز استاندارد خروجی فاضلاب (۵۰ میلی گرم در لیتر) قرار دارند.

غلظت یون نیترات در طول رودخانه گرگانرود، تغییرات نامنظمی را نشان می دهد (شکل ۴-۲۱). غلظت این یون در اولین ایستگاه (G1) صفر بوده، و مقدار آن در ایستگاههای بعدی (G2 تا G4) افزایش می یابد. این موضوع به دلیل تغذیه رودخانه از طریق آب زیرزمینی می باشد که در فصل اول

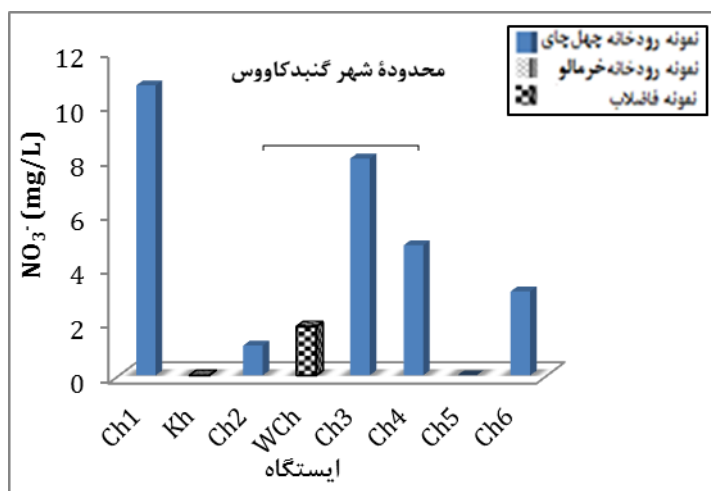
به آن اشاره شد. با توجه به فعالیت گسترده کشاورزی در اطراف رودخانه احتمال آلودگی آبهای زیرزمینی محلی به آلاینده‌های کشاورزی نظیر نیترات و فسفات افزایش می‌یابد. بعد از ورود رودخانه به شهر، غلظت نیترات دچار تغییرات نامنظمی شده است. در مجموع در محدوده شهر گنبدکاووس غلظت نیترات در نمونه‌های آب رودخانه کاهش یافته است. یکی از دلایل این کاهش را می‌توان به مصرف یون نیترات در اثر اکسایش مواد آلی (روابط ۴-۵ و ۴-۶) نسبت داد (Lang, et al., 2006):



افزایش مواد آلی در اثر ورود فاضلابها در محدوده شهری (شرایط احیایی) انجام واکنش فوق را تسهیل نموده است. با توجه به آزاد شدن گاز دی‌اکسیدکربن در اثر واکنش‌های فوق، یکی از دلایل کاهش pH نمونه‌های آب رودخانه در محدوده شهر نیز می‌تواند مربوط به فرآیند فوق می‌باشد. با توجه به شکل (۴-۲۲)، در رودخانه چهل‌چای، اتصال رودخانه خرمالو باعث کاهش غلظت نیترات در ایستگاه Ch2 نسبت به ایستگاه Ch1 شده است. در طول مسیر به سمت پایین دست تخلیه پساب شهری (WCh) باعث افزایش غلظت نیترات (نمونه Ch3 نسبت به Ch2) شده است. در ادامه مسیر رودخانه غلظت نیترات روند کاهشی را دنبال می‌کند.



شکل ۴-۲۱- روند تغییرات غلظت یون نیترات در نمونه‌های آب رودخانه گرگانرود (G1 تا G17)، شاخه فرعی قلی تپه (Gh)، نمونه‌های فاضلاب (W1 تا W5)، شاخه فرعی چهل چای (Ch)

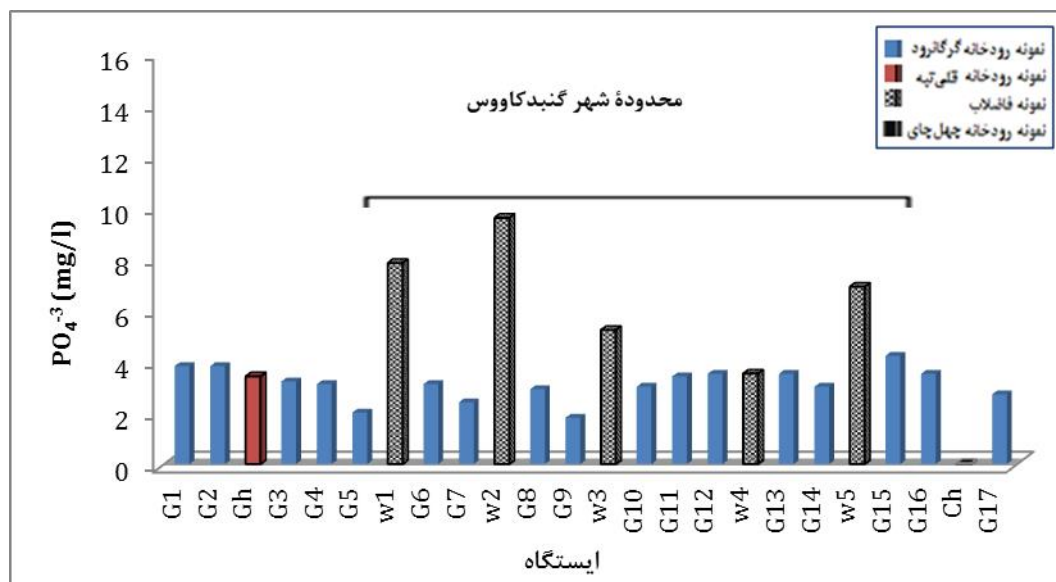


شکل ۴-۲۲- روند تغییرات غلظت یون نیترات در نمونه‌های آب رودخانه چهل چای (Ch1 تا Ch6)، شاخه فرعی خرمالو (Kh)، و نمونه فاضلاب (WCh)

۳-۹- فسفات (PO_4^{3-})

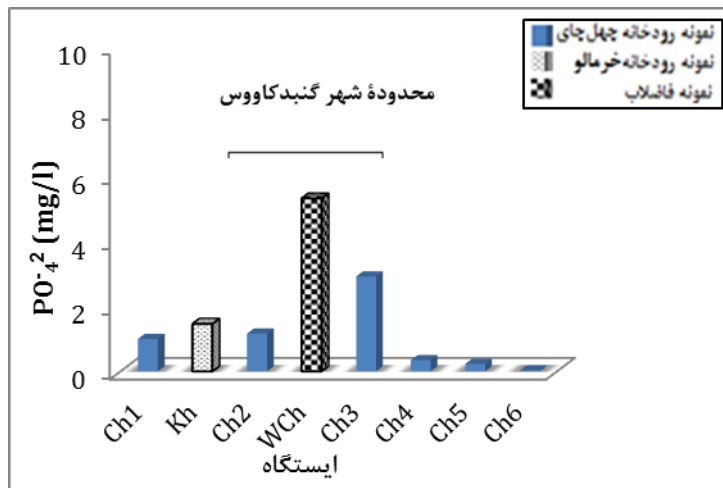
تغییرات غلظت فسفات در طول رودخانه‌های گرگانرود و چهل چای در شکل‌های (۴-۲۳ و ۴-۲۴) نشان داده شده است. غلظت یون فسفات در نمونه‌های آب مورد مطالعه بین ۰/۱ تا ۴/۲ میلی‌گرم بر

لیتر تغییر می‌کند. در طول رودخانه گرگانرود کمترین غلظت فسفات مربوط به نمونه G9 (۱/۸ میلی-گرم بر لیتر) و بیشترین غلظت مربوط به نمونه G15 (۴/۲ میلی-گرم در لیتر) می‌باشد. میانگین غلظت فسفات در نمونه‌های فاضلاب ۶/۳ میلی-گرم در لیتر است که از میانگین غلظت این یون در نمونه‌های آب بالاتر است. اتصال شاخه فرعی قلی‌تپه، غلظت فسفات را نسبت به نمونه‌های بالادست اندکی کاهش داده است. این روند کاهشی، تا نمونه G5 مشاهده می‌شود. کاهش غلظت فسفات نشانگر تأثیر احتمالی جذب روی جایگاه‌های دارای بار مثبت موجود در رسوبات بستر است. با ورود رودخانه به شهر و تخلیه فاضلاب‌های شهری، غلظت فسفات افزایش می‌یابد. به نحوی که ورود فاضلاب باعث افزایش غلظت یون فسفات نمونه‌های آب نسبت به ایستگاه‌های قبلی شده است. در رودخانه چهل‌چای نیز تخلیه فاضلاب بخش شرقی شهرستان گنبدکاووس (WCh) باعث افزایش غلظت فسفات در نمونه Ch3 نسبت به نمونه Ch2 شده است (شکل ۴-۲۴).



شکل ۴-۲۳- روند تغییرات غلظت یون فسفات در نمونه‌های آب رودخانه گرگانرود (G1 تا G17)، شاخه فرعی قلی‌تپه (Gh)، نمونه‌های فاضلاب (W1 تا W5)، شاخه فرعی چهل‌چای (Ch)

غلظت فسفات احتمالاً به دلیل فرآیند جذب رسوبات مجدداً روند کاهشی از خود نشان می‌دهد. بطور کلی از عوامل اصلی کنترل کننده تغییرات غلظت فسفات در رودخانه‌های مورد مطالعه می‌توان به ورود فاضلاب شهری، جذب روی رسوبات بستر و ورود شاخه‌های فرعی با غلظت متفاوت فسفات اشاره کرد.



شکل ۴-۲۴- روند تغییرات غلظت یون فسفات در نمونه‌های آب رودخانه چهل چای (Ch1 تا Ch6)، شاخه فرعی خرمالو (Kh)، و نمونه فاضلاب (WCh)

۴-۴- منشأ یونها در رودخانه گرگانرود و چهل چای و عوامل مؤثر بر آنها

نسبت‌های یونی شاخص‌های مناسبی برای بررسی منشأ یونها و فرآیندهای تأثیرگذار بر کیفیت آب هستند. انحلال کانی‌ها، نسبت‌های مختلفی از یونها را وارد آب می‌کند، بنابراین با آگاهی از فرآیندهای هیدروشیمیایی و عملکرد آنها بر غلظت یون‌های اصلی، می‌توان منشأ املاح در آب را مشخص کرد. پژوهشگران متعددی از نسبت‌های یونی برای مطالعات هیدروشیمیایی استفاده کردند. در این پژوهش به منظور شناسایی منشأ یونها در آب رودخانه‌های گرگانرود و چهل چای مقادیر برخی از نسبت‌های یونی با استفاده از نرم‌افزار WATEVAL محاسبه و در جدول (۴-۵) آورده شده است.

در ادامه با استفاده از برخی نسبت‌های یونی فوق و رسم نمودارهای پراکندگی، فرآیندهای احتمالی کنترل کننده ترکیب شیمیایی نمونه‌های آب مورد مطالعه، بررسی می‌گردد.

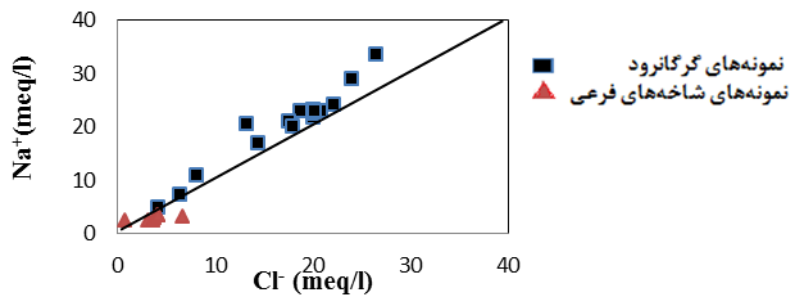
جدول ۴-۵- مقادیر نسبت‌های یونی محاسبه شده در ایستگاههای مختلف

$\frac{HCO_3^-}{\text{Sum anions}}$	$\frac{Mg^{2+}}{Ca^{2+} + Mg^{2+}}$	$\frac{Na^+}{Na^+ + Cl^-}$	$\frac{Na^+ + K^+ - Cl^-}{Na^+ + K^+ - Cl^- + Ca^{2+}}$	ایستگاه
0.12	0.59	0.56	0.51	G1
0.12	0.67	0.55	0.50	G2
0.69	0.42	0.51	0.05	Gh
0.37	0.53	0.53	0.24	G3
0.24	0.55	0.57	0.49	G4
0.13	0.65	0.54	0.42	G5
0.13	0.61	0.52	0.30	G6
0.12	0.56	0.52	0.27	G7
0.13	0.66	0.54	0.43	G8
0.13	0.62	0.53	0.33	G9
0.13	0.61	0.53	0.34	G10
0.13	0.63	0.53	0.40	G11
0.18	0.59	0.46	0.69	G12
0.15	0.65	0.54	0.46	G13
0.16	0.63	0.53	0.34	G14
0.16	0.59	0.52	0.32	G15
0.18	0.60	0.54	0.39	G16
0.27	0.56	0.53	0.32	G17
0.48	0.42	0.49	cl> Na + k	Ch1
0.33	0.47	0.48	cl> Na + k	Kh
0.44	0.45	0.39	0.12	Ch2
0.39	0.49	0.49	cl> Na + k	Ch3
0.42	0.46	0.51	0.12	Ch4
0.39	0.48	0.50	0.07	Ch5
0.37	0.49	0.50	0.07	Ch6

۴-۴-۱- انحلال هالیت

افزایش هماهنگ غلظت سدیم و کلر در نمونه‌های آب نشان دهنده انحلال نمک‌های کلر یا تغلیظ این یون‌ها طی فرآیند تبخیر در آب می‌باشد. انحلال هالیت مقادیر یکسانی از یون‌های کلر و سدیم را وارد آب می‌کند، بنابراین تبعیت این دو یون از خط تعادل ۱:۱ نشان‌دهنده انحلال هالیت در آب می‌باشد (شکل ۴-۲۵). بالا بودن غلظت سدیم نسبت به کلر در نمونه‌های آب رودخانه گرگانرود وجود منابعی

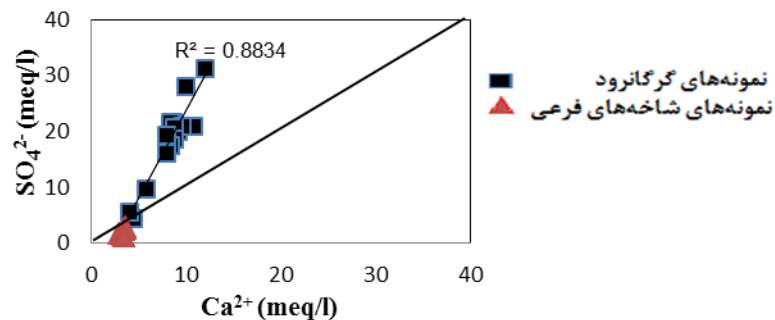
دیگر علاوه بر انحلال هالیت را پیشنهاد می‌کند (برای مثال انحلال سیلیکاتها یا فرآیند تبادل یونی)، این در حالی است که اغلب نمونه‌های مربوط به شاخه‌های فرعی (چهل‌چای، قلی‌تپه و خرمالو) در روی خط تعادل یا نسبت کلر بیشتری دارند.



شکل ۴-۲۵- نمودار تغییرات غلظت کلر در مقابل غلظت سدیم

۴-۲-۴- انحلال کانی‌های سولفاتی

انحلال کانی‌های سولفاتی احتمالاً به عنوان یکی از عوامل مؤثر بر افت کیفیت آب در رودخانه گرگانرود می‌باشد، بنابراین بررسی آن از اهمیت زیادی برخوردار است. نسبت یونی بی‌کربنات به مجموع آنیونها ($\text{HCO}_3^-/\text{Sum Anions}$) در تمامی نمونه‌های مورد مطالعه بیشتر از ۰/۸ است که نشان‌دهنده رخداد انحلال ژپیس در نمونه‌های آب مورد مطالعه می‌باشد (Hounslow, 1995). همچنین وجود همبستگی بین غلظت سولفات و کلسیم (شکل ۴-۲۶) نیز نشان‌دهنده انحلال این کانی به عنوان یکی از عوامل مؤثر بر شیمی نمونه آبهای مورد مطالعه می‌باشد. هانسلو (Hounslow, 1995) غلظت کمتر کلسیم نسبت به سولفات در منابع آب را به فرآیند رسوب یا تبادل یونی کلسیم نسبت داده است. بنابراین در نمونه‌های رودخانه گرگانرود احتمالاً فرآیند رسوب کلسیت یا تبادل یونی رخ داده است. ولی در نمونه‌های مربوط به شاخه‌های فرعی غلظت بالاتر کلسیم نسبت به سولفات به دلیل انحلال کانیهای کربناتی بویژه کلسیت می‌باشد.

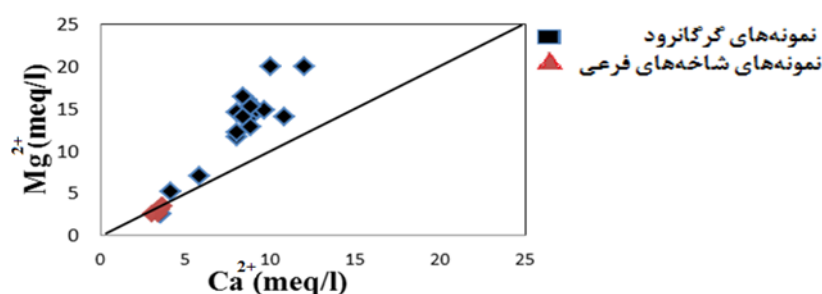


شکل ۴-۲۶- رابطه غلظت یونهای کلسیم و سولفات در نمونه‌های رودخانه گرگانرود و شاخه‌های فرعی

۴-۳-۴- انحلال کانیهای کربناتی

گسترش سازندهای کربناتی در نواحی مرتفع حوضه گرگانرود و فرسایش آنها نقش مهمی در تشکیل آب‌رفت‌های منطقه گنبد دارد. بنابراین می‌توان انتظار داشت واکنشهای انحلال کربناتها از فرآیندهای مهم تأثیر گذار بر کیفیت آب نمونه‌های مورد مطالعه باشد. بالا بودن نسبت یونهای قلیایی خاکی به یونهای قلیایی و بالا بودن TDS، نشانگر تأثیر کانی‌های کربناتی بر کیفیت نمونه‌های آب مورد مطالعه است. غلظت پایین یونهای کلسیم و منیزیم و نیز پایین بودن شاخص اشباع کانیهای کربناتی در شاخه‌های فرعی (نسبت به شاخه اصلی گرگانرود) نشان‌دهنده غالب بودن فرآیند انحلال نسبت به فرآیند رسوبگذاری این کانیها است. یکی از راه‌های بررسی نقش سازندهای آهکی و دولومیتی بر کیفیت آب استفاده از نسبت Ca/Mg می‌باشد. اگر نسبت Ca/Mg برابر یک باشد انحلال دولومیت رخ داده است (Kumar et al, 2008). در حالی که اگر این نسبت بین ۱-۲ باشد نشانگر احتمال رخداد انحلال کلسیت در منابع آب می‌باشد. با توجه به شکل (۴-۲۷) نسبت Ca/Mg نمونه‌های آب رودخانه گرگانرود بین ۰/۵ تا ۰/۸۸ قرار می‌گیرد که نشانگر نقش انحلال دولومیت در تامین یونهای کلسیم و منیزیم می‌باشد. این نسبت در نمونه‌های آب شاخه‌های فرعی بیشتر از شاخه اصلی است (میانگین ۱/۱۷) که احتمالاً به دلیل افزایش انحلال کلسیت در این نمونه‌ها می‌باشد. نتایج حاصل از محاسبه نسبت یونی $\frac{Mg^{2+}}{Ca^{2+} + Mg^{2+}}$ نیز مطالب فوق را تایید می‌کند. بالاتر بودن این نسبت نشانگر

رخداد هوازگی دولومیت است. در صورتی که این نسبت برابر ۰/۵، کمتر از ۰/۵ و بیشتر از ۰/۵ باشد به ترتیب نشانگر رخداد هوازگی دولومیت، هوازگی آهک دولومیتی، و انحلال دولومیت یا ته‌نشست کلسیت می‌باشد. در نمونه‌های آب رودخانه گرگانرود، این نسبت بیشتر از ۰/۵ و در شاخه‌های فرعی، کمتر از ۰/۵ است. بنابراین، در شاخه گرگانرود، احتمالاً انحلال دولومیت-ته‌نشینی کلسیت، و در شاخه‌های فرعی احتمالاً هوازگی آهک دولومیتی رخ داده است.



شکل ۴-۲۷- نمودار تغییرات بین کلسیم و منیزیم

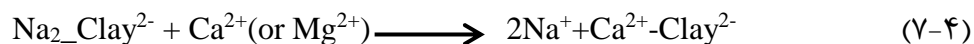
۴-۴-۴- انحلال سیلیکاتها

هوازگی سیلیکات‌ها یکی از فرآیندهای ژئوشیمیایی اصلی کنترل کننده غلظت یون‌های اصلی در آب می‌باشد. نتایج حاصل از محاسبه نسبت $\frac{Na^+ + k^+ - Cl^-}{Na^+ + k^+ - Cl^- + Ca^{2+}}$ نشان دهنده نقش احتمالی انحلال سیلیکاتها در ترکیب شیمیایی آب می‌باشد. در صورتی که این نسبت بین ۰/۸ - ۰/۲ باشد، احتمال رخداد هوازگی پلاژیوکلاز وجود دارد. مقادیر این نسبت برای نمونه‌های آب رودخانه گرگانرود بین ۰/۲۷ تا ۰/۶۹ و برای نمونه‌های آب شاخه‌های فرعی قلی‌تپه، چهل‌چای، و خرمالو، از ۰/۲ کمتر است. بنابراین در نمونه‌های آب رودخانه گرگانرود، احتمال رخداد انحلال کانی پلاژیوکلاز (آلبیت) وجود دارد. همچنین محاسبه نسبت $\frac{Na^+}{Na^+ + Cl^-}$ برای نمونه‌های مورد مطالعه نشانگر احتمال رخداد انحلال آلبیت در نمونه‌های مورد مطالعه است. در صورتی که این نسبت بالاتر از ۰/۵ باشد احتمالاً منبع دیگری به جز انحلال هالیت (مثلاً انحلال آلبیت و یا تبادل یونی) برای سدیم وجود دارد. این نسبت

در نمونه‌های رودخانه گرگانود بالاتر از ۰/۵ می‌باشد که مؤید احتمال رخداد انحلال آلبیت یا فرآیند تبادل یونی است.

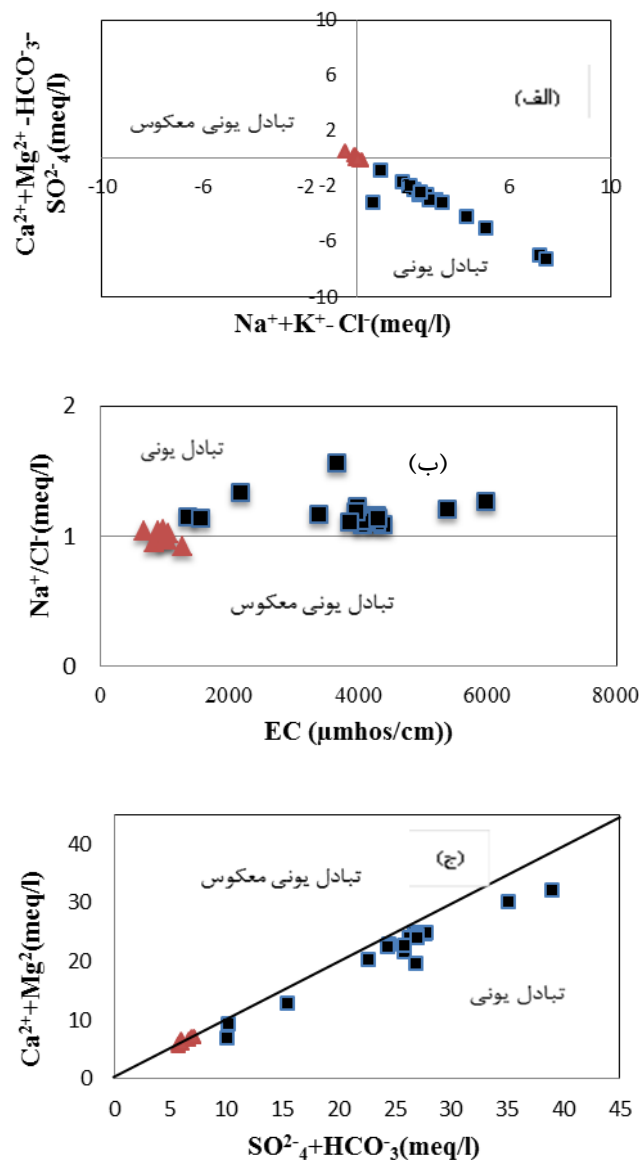
۴-۴-۵- تبادل یونی (Ion exchange)

تبادل یونی یکی از فرآیندهای مهم کنترل کننده غلظت یونها در آب می‌باشد (Kumar et al. 2009). در طی این فرآیند یونهای محلول در آب (Ca^{2+} و Mg^{2+}) جانشین یونهای جذب شده روی سطح کانیهای رسی موجود در رسوب (Na^+) می‌شوند. واکنش تبادل یونی بصورت زیر می‌باشد:



همانطور که قبلاً اشاره شد مقادیر نسبت یونی $\frac{Na^+}{Na^+ + Cl^-}$ در اغلب نمونه‌ها بالاتر از ۰/۵ بوده که نشان دهنده رخداد فرآیند تبادل یونی می‌باشد. احتمالاً تبادل یونی با کانیهای رسی به عنوان منشأ مهمی برای تأمین یون سدیم موجود عمل کرده است. جهت بررسی وضعیت تبادل یونی می‌توان از نمودارهای ترکیبی ($Ca^{2+} + Mg^{2+} - HCO_3^- - SO_4^{2-}$) در مقابل ($Na^+ + K^+ - Cl^-$) (شکل ۴-۲۸ الف)، نمودار ($Ca^{2+} + Mg^{2+}$) در مقابل ($HCO_3^- + SO_4^{2-}$) (شکل ۴-۲۸ ب) و نمودار (Na/Cl) در مقابل EC (شکل ۴-۲۸ ج) استفاده نمود. در صورت رخداد تبادل کاتیونی، موقعیت نمونه‌ها در نمودارهای ترکیبی ($Ca^{2+} + Mg^{2+} - HCO_3^- - SO_4^{2-}$) در مقابل ($Na^+ + K^+ - Cl^-$) (شکل ۴-۲۸، الف) روندی خطی با شیب (۱-) را نشان می‌دهد (Gaofeng et al. 2010). با تصویر کردن نسبت‌های مورد نظر در نمودار مشخص می‌شود که شیب خط (۰.۹۸-) می‌باشد. بنابراین در نمونه‌های مورد مطالعه تبادل یونی بین یون‌های سدیم، پتاسیم، کلسیم و منیزیم رخ داده است.

با توجه به نمودار (Na/Cl) در مقابل EC (شکل ۴-۲۸ ب)، نمونه‌هایی که روی خط $y=1$ قرار دارند تحت تأثیر فرآیند تبادل یونی قرار گرفته‌اند، و نمونه‌هایی که در زیر این خط قرار دارند فرآیند تبادل یونی معکوس را نشان می‌دهند. با توجه به این نمودار، به جز برخی نمونه‌های شاخه فرعی چهل‌چای



شکل ۴-۲۸ (الف، ب و ج) - نمودارهای نشان‌دهنده فرآیند تبادل یونی (■ و ▲ به ترتیب نشان‌دهنده نمونه‌های رودخانه گرگانود و شاخه‌های فرعی می‌باشند)

سایر نمونه‌ها بالای خط قرار می‌گیرند. در نمودار $(Ca^{2+}+Mg^{2+})$ در مقابل $(HCO_3^-+SO_4^{2-})$ ، خط تعادل (۱:۱) نشان‌دهنده فرآیندهای انحلال کلسیت، دولومیت و ژپس در محیط آبی می‌باشد. تبادل یونی باعث افزایش غلظت‌های $(SO_4^{2-} + HCO_3^-)$ می‌شود و مکان نمونه‌ها را به سمت راست تغییر می‌دهد (Kumar et al. 2009). بنابراین در ایستگاههایی که موقعیت آنها در زیر خط تعادل قرار دارد فرآیند تبادل یونی رخ داده است.

۴-۵- نمودار پایپر

یکی از نمودارهایی که جهت نشان دادن و تفسیر نتایج تجزیه شیمیایی به کار می‌رود، نمودار پایپر (Piper- Diagram) است، کاربردهای اصلی این نمودار عبارتند از: تشخیص تیپ و رخساره آب (آنیون‌ها و کاتیون‌های غالب)، تشخیص فرآیندهای ته‌نشینی- انحلال، و بررسی آمیختگی بین آب‌ها. این نمودار به ۹ قسمت تقسیم شده و تیپ آب بر اساس غلظت آنیون‌ها، و رخساره آب بر اساس اولویت غلظت یکی از کاتیونها تعیین می‌گردد. بطور کلی آب‌ها از نظر ترکیب شیمیایی به سه تیپ اصلی بی‌کربناتی، سولفاتی و کلروره تقسیم می‌شوند که هر کدام دارای سه رخساره کلسیک، منیزیک، سدیک (سدیم+ پتاسیم) می‌باشند. شکل (۴-۲۹)، نمودار پایپر مربوط به نمونه‌های مورد مطالعه را نشان می‌دهد. بر اساس نتایج تجزیه شیمیایی نمونه‌های آب و تصویر داده‌ها بر روی نمودار پایپر انواع تیپ آبهای رودخانه گرگانرود و چهل‌چای تعیین شد. بر اساس این نمودار نمونه‌ها به ۵ گروه تقسیم می‌شوند:

گروه ۱: تیپ سولفات سدیک ($\text{Na}^+ - \text{SO}_4^{2-}$) (۴۴ درصد نمونه‌های آب)

گروه ۲: تیپ کلروره سدیک ($\text{Na}^+ - \text{Cl}^-$) (۳۲ درصد نمونه‌های آب)

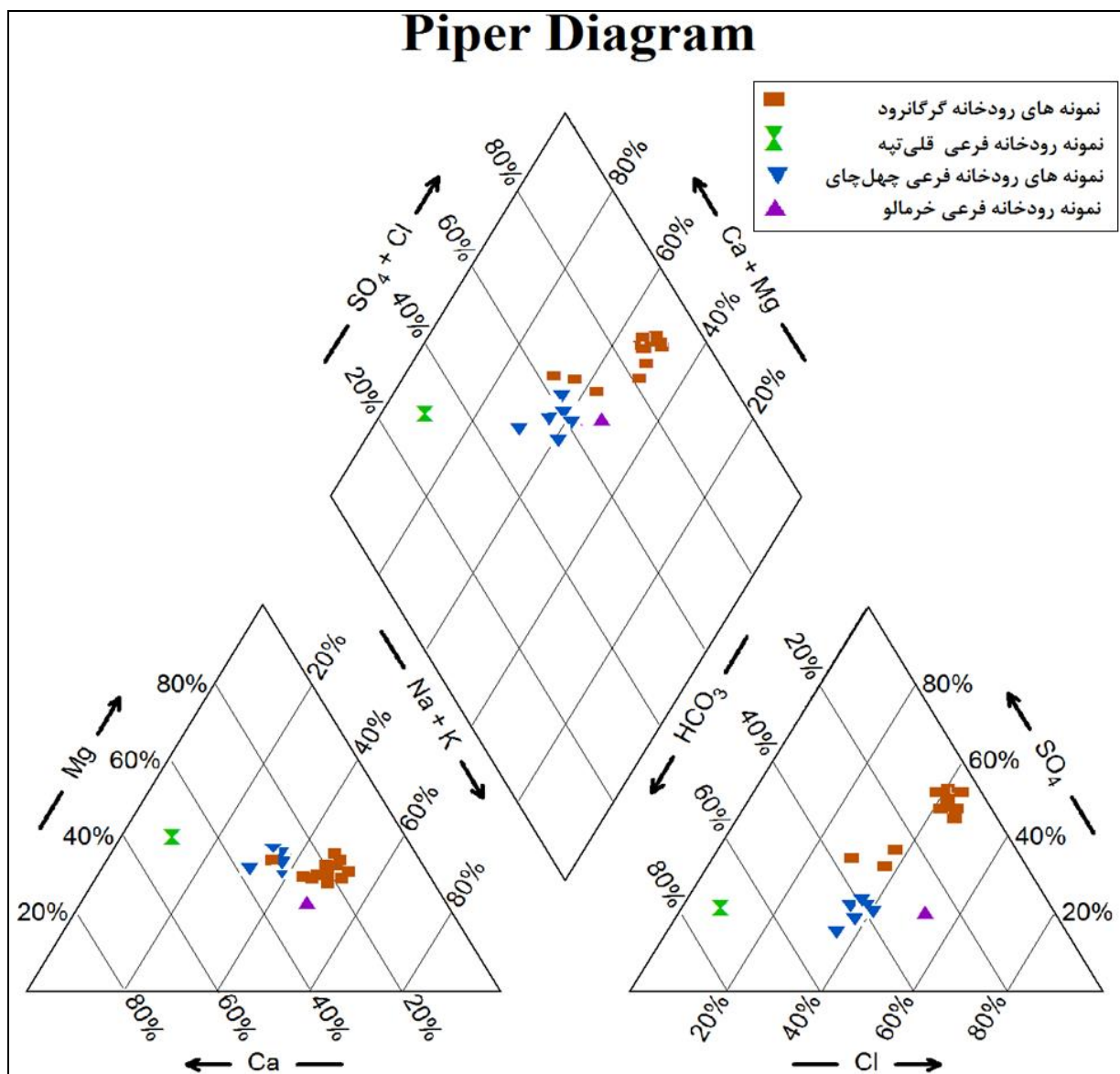
گروه ۳: تیپ بی‌کربنات منیزیک ($\text{Mg}^{2+} - \text{HCO}_3^-$) (۴ درصد نمونه‌های آب)

گروه ۴: تیپ بی‌کربنات کلسیک ($\text{Ca}^{2+} - \text{HCO}_3^-$) (۸ درصد نمونه‌های آب)

گروه ۴: تیپ بی‌کربنات سدیک ($\text{Na}^+ - \text{HCO}_3^-$) (۱۲ درصد نمونه‌های آب)

در نمونه‌های بالادست رودخانه گرگانرود، تیپ آب سولفات سدیک است که به دلیل تأثیر سد گلستان و سرعت کم جریان در این بخش از رودخانه می‌باشد. با پیوستن شاخه فرعی قلی‌تپه، با تیپ بی‌کربناتی، ترکیب آب رودخانه گرگانرود به بی‌کربنات منیزیک تغییر می‌کند. در ادامه مسیر رودخانه، تیپ آب آن مجدداً به سولفات سدیک تغییر می‌یابد. این تغییر ناشی از سرعت پایین جریان، مئاندری بودن مسیر رودخانه، و افزایش مدت برهم کنش آب با رسوب بستر است. با تخلیه اولین ورودی

فاضلاب شهر گنبدکاووس، تیپ آب رودخانه گرگانرود به کلروره سدیک تغییر می‌یابد. در محدوده شهر تیپ آب تحت تأثیر ورود فاضلاب‌ها بوده و با تغییر ترکیب فاضلاب، تیپ آب رودخانه نیز تغییر می‌کند. با خروج از شهر، تیپ آب دوباره به تیپ اولیه (سولفات سدیک) باز می‌گردد.



شکل ۴-۲۹- نمودار پایپر (piper) نمونه‌های آب رودخانه گرگانرود و چهل چای

در رودخانه چهل چای تیپ آب بی‌کربناته کلسیک بوده، در طول مسیر با افزایش غلظت کلر در آب به کلرید سدیک تغییر می‌یابد (جدول ۴-۶).

جدول ۴-۶- تغییرات تیپ و رخساره آب در نمونه‌های آب رودخانه گرگانرود و چهل‌چای

ایستگاه	غلظت آنیونها	غلظت کاتیونها	تیپ آب	رخساره آب
G1	$SO_4^{2-} > Cl^- > HCO_3^-$	$Na^+ + K^+ > Ca^{2+} > Mg^{2+}$	سولفات	سدیک
G2	$SO_4^{2-} > Cl^- > HCO_3^-$	$Na^+ + K^+ > Mg^{2+} > Ca^{2+}$	سولفات	سدیک
Gh	$HCO_3^- > SO_4^{2-} > Cl^-$	$Ca^{2+} > Mg^{2+} > Na^+ + K^+$	بی کربناته	کلسیک
G3	$HCO_3^- > SO_4^{2-} > Cl^-$	$Na^+ + K^+ > Ca^{2+} > Mg^{2+}$	بی کربناته	سدیک
G4	$SO_4^{2-} > HCO_3^- > Cl^-$	$Na^+ + K^+ > Ca^{2+} > Mg^{2+}$	سولفات	سدیک
G5	$SO_4^{2-} > Cl^- > HCO_3^-$	$Na^+ + K^+ > Mg^{2+} > Ca^{2+}$	سولفات	سدیک
G6	$Cl^- > SO_4^{2-} > HCO_3^-$	$Na^+ + K^+ > Ca^{2+} > Mg$	کلرید	سدیک
G7	$Cl^- > SO_4^{2-} > HCO_3^-$	$Na^+ + K^+ > Ca^{2+} > Mg^{2+}$	کلرید	سدیک
G8	$SO_4^{2-} > Cl^- > HCO_3^-$	$Na^+ + K^+ > Mg^{2+} > Ca^{2+}$	سولفات	سدیک
G9	$SO_4^{2-} > Cl^- > HCO_3^-$	$Na^+ + K^+ > Ca^{2+} > Mg^{2+}$	کلرید	سدیک
G10	$SO_4^{2-} > Cl^- > HCO_3^-$	$Na^+ + K^+ > Ca^{2+} > Mg^{2+}$	سولفات	سدیک
G11	$SO_4^{2-} > Cl^- > HCO_3^-$	$Na^+ + K^+ > Mg^{2+} > Ca^{2+}$	سولفات	سدیک
G12	$SO_4^{2-} > Cl^- > HCO_3^-$	$Na^+ + K^+ > Ca^{2+} > Mg^{2+}$	سولفات	سدیک
G13	$SO_4^{2-} > Cl^- > HCO_3^-$	$Na^+ + K^+ > Mg^{2+} > Ca^{2+}$	سولفات	سدیک
G14	$Cl^- > SO_4^{2-} > HCO_3^-$	$Na^+ + K^+ > Mg^{2+} > Ca^{2+}$	کلرید	سدیک
G15	$SO_4^{2-} > Cl^- > HCO_3^-$	$Na^+ + K^+ > Ca^{2+} > Mg^{2+}$	سولفات	سدیک
G16	$SO_4^{2-} > Cl^- > HCO_3^-$	$Na^+ + K^+ > Ca^{2+} > Mg^{2+}$	سولفات	سدیک
G17	$Cl^- > SO_4^{2-} > HCO_3^-$	$Na^+ + K^+ > Mg^{2+} > Ca^{2+}$	کلرید	سدیک
Ch ₁	$HCO_3^- > Cl^- > SO_4^{2-}$	$Na^+ + K^+ > Ca^{2+} > Mg^{2+}$	بی کربناته	سدیک
Kh	$Cl^- > HCO_3^- > SO_4^{2-}$	$Na^+ + K^+ > Ca^{2+} > Mg^{2+}$	کلرید	سدیک
Ch ₂	$HCO_3^- > Cl^- > SO_4^{2-}$	$Na^+ + K^+ > Ca^{2+} > Mg^{2+}$	بی کربناته	سدیک
Ch ₃	$HCO_3^- > Cl^- > SO_4^{2-}$	$Na^+ + K^+ > Ca^{2+} > Mg^{2+}$	بی کربناته	سدیک
Ch ₄	$HCO_3^- > Cl^- > SO_4^{2-}$	$Na^+ + K^+ > Ca^{2+} > Mg^{2+}$	بی کربناته	سدیک
Ch ₅	$Cl^- > HCO_3^- > SO_4^{2-}$	$Na^+ + K^+ > Ca^{2+} > Mg^{2+}$	کلرید	سدیک
Ch ₆	$Cl^- > HCO_3^- > SO_4^{2-}$	$Na^+ + K^+ > Ca^{2+} > Mg^{2+}$	کلرید	سدیک

۴-۶- نمودار استیف

یکی از روش‌های گرافیکی برای نمایش شیمی آب استفاده از نمودار استیف می‌باشد. در این نمودار غلظت آنیون‌ها و کاتیون‌های اصلی بر حسب میلی‌اکی والان بر لیتر برای یک نمونه منفرد رسم می‌شود، به طوری که کاتیون‌ها در سمت چپ خط مرکزی و آنیون‌ها در سمت راست این خط ترسیم می‌گردد. از نمودار استیف برای مقایسه آب‌های با ترکیب شیمیایی مختلف استفاده می‌شود. شکل این

نمودار نشان‌دهنده شباهت نسبی یون‌های مختلف و بزرگی آن، نشان‌دهنده غلظت کل یونهای حل شده است (Eby, 2004). نمودارهای استیف نمونه‌های مورد مطالعه در شکل (۴-۳۰) نشان داده شده است. مشاهده می‌شود که غلظت یون‌های اصلی در نمونه‌های بالادست رودخانه، بالا بوده و با ورود آب شاخه قلی‌تپه کاهش می‌یابد. سپس غلظت یون‌ها تحت تأثیر فرآیندهای انحلال کانی‌های سولفاتی و تبادل یونی افزایش می‌یابد. در محدوده شهر تخلیه فاضلاب به‌طور اندک باعث تغییر در غلظت یون‌ها شده است. اتصال رودخانه چهل‌چای باعث کاهش غلظت یون‌ها در نمونه آب ایستگاه آخر (G17) شده است. در رودخانه چهل‌چای غلظت یون‌ها نسبت به رودخانه گرگانرود کمتر می‌باشد، ولی همانطور که مشاهده می‌شود تخلیه فاضلاب باعث افزایش غلظت یون‌ها در نمونه Ch3 شده است.

۴-۷- رده‌بندی کیفی آب

۴-۷-۱- رده‌بندی کیفی نمونه‌های آب برای مصارف شرب (نمودار شولر)

از نمودار شولر (Schoeller diagram) برای رده‌بندی کیفی آب شرب استفاده می‌شود. در این نمودار کیفیت آب به لحاظ شرب با توجه به غلظت کاتیون‌های Ca^{2+} ، Mg^{2+} ، Na^{+} و آنیون‌های Cl^{-} ، SO_4^{2-} و HCO_3^{-} (بر حسب میلی‌گرم بر لیتر) و پارامتر TDS (بر حسب میلی‌گرم بر لیتر) به شش رده خوب، قابل قبول، متوسط، نامناسب، کاملاً نامطبوع و غیر قابل شرب تقسیم‌بندی می‌شود. مقیاس لگاریتمی نمودار شولر این امکان را فراهم می‌آورد که تیپ‌های متفاوتی از نمونه‌های آب را با دامنه وسیعی از داده‌ها بر روی آن نمایش داد. شکل (۴-۳۱) موقعیت نمونه‌های آب مورد مطالعه را در نمودار شولر نشان می‌دهد. سرعت پایین جریان در بالادست رودخانه، باعث افزایش غلظت اغلب یون‌ها در نمونه‌های بالادست (G1 و G2) شده است، در نتیجه این دو نمونه از نظر پارامترهای مورد ارزیابی در وضعیت نامناسب تا کاملاً نامطلوب برای شرب قرار گرفته‌اند. اتصال شاخه فرعی قلی‌تپه باعث بهبود وضع کیفی آب رودخانه گرگانرود در ایستگاه G3 شده است. در ادامه مسیر و با دور شدن از محل

ورود شاخه فرعی قلی تپه، با افزایش غلظت یونها از کیفیت آب برای مصارف شرب کاسته شده و با ورود رودخانه گرگانرود به محدوده شهر، این شرایط همچنان ادامه می‌یابد. در ایستگاه آخر با ورود شاخه چهل‌چای در پایین‌دست شهر گنبدکاووس، کیفیت آب از نظر شرب در وضعیت مناسب قرار می‌گیرد. در شاخه چهل‌چای تمامی نمونه‌ها از نظر کل جامدات محلول (TDS) و سختی کل (TH) در رده قابل قبول و برای پارامترهای کلر و سولفات در رده خوب قرار دارند. اولین ایستگاه نمونه‌برداری از رودخانه چهل‌چای (نمونه Ch1) به دلیل نزدیکی به منابع تغذیه (چشمه‌ها) نسبت به سایر تمام ایستگاهها در وضعیت مطلوب‌تری از نظر شرب قرار دارد. در ادامه مسیر تخلیه فاضلاب بخش شرقی شهر گنبد باعث افت کیفیت آب در نمونه Ch3 شده است.

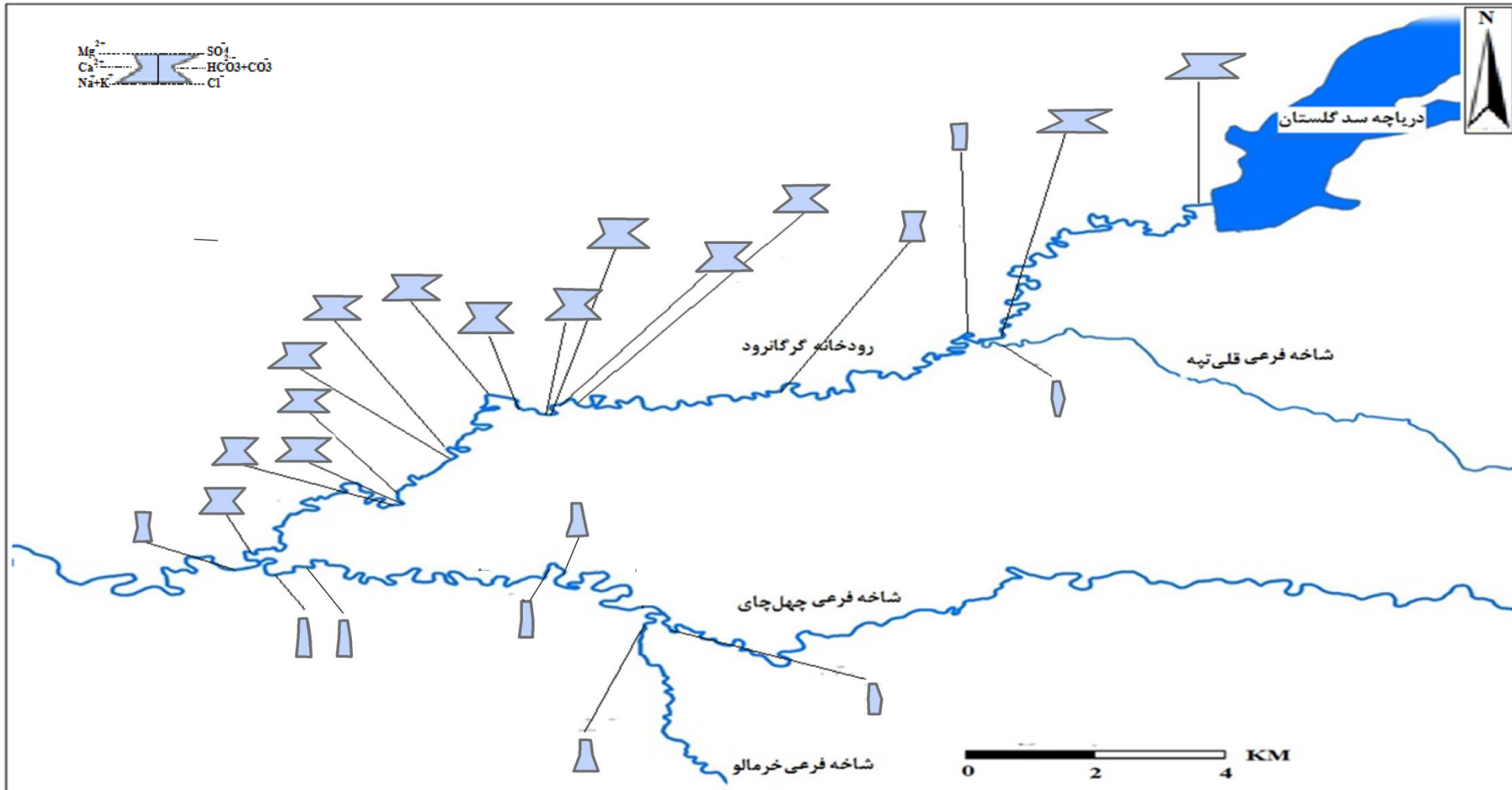
۴-۷-۲- رده‌بندی کیفی نمونه‌های آب برای مصارف کشاورزی

کیفیت آب برای مصارف کشاورزی به نوع و مقدار یونهای حل شده در آب بستگی دارد. در این مطالعه به منظور ارزیابی کیفیت آب برای مصارف کشاورزی از شاخص خطر منیزیم و نمودار ویلکاکس استفاده شد.

۴-۷-۲-۱- خطر منیزیم (Magnesium hazard)

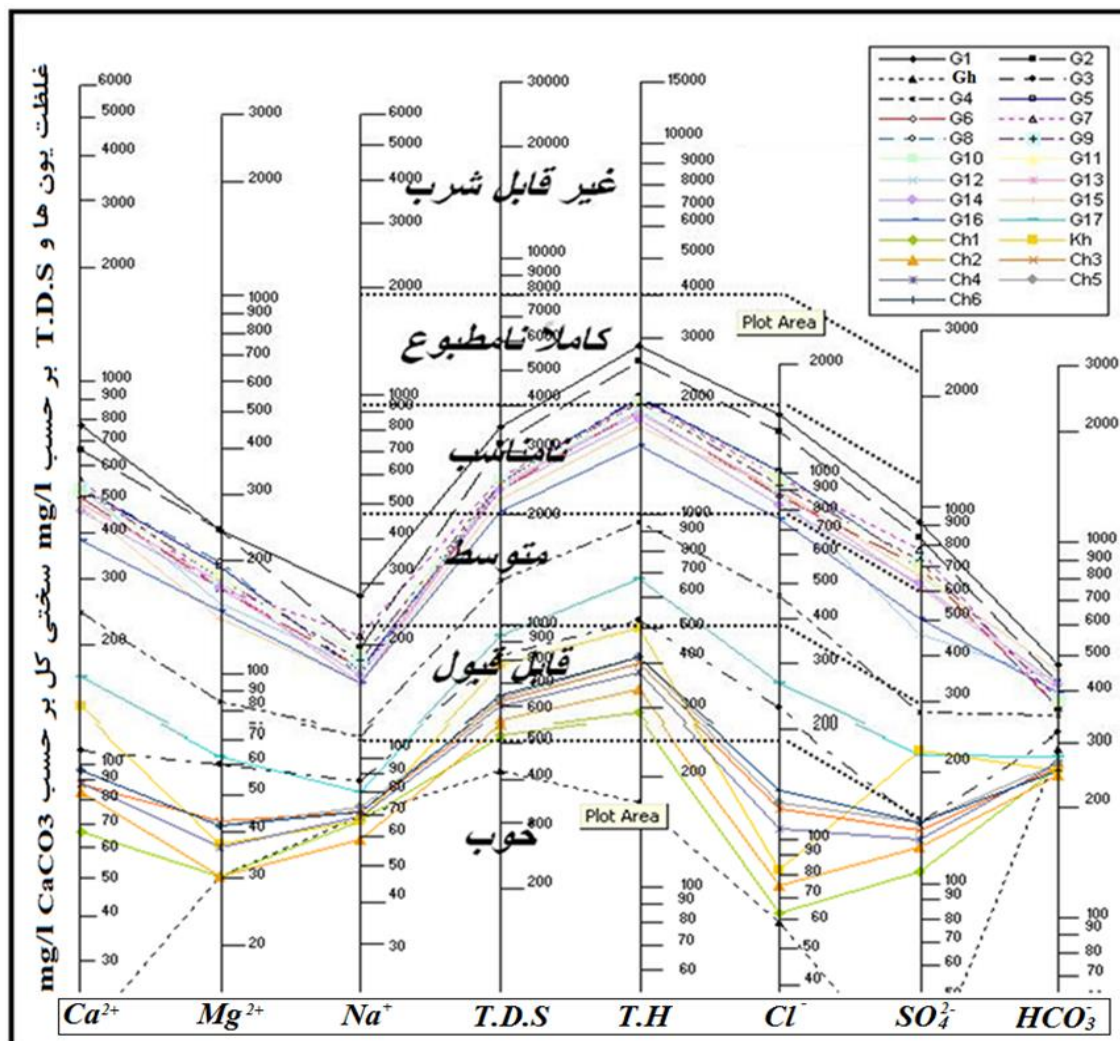
یکی از شاخص‌های مهم که برای ارزیابی کیفی آب برای مصارف آبیاری استفاده می‌شود شاخص خطر منیزیم است. این شاخص توسط پالیول (Paliwal, 1972) معرفی شده است. کلسیم و منیزیم از کاتیون‌های اصلی آب بوده و در بیشتر آب‌های طبیعی با یکدیگر در تعادل هستند. این دو کاتیون در سیستم خاک رفتار مشابهی از خود نشان نمی‌دهند، به ویژه زمانی که آب شور و دارای سدیم بالا باشد، مقدار بیش از حد منیزیم در آب باعث تخریب ساختار خاک می‌شود (Ravikumar and Somashekar, 2011). چنانچه در منابع آبی مقدار این شاخص (شاخص خطر منیزیم) به بیش از ۵۰

37°23'12.10"N
55°20'54.95"E



37°11'15.95"N
55° 4'16.07"E

شکل ۴-۳۰- نمودار استیف نمونه‌های آب رودخانه گرگانرود و چهل چای



شکل ۴-۳۱- نمودار شولر برای نمونه‌های آب رودخانه گرگانرود و چهل چای

درصد برسد، احتمال پراکنش ذرات خاک و تخریب ساختار آن افزایش می‌یابد، زیرا در خاک‌های منیزیمی، سدیم با سهولت بیشتری جایگزین منیزیم شده و تأثیر سدیم بیشتر می‌شود، به عبارت دیگر با افزایش منیزیم در آب، خطر قلیایی شدن آب افزایش می‌یابد. خطر منیزیم از رابطه زیر محاسبه می‌شود:

$$\text{Magnesium ratio} = \frac{Mg^{2+} \times 100}{Ca^{2+} + Mg^{2+}} \quad (۸-۴)$$

شاخص خطر منیزیم برای تمام نمونه‌های آب رودخانه گرگانرود بالای ۵۰ درصد و برای شاخه‌های فرعی کمتر از ۵۰ درصد می‌باشد. در نتیجه آب رودخانه گرگانرود برای مصارف آبیاری نامناسب و آب شاخه‌های فرعی، برای این منظور مناسب هستند (جدول ۴-۷).

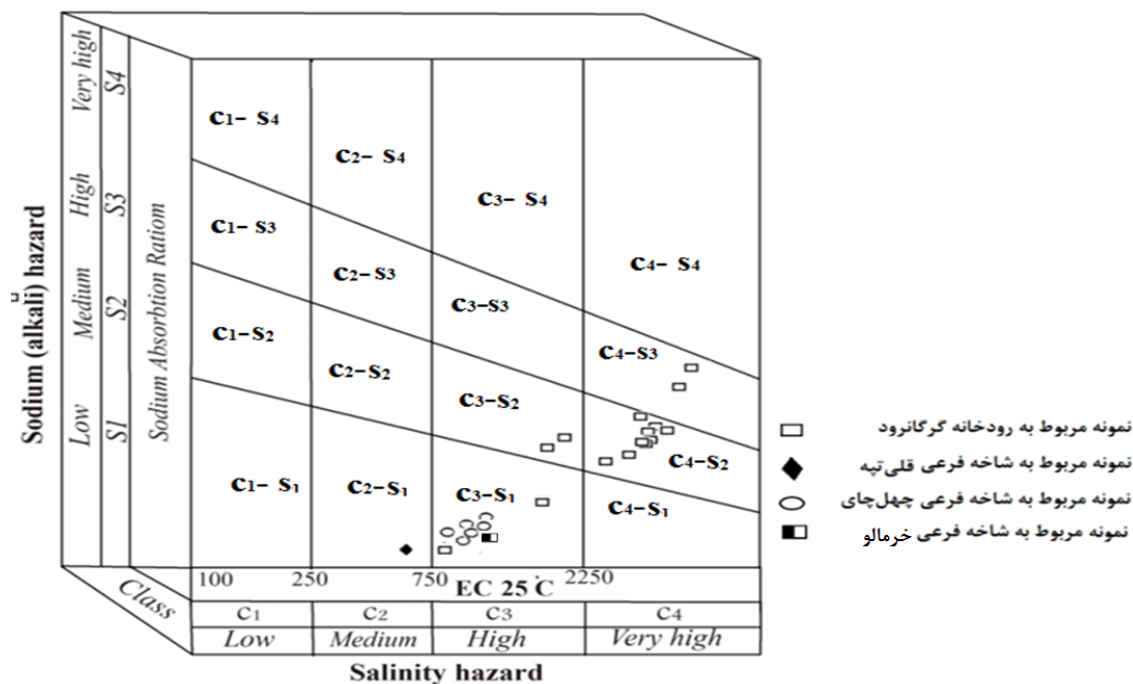
جدول ۴-۷- رده‌بندی کیفی نمونه‌های آب براساس شاخص خطر منیزیم

رده آب	کیفیت آب برای مصارف کشاورزی	نمونه‌های مورد مطالعه
MH<50	مناسب	نمونه‌های شاخه فرعی
MH>50	نامناسب	نمونه‌های رودخانه گرگانرود

۴-۷-۲-۲- نمودار ویلکاکس

نمودار شوری توسط آزمایشگاه شوری ایالات متحده آمریکا (US Salinity Laboratory, 1954) ارائه شده است. این نمودار بر مبنای دو پارامتر هدایت الکتریکی (برحسب میکرو زیمنس بر سانتیمتر) و نسبت جذب سدیم (SAR) بوده که در آن EC به عنوان خطر شوری و نسبت جذب سدیم به عنوان خطر قلیائیت در نظر گرفته می‌شود (Sundaray et al. 2009). در آبهای شور سدیم جایگزین کلسیم و منیزیم موجود بر روی ذرات رس خاک می‌شود (Zhu and Gaofeng, 2010). این امر باعث تخریب ساختار خاک، تولید خاک قلیایی و نهایتاً بسته شدن منافذ خاک می‌شود. از این رو انتقال آب و هوا در داخل خاک محدود می‌شود. این شرایط باعث کاهش بازدهی محصولات می‌شود. شکل (۴-۳۲) موقعیت نمونه‌های مورد مطالعه را در نمودار شوری نشان می‌دهد. بر اساس محل نمونه‌ها در نمودار شوری، کیفیت آب در ایستگاههای نمونه‌برداری به چهار رده تقسیم می‌شود که در جدول (۴-۸) ارائه شده است.

طبق نتایج بدست آمده، مشخص شد که در بیشتر ایستگاهها کیفیت آب برای مصارف کشاورزی نامناسب می باشد. اتصال شاخه های فرعی قلی تپه و چهل چای باعث بهبود نسبی کیفیت نمونه های آب رودخانه گرگانود (به ترتیب نمونه های G3، G4، G5 و نمونه G17) شده است. در محدوده شهر نیز تخلیه فاضلاب تأثیر منفی بر کیفیت آب رودخانه گرگانود نداشته است.



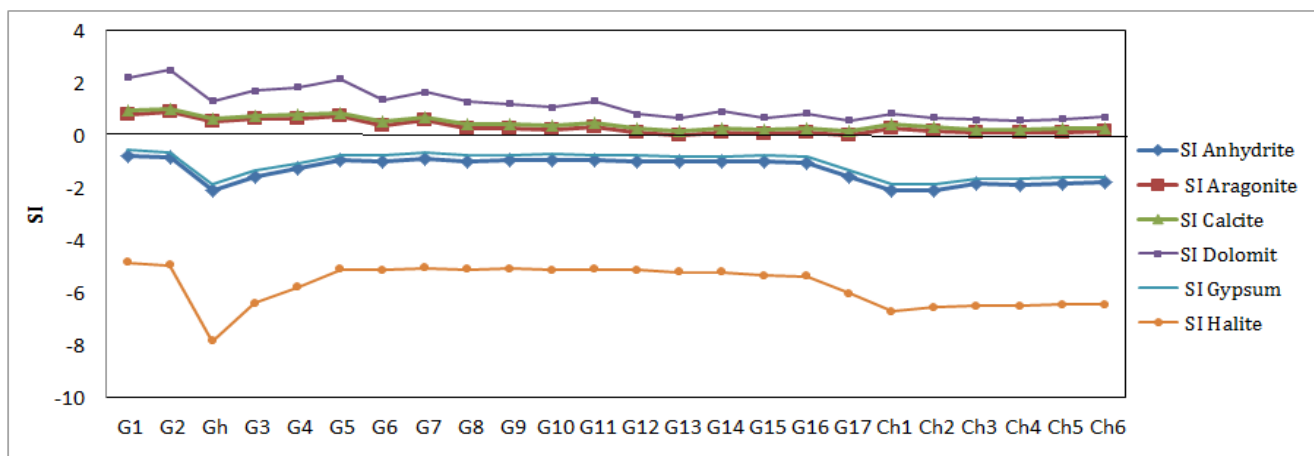
شکل ۴-۳۲- موقعیت نمونه های مورد مطالعه در نمودار شوری

جدول ۴-۸- درصد نمونه های آب مورد مطالعه در رده های کیفی نمودار شوری

درصد نمونه های مورد مطالعه در هر رده	نام نمونه	نوع آب برای کشاورزی	SAR/EC	رده آب
8.3%	G2, G1	خیلی شور - مضر برای کشاورزی	SAR very high EC very high	C4-S3
45.8%	G6, G7, G8, G9, G10, G11, G12, G13, G14, G15, G16	خیلی شور - مضر برای کشاورزی	SAR medium EC high	C4-S2
33.3%	Ch5, Ch4, Ch3, Ch2, G3 و Kh1, Ch1, G17	شور - با اعمال تهمدیات لازم مناسب	SAR low EC medium-high	C3-S1
8.3%	G4, G5	شور - با اعمال تهمدیات لازم مناسب	SAR medium EC medium-high	C3-S2
4.1%	Gh	کمی شور - برای کشاورزی تقریباً مناسب	SAR low EC moderate	C2-S1

۸-۴ - شاخص اشباع (Saturation Index)

شاخص اشباع تمایل کانی‌ها به انحلال یا رسوب در آب را نشان می‌دهد. شاخص اشباع را می‌توان به صورت $SI = \log(IAP/K_{sp})$ تعریف کرد که در آن IAP حاصل ضرب اکتیویته یونهای فاز کانیایی (محاسبه شده توسط نتایج آنالیز شیمیایی آب) و K_{sp} حاصل ضرب انحلال پذیری آن فاز کانیایی در دما و فشار مشابه با نمونه آب می‌باشد. اگر آب نسبت به یک کانی اشباع باشد SI آن برابر صفر است. مقادیر مثبت شاخص اشباع، فوق اشباع بودن و مقادیر منفی، تحت اشباع بودن کانی‌ها را در آب نشان می‌دهد. به منظور محاسبه شاخص اشباع در نمونه‌های آب مورد مطالعه از نرم افزار PhreeQc 2.17 استفاده شد. همانطور که در شکل (۴-۳۳) مشاهده می‌شود شاخص اشباع کانیهای کلسیت، دولومیت و آراگونیت تمامی نمونه‌های مورد مطالعه مثبت است. مثبت بودن شاخص اشباع کلسیت و دولومیت به علت حضور احتمالی این کانی‌های کربناتی در رسوبات بستر می‌باشد. شاخص اشباع کانیهای ژپس و انیدریت نمونه‌های رودخانه گرگانود و چهل چای منفی بوده که نشان دهنده تحت اشباع بودن و تمایل به انحلال این کانیها در آب است. بنابراین این دو کانی تمایل به حل شدن در آب دارند. شاخص اشباع هالیت در تمامی نمونه‌های مورد مطالعه منفی می‌باشد. ضریب اشباع پایین این کانی نشان‌دهنده تأثیر بالای این کانی در غلظت یونهای کلر و سدیم در آب می‌باشد.



شکل ۴-۳۳- تغییرات شاخص اشباع نسبت کانیهای کلسیت، دولومیت، ژپس، هالیت و آراگونیت در ایستگاههای مختلف

۹-۴- بررسی های آماری

۹-۴-۱- همبستگی آنیون ها و کاتیون های اصلی نمونه های آب

جهت بررسی دقیقتر فرآیندها و عوامل تأثیر گذار بر کیفیت آب رودخانه گرگانرود و چهل چای از ضریب همبستگی بین آنیون ها و کاتیون های اصلی استفاده شد (جدول ۴-۱۰). همبستگی بالای هدایت الکتریکی با کلر ($r=0.999$)، سولفات ($r=0.996$)، بی کربنات ($r=0.905$)، کلسیم ($r=0.977$)، منیزیم ($r=0.993$) و سدیم ($r=0.998$) نشان دهنده نقش این یون ها در انتقال جریان الکتریکی در آب است. همبستگی بالای کلر و سدیم ($r=0.98$) نشان دهنده انحلال هالیت در منابع آب می باشد. ضریب همبستگی بالای بین سولفات با کلسیم ($r=0.97$)، منیزیم ($r=0.993$) و سدیم ($r=0.998$) نقش انحلال کانی های سولفات در افزایش غلظت این یون ها را نشان می دهد. همبستگی بین یون های کلسیم با منیزیم ($r=0.956$) و بی کربنات ($r=0.898$) انحلال کانی های کربناتی را نشان می دهد.

۹-۴-۲- آنالیز خوشه ای

برای گروه بندی ایستگاههای نمونه برداری و تفکیک آنها از نظر ویژگیهای کیفی آب از آنالیز خوشه-ای (CA) استفاده شد. این روش آماری کاربرد زیادی در بررسی داده های چند متغیره دارد. در این حالت تعداد زیادی متغیر با توجه به میزان شباهت ها، به تعداد محدودی خوشه طبقه بندی می گردد. در این مطالعه از روش HCA (Q-mode hierarchical cluster analysis) برای خوشه بندی ایستگاههای نمونه برداری استفاده شد (شکل ۴-۳۴).

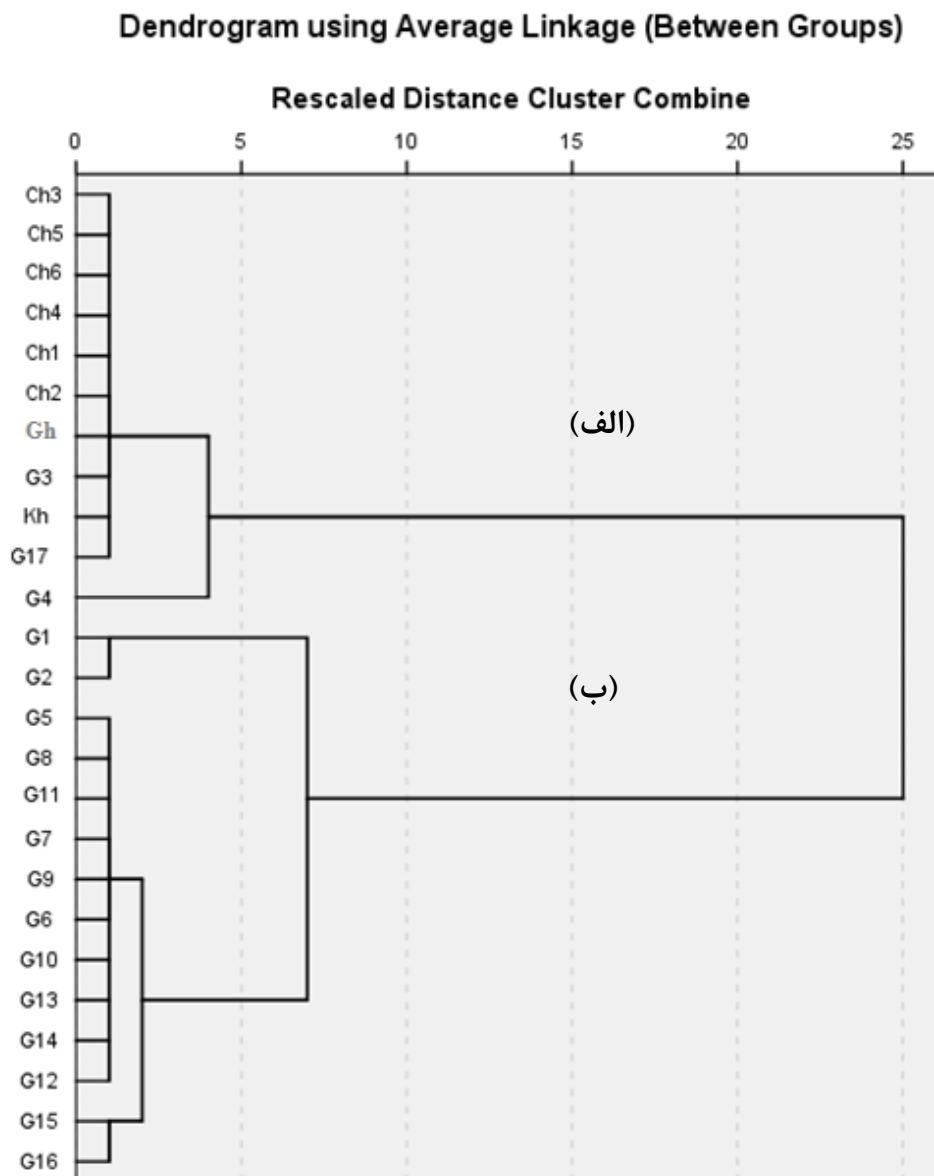
با توجه به نتایج آنالیز خوشه ای ایستگاههای نمونه برداری در دو گروه اصلی الف و ب رده بندی می شوند. زیرگروه الف شامل دو زیر مجموعه است: زیرمجموعه اول شامل نمونه های شاخه های فرعی چهل چای، قلی تپه، خرمالو، و نمونه های G3 و G17 (به ترتیب پس از اتصال شاخه قلی تپه و

جدول ۴-۹- ضرایب همبستگی بین پارامترهای کیفی و یونهای اصلی نمونه‌های آب

	K⁺	Na⁺	Mg²⁺	Ca²⁺	PO₄⁻	NO₃⁻	HCO₃⁻	SO₄²⁻	Cl⁻	TDS	pH	EC
K⁺	1											
Na⁺	0.764**	1										
Mg²⁺	0.757**	0.985**	1									
Ca²⁺	0.718**	0.977**	0.956**	1								
PO₄⁻	0.666**	0.581**	0.596**	0.589**	1							
NO₃⁻	0.043	-0.1	-0.077	-0.155	0.175	1						
HCO₃⁻	0.889**	0.902**	0.890**	0.898**	0.751**	-0.015	1					
SO₄²⁻	0.762**	0.994**	0.992**	0.974**	0.616**	-0.087	0.915**	1				
Cl⁻	0.727**	0.982**	0.976**	0.959**	0.540**	-0.086	0.858**	0.978**	1			
TDS	0.787**	0.998**	0.991**	0.976**	0.608**	-0.09	0.917**	0.996**	0.980**	1		
pH	-0.621**	-0.225	-0.19	-0.179	-0.164	-0.078	-0.328	-0.189	-0.223	-0.231	1	
EC	0.766**	0.998**	0.993**	0.977**	0.597**	-0.098	0.905**	0.996**	0.984**	0.999**	-0.21	1

**Correlation is significant at the 0.01 level (2-tailed)

*Correlation is significant at the 0.05 level (2-tailed).



شکل ۴-۳۴- نمودار شاخه درختی بین ایستگاههای مختلف آب

چهل چای) می شود. زیر مجموعه دوم شامل ایستگاه G4 می باشد که در حد فاصل بین محل اتصال شاخه قلی تپه و شهر گنبد واقع شده است.

زیر گروه ب نیز شامل دو زیر مجموعه است. در زیر مجموعه اول، نمونه های G1 و G2 قرار می گیرند. از ویژگیهای این دو ایستگاه غلظت بالای یونها می باشد. زیر مجموعه دوم، خود به دو گروه

تقسیم می‌شود. گروه اول شامل ایستگاههای محدوده شهر گنبد (به جز G15) و گروه دوم شامل ایستگاههای G15 و G16 است.

۴-۱۰- غلظت عناصر بالقوه سمی در نمونه‌های رودخانه گرگانرود

در این مطالعه به منظور بررسی تأثیر ورود فاضلابهای شهر گنبد کاووس بر غلظت عناصر بالقوه سمی در رودخانه گرگانرود، ۳ نمونه G8 (زیر پل آخوند آباد)، G13 (نمونه بعد از ورودی پساب مرکز شهر)، و G17 (بعد از اتصال شاخه چهل چای) برای تجزیه به آزمایشگاه فرستاده شد. جدول (۴-۱۲) غلظت عناصر بالقوه سمی آرسنیک (As)، کروم (Cr)، کادمیم (Cd)، سرب (Pb) و نیکل (Ni) را نشان می‌دهد.

جدول ۴-۱۰- غلظت عناصر بالقوه سمی در نمونه‌های رودخانه گرگانرود

Ni	Pb	Cd	Cr	As	ایستگاه
($\mu\text{g/l}$)	($\mu\text{g/l}$)	($\mu\text{g/l}$)	($\mu\text{g/l}$)	($\mu\text{g/l}$)	
0	30	70	70	20	G8
10	40	70	70	20	G13
10	20	70	70	20	G17
70	10	3	50	10	استاندارد (WHO 2011)

میانگین غلظت آرسنیک نمونه‌های آنالیز شده ۲۰ میکروگرم بر لیتر می‌باشد. این مقدار بیشتر از استاندارد سازمان بهداشت جهانی (۱۰ میکروگرم بر لیتر) است.

غلظت کروم در نمونه‌های مورد مطالعه یکسان و برابر با ۷۰ میکروگرم در لیتر می‌باشد، که نسبت به استاندارد سازمان بهداشت جهانی (۵۰ میکروگرم بر لیتر) بالاتر است.

غلظت کادمیم در نمونه‌های مورد مطالعه یکسان و برابر ۷۰ میکروگرم در لیتر است. سازمان بهداشت جهانی (WHO, 2011) مقدار مجاز کادمیم را ۳ میکروگرم در لیتر معرفی کرده است.

بنابراین نسبت به این پارامتر، آب رودخانه گرگانرود در شرایط بسیار نامناسبی قرار دارد.

غلظت سرب اندازه‌گیری شده در نمونه‌های مورد مطالعه به ترتیب ۳۰ تا ۴۰ و ۲۰ میکروگرم در لیتر می‌باشد. با توجه به استاندارد سازمان بهداشت جهانی (۱۰ میکروگرم در لیتر) آب رودخانه گرگانرود در وضعیت نامطلوبی قرار دارد. سازمان بهداشت جهانی غلظت مجاز نیکل در آب شرب را ۷۰ میکروگرم در لیتر تعریف کرده، بنابراین نمونه‌های مورد نظر نسبت به این عنصر در وضعیت مناسبی قرار دارند.

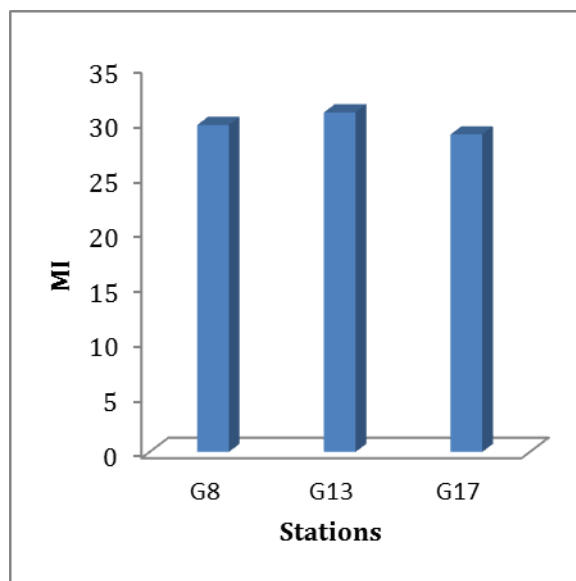
۴-۱۰-۱- شاخص فلزی (Metal Index)

در این مطالعه به منظور ارزیابی میزان آلودگی آب رودخانه گرگانرود از شاخص فلزی استفاده شد. این شاخص تأثیر فلزات سنگین بر کیفیت آب را نشان می‌دهد. این امر امکان را فراهم می‌سازد که کیفیت آب رودخانه نسبت به عناصر بالقوه سمی در ایستگاههای مختلف نمونه‌برداری مقایسه شود. شاخص فلزی، غلظت هر فلز را نسبت به بیشینه غلظت مجاز آن می‌سنجد. شاخص فلزی با استفاده از رابطه زیر محاسبه می‌شود:

$$MI = \sum_{i=1}^n \left(\frac{Ci}{C0} \right) \quad (۹-۶)$$

C_i غلظت عنصر پایش شده Am ، C_0 غلظت مجاز پارامتر طبق استاندارد سازمان بهداشت جهانی (WHO, 2011) و MI شاخص فلزی در نمونه آب مورد نظر است. به منظور محاسبه شاخص فلزی آب رودخانه گرگانرود غلظت عناصر بالقوه سمی از قبیل آرسنیک، کادمیم، کروم، مس، نیکل، سرب و روی در نظر گرفته شد (عناصری که غلظت مجاز آنها توسط سازمان بهداشت جهانی ارائه شده است).

مقدار شاخص فلزی آب سطحی برای سه نمونه رودخانه گرگانرود به طور جداگانه محاسبه و در شکل (۴-۳۵) نشان داده شده است. بر این اساس هر سه نمونه آلودگی بالایی را نسبت به عناصر بالقوه سمّی مورد اشاره نشان می‌دهند.



شکل ۴-۳۵- مقدار شاخص فلزی برای نمونه‌های مورد مطالعه

فصل پنجم

ارزیابی آلودگی رسوبات سطحی
رودخانه گرگانرود به عناصر بالقوه سمی

۵-۱- مقدمه

فعالیت‌های کشاورزی و تخلیه فاضلاب‌های شهری، از مهمترین منابع آلاینده محیط‌های رودخانه‌ای به عناصر بالقوه سمّی (PTEs) می‌باشند. در اغلب مطالعات ارزیابی آلودگی محیط‌های رودخانه‌ای به عناصر بالقوه سمّی، از رسوبات بستر رود استفاده می‌شود، زیرا غلظت عناصر بالقوه سمّی در آب، به دلیل تغییر عوامل محیطی همچون pH و شرایط رداکس (ناشی از تغییرات فصلی) بسیار متغیر است. بنابراین می‌توان گفت که رسوبات، شاخص بهتری برای ارزیابی آلودگی محیط‌های رودخانه‌ای به آلاینده‌های عنصری هستند.

هدف این فصل، ارزیابی آلودگی رسوبات رودخانه گرگانرود به برخی عناصر بالقوه سمّی (شامل آرسنیک، کادمیم، کروم، مس، نیکل، سرب، روی، منگنز، و آهن) است. به این منظور ابتدا به ویژگی‌های فیزیکوشیمیایی نمونه‌های رسوب انتخابی از شاخه اصلی گرگانرود و شاخه‌های فرعی پرداخته می‌شود. سپس غلظت عناصر در نمونه‌های رسوب با غلظت آنها در مواد مرجع جهانی همانند ترکیب پوسته میانگین (Bowen, 1979)، شیل میانگین (Turekian and Wedepohl, 1961) و رسوبات جهانی میانگین (Bowen, 1979) مقایسه می‌گردد. پس از آن تغییرات مکانی غلظت این عناصر در مسیر رودخانه مورد ارزیابی قرار می‌گیرد. تحرک و سمناکی عنصر آرسنیک با استفاده از نتایج روش تجزیه‌ای استخراج ترتیبی سه مرحله‌ای (BCR)، بررسی می‌شود. در انتها با استفاده از شاخص‌های زمین شیمیایی (شامل ضریب غنی شدگی، ضریب آلودگی هاکنسون، شاخص بار آلودگی) و محاسبه ضرایب همبستگی منشأ احتمالی عناصر به بحث گذاشته می‌شود. لازم به ذکر است که یکی از مهمترین معیارهای انتخاب نمونه‌های رسوب برای بررسی آلاینده‌های عنصری، نقاط اصلی تخلیه فاضلاب شهر گنبدکاووس به شاخه گرگانرود و شاخه چهل چای است. شکل (۵-۱ الف، ب و ج) ورود پساب در سه ایستگاه G8، G13 و Ch را نشان می‌دهد.



شکل ۵-۱- مناطق اصلی تخلیه فاضلاب در ایستگاههای G8 (الف)، Ch (ب) و G13 (ج)

۵-۲- بررسی خصوصیات فیزیکوشیمیایی نمونه‌های رسوب

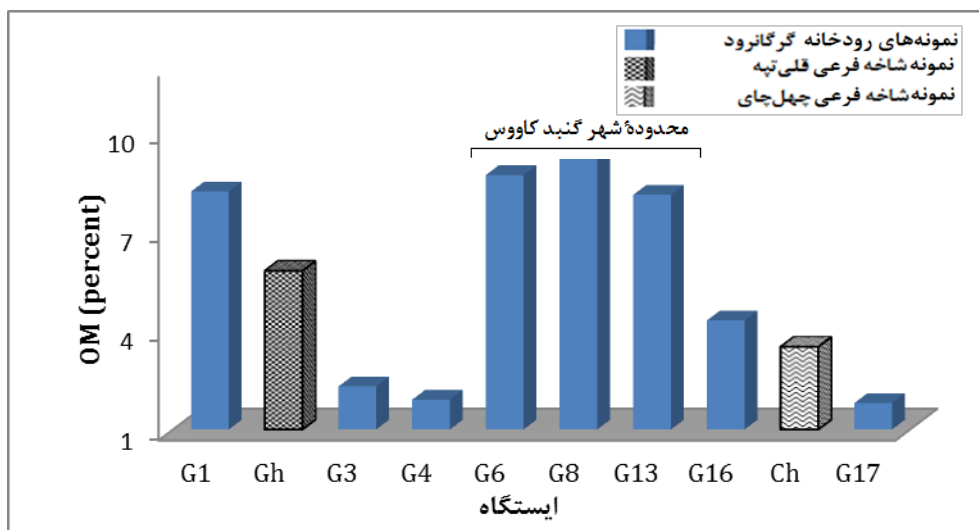
در سامانه‌های آبی علاوه بر نقش منابع طبیعی و انسانزاد در ورود آلاینده‌های عنصری، خصوصیات فیزیکوشیمیایی رسوبات نیز نقش قابل توجهی در تغییر غلظت عناصر ایفا می نمایند. جذب توسط بخش دانه‌ریز رسوبات و اکسید و هیدروکسیدهای آهن و منگنز، تشکیل کمپلکس عناصر با مواد آلی و معدنی و رسوب آنها صورت یک فاز جدید، از فرآیندهای مختلف تجمع عناصر بالقوه سمّی در سیستم‌های آبی می‌باشند (Ghrefat and Yusuf, 2006). سایر ویژگیهای فیزیکوشیمیایی رسوبات از قبیل pH، ظرفیت تبادل کاتیونی (CEC) و مقدار کربنات نیز تأثیر زیادی بر تجمع عناصر در سیستم‌های آبی دارند. اهمیت بعضی از پارامترها مانند درصد ماده آلی تا حدی است که

از آن به عنوان شاخص ساده‌ای برای ارزیابی درجه آلودگی رسوبات نام برده شده است (Lin and Chen, 1998).

مقادیر مهمترین خصوصیات فیزیکوشیمیایی نمونه‌های رسوب مورد مطالعه در جدول (۵-۱) ارائه شده است. pH نمونه‌های رسوب بین ۷/۵ تا ۸/۰ متغیر است که نشان‌دهنده خنثی تا قلیایی بودن آنها می‌باشد. این مقادیر، با pH خنثی تا قلیایی نمونه‌های آب هماهنگ است. درصد ماده آلی در نمونه‌های رسوب بین ۱/۸ (نمونه برداشت شده بعد از اتصال شاخه فرعی چهل‌چای) و ۹/۲ (نمونه برداشت شده بعد از دومین ورودی فاضلاب) درصد در تغییر است. مقدار ماده آلی در ایستگاههای نمونه‌برداری محدوده شهر گنبدکاووس (Ch6, Ch8 و G13)، به دلیل تخلیه فاضلاب اندکی افزایش یافته است (شکل ۵-۲).

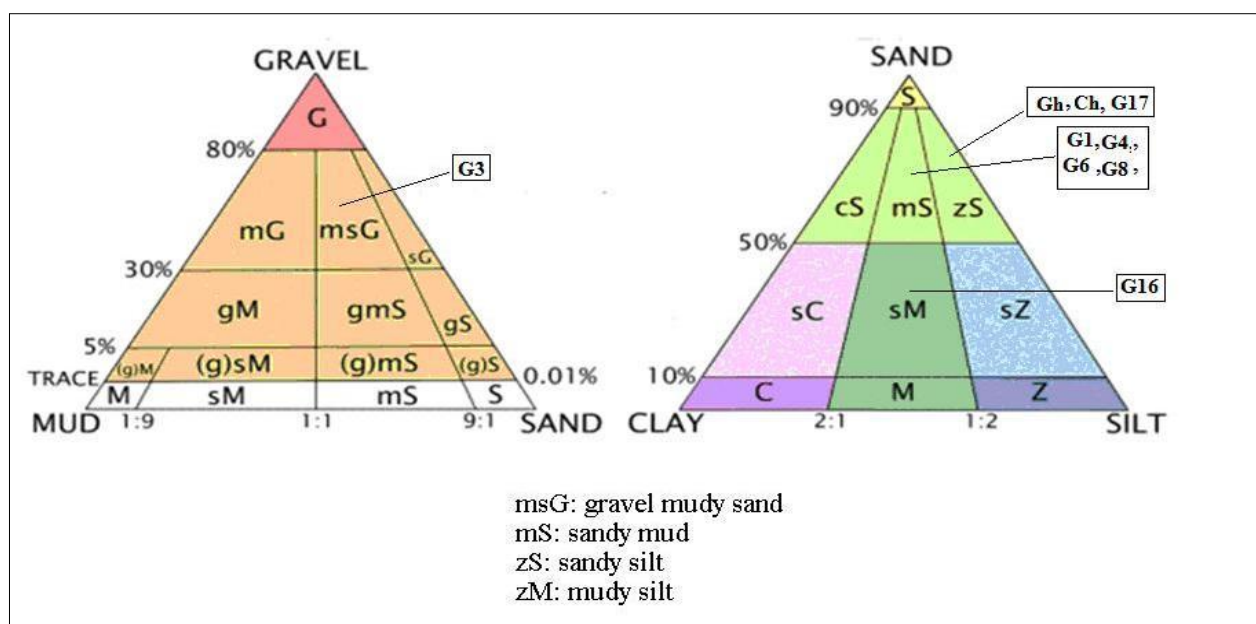
جدول ۵-۱- مقادیر بعضی از خصوصیات فیزیکوشیمیایی رسوبات رودخانه گرگانرود

Station	CEC(meq/100g)	EC(μ moh/cm)	%CaCO ₃	%OM	pH	clay	Silt	sand	gravel
G1	4.8	1075	22.5	8.2	7.7	20.3	17.7	62.0	-
Gh	3.4	260	22.5	5.8	7.5	0.1	19.4	80.5	-
G3	3.4	335	17	2.3	7.6	0.0	19.9	34.0	46
G4	2.2	226	23	1.9	7.8	20.0	15	65.0	-
G6	3.5	1026	14	8.7	8.0	22.4	14.6	63.0	-
G8	5.0	770	19	9.2	7.7	22.0	29.4	48.6	-
G13	4.1	900	26	8.1	7.8	22.2	9.8	68.0	-
G16	3.1	205	19	4.3	7.5	22.0	37	41.0	-
Ch	5.1	430	20	3.5	7.8	0.8	29.2	70.0	-
G17	3.5	235	24	1.8	7.7	0.7	27.3	72.0	-
Min.	2.2	252	14	1.8	7.5	0.07	9.6	29.6	-
Max.	5.1	1075	26	9.2	8.0	22.4	48.4	80.5	-
Mean	3.8	546	20	5.3	7.7	13.0	23.3	59.0	-
S.D.	0.9	356	3	2.9	0.1	10.9	12.3	17.5	-



شکل ۵-۲- تغییر درصد ماده آلی در ایستگاههای نمونه برداری رسوب

میانگین مقدار EC نمونه های رسوب ۵۴۶ میکرو زیمنس بر سانتیمتر می باشد که نشان دهنده وجود کانیهای تبخیری و کربناتی در محدوده مورد مطالعه است. با توجه به شکل (۵-۳)، بافت رسوبات مورد مطالعه به جز در ایستگاه G3 (که از نوع گراول ماسه ای گلی است) بیشتر از نوع ماسه ای (ماسه ای گلی، ماسه ای رسی، و ماسه ای سیلتی) می باشد.



شکل ۵-۳- بافت رسوبات بر اساس رده بندی فولک

مقدار ظرفیت تبادل کاتیونی نمونه‌های رسوب بین ۲/۲ تا ۵/۱ میلی‌اکی والان در ۱۰۰ گرم تغییر می‌کند. مقدار CEC رسوبات عمدتاً تابع درصد رس، مقدار ماده آلی، و اکسیدها و هیدروکسیدهای آهن و منگنز است. مقدار کربنات در رسوبات رودخانه بین ۱۴ تا ۲۴ درصد تغییر می‌کند، که نشان دهنده نقش احتمالی کربنات‌ها در نگهداشت فلزات در رسوبات بستر است. بالا بودن درصد کربنات نمونه‌ها، pH خنثی تا قلیایی آن را توجیه می‌نماید.

۳-۵- بررسی تغییرات غلظت عناصر بالقوه سمّی

در جدول (۲-۵) آمار توصیفی غلظت عناصر مورد مطالعه در نمونه‌های رسوب ارائه شده است.

جدول ۲-۵- آمار توصیفی غلظت عناصر در نمونه‌های رسوب مورد مطالعه و مقادیر این عناصر در میانگین رسوبات

جهانی

Element	Mean	Minimum	Maximum	S. D.	C. V.	Kurtosis	Skewness	Mean world sediment ¹
As	6.2	3.2	9.8	2.1	0.3	-0.2	0.6	7.7
Cd	0.2	0.2	0.3	0	0	-0.7	0.2	0.17
Cr	65.6	38	92	17.5	0.3	-0.9	-0.1	72
Cu	21.5	15	32	5.6	0.3	-0.4	0.6	33
Fe	24357.3	21138	28262	2331.7	0.1	-0.9	0.4	41000
Mn	511.4	419	659	74.6	0.1	0.1	0.9	770
Ni	35.4	29	43	4.9	0.1	-1.2	0.1	52
Pb	13.5	8	36	8.8	0.7	5.2	2.2	19
Zn	70.2	46	118	24.7	0.4	0.3	1.2	95

* Bowen, 1979

با توجه به جدول (۲-۵)، مقادیر ضریب تغییرات یا C. V. (که از رابطه $\frac{S.D.}{Mean}$ به دست می‌آید)

همه عناصر از ۱ کمتر است، بنابراین به طور کلی احتمالاً رسوبات نسبت به عناصر مورد مطالعه به

میزان اندک آلوده یا فاقد آلودگی هستند. با توجه به مقادیر تیزشدگی (Kurtosis) و چولگی

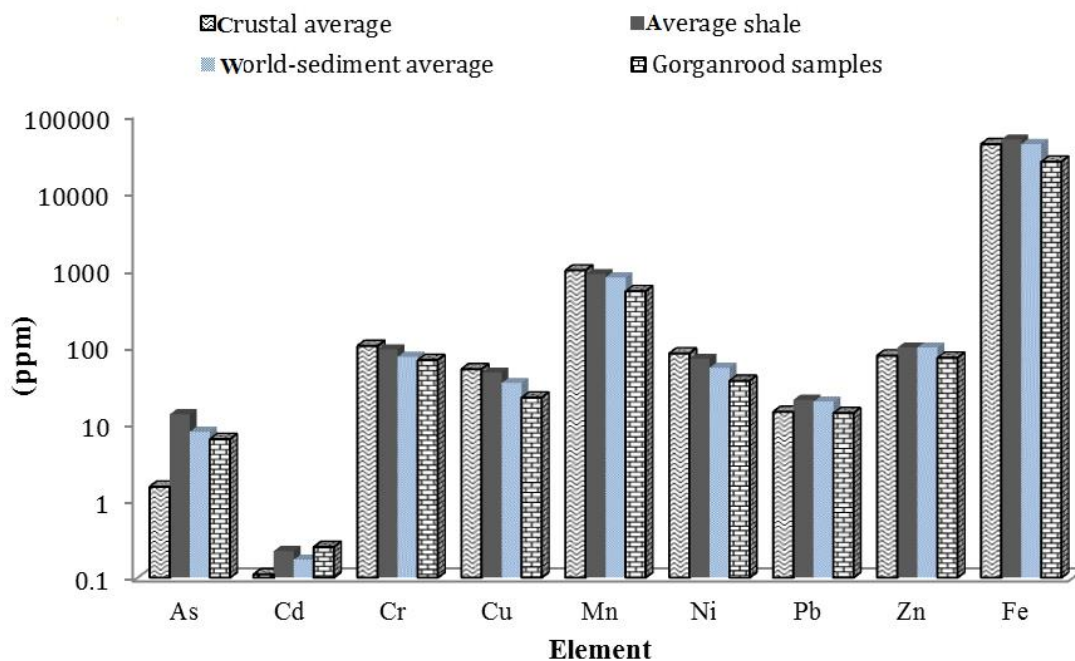
(Skewness) عناصر مورد مطالعه (جدول ۵-۲)، توزیع عنصر زیرکنیم دارای بیشترین شباهت به حالت نرمال است، و بنابراین می توان از آن به عنوان عنصر بهنجار کننده در محاسبه ضریب غنی‌شدگی استفاده کرد.

۵-۴- مقایسه غلظت عناصر با استانداردهای جهانی

شکل (۴-۵) میانگین غلظت عناصر در نمونه‌های رسوب مورد مطالعه را نسبت به استانداردهای جهانی (میانگین پوسته، میانگین شیل و میانگین رسوبات جهانی) نشان می‌دهد. با توجه به این شکل، میانگین غلظت آرسنیک در نمونه‌های رسوب (۶/۲ ppm) نسبت به میانگین پوسته‌ای (۱/۵ ppm) بالاتر (۴ برابر) ولی نسبت به استانداردهای دیگر کمتر است. میانگین غلظت کادمیم در نمونه‌های رسوب (۰/۲) نسبت به استانداردهای تعریف شده به ویژه نسبت به میانگین پوسته‌ای (۰/۱۱ ppm) بالاتر است (۲ برابر). با توجه به توسعه فعالیت‌های کشاورزی در منطقه، احتمالاً یکی از عوامل اصلی ورود این عنصر به رودخانه مرتبط با مصرف کودهای شیمیایی فسفاتی می‌باشد. غلظت سایر عناصر هر چند ممکن است بطور موردی نسبت به استانداردهای جهانی بالاتر باشد، اما در کل غلظت میانگین آنها نسبت به این استانداردها کمتر است. دلیل احتمالی غلظت نسبتاً پایین عناصر در نمونه‌های رسوب، به رغم غلظت بالای آنها در نمونه‌های آب (فصل ۴)، بالا بودن EC و pH خنثی تا قلیایی نمونه‌های آب است، زیرا بالا بودن EC آب باعث جانشینی عناصر قلیایی و قلیایی خاکی به جای عناصر بالقوه سمّی در رسوبات می‌گردد و قلیایی بودن pH باعث افزایش جذب سطحی فلزات و زدایش آنها از ستون آب می‌شود (Forstner and Winttmann, 1979).

۵-۴-۱- روند تغییرات غلظت عناصر بالقوه سمّی در مسیر رودخانه

در ادامه، به ارزیابی کیفیت رسوبات و بررسی تغییرات عناصر بالقوه سمّی در طی مسیر رودخانه پرداخته می‌شود.

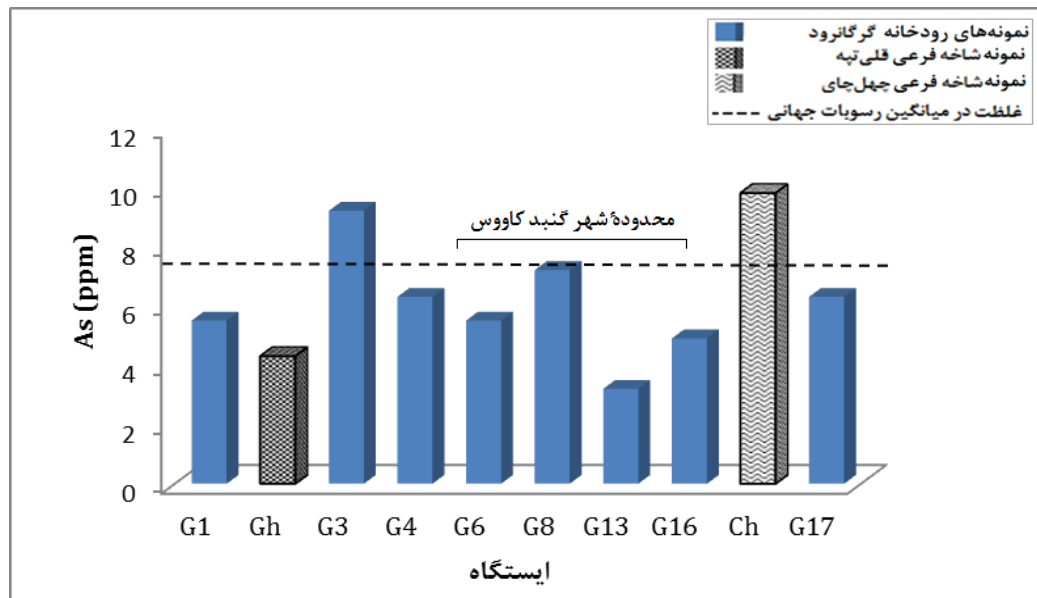


شکل ۵-۴- مقایسه غلظت عناصر مورد بررسی نسبت به مقادیر استاندارد این عناصر

۵-۴-۱- آرسنیک (As)

در محیط‌های آبی بیش از ۹۰ درصد آرسنیک از دفع فاضلاب، رواناب حاصل از بارندگی، رواناب حاصل شستشوی سطح معابر شهرها، فعالیت‌های صنعتی و کشاورزی و همچنین بارش‌های جوئی ناشی می‌شود (Luo et al., 2010). با توجه به شکل (۵-۵) غلظت آرسنیک در نمونه‌های رسوب بین ۳/۲ (مربوط به ایستگاه G13 در محدوده شهر) تا ۹/۸ ppm (مربوط به ایستگاه Ch از شاخه چهل چای) در تغییر است. مقایسه غلظت آرسنیک با غلظت این عنصر در میانگین رسوبات جهانی (۷/۷ ppm, Bowen, 1979) نشان می‌دهد که ایستگاه‌های G3 و Ch دارای غلظت آرسنیک بالاتر از مقدار استاندارد می‌باشند. افزایش نسبی غلظت آرسنیک در ایستگاه G3 احتمالاً ناشی از ورود زهابهای کشاورزی در این بخش از رودخانه است. همچنین تخلیه فاضلاب و پساب بخش شرقی شهر به شاخه چهل چای باعث افزایش غلظت آرسنیک در نمونه Ch شده است. با توجه به بار بالای

آرسنیک شاخه چهل‌چای، غلظت این عنصر در ایستگاه G17 نسبت به ایستگاه G16 افزایش یافته است.

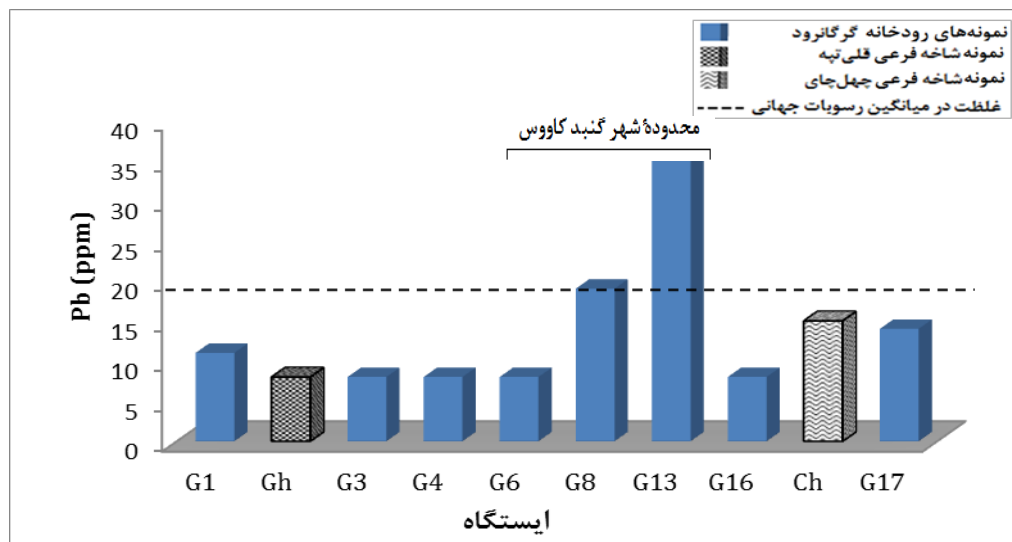


شکل ۵-۵- تغییرات غلظت آرسنیک در نمونه‌های رسوب در مقایسه با غلظت این عنصر در میانگین رسوبات جهانی

۵-۴-۲- سرب (Pb)

غلظت سرب در نمونه‌های رسوب مورد مطالعه بین ۸ تا ۳۶ ppm و میانگین آن ۱۳/۵ ppm است. با توجه شکل (۵-۶) غلظت سرب در ایستگاه G1، ۱۱ ppm بوده که نسبت به ایستگاه‌های G3 تا G6 اندکی بیشتر می‌باشد. دلیل احتمالی بالاتر بودن غلظت سرب در این ایستگاه، عبور جاده از بالای این مقطع از رودخانه گرگانرود است. با ورود رودخانه به محدوده شهر، تخلیه فاضلابها و پسابهای شهری باعث افزایش قابل توجه مقدار سرب شده است، به طوری که غلظت سرب در ایستگاه G13 به حدود دو برابر غلظت آن در میانگین رسوبات جهانی رسیده است. غلظت بالای سرب در رسوبات محدوده شهری را می‌توان به احتراق بنزین سرب‌دار (حاوی تترااتیل و تتراامتیل سرب) در وسایل نقلیه موتوری نسبت داد. ته‌نشست گرد و غبار و دود وسایل نقلیه موتوری بر

سطح معابر و دیواره ساختمانها، و شستشوی این سطوح باعث ورود سرب به محیط رودخانه شده است.



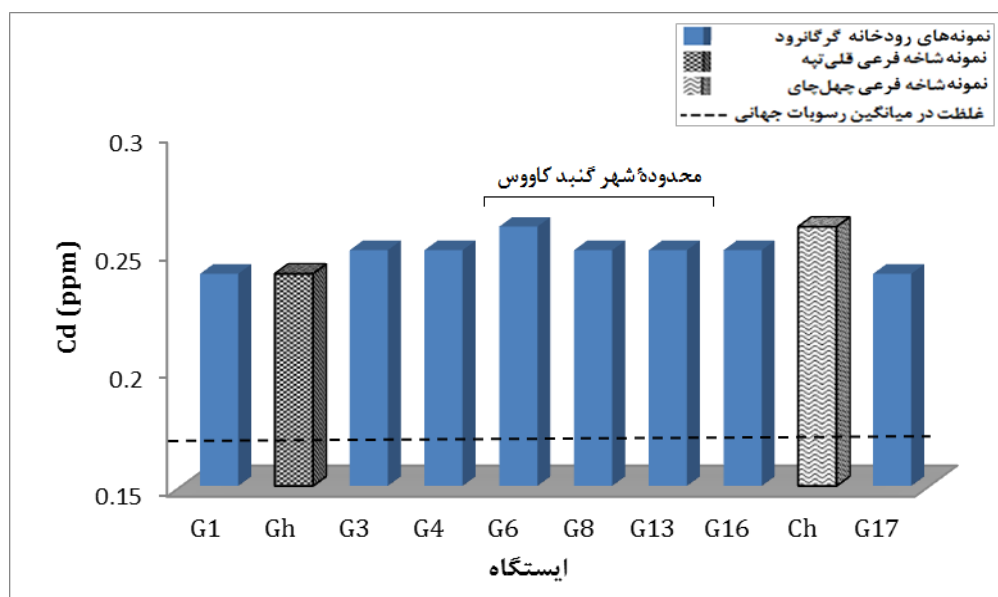
شکل ۵-۶- تغییرات غلظت سرب در نمونه‌های رسوب در مقایسه با غلظت این عنصر در میانگین رسوبات جهانی

۵-۴-۳- کادمیم (Cd)

غلظت کادمیم در نمونه‌های رسوب مورد مطالعه بین ۰/۲۴ تا ۰/۲۶ و میانگین آن، ۰/۲۵ ppm می‌باشد، که این مقدار اندکی بالاتر از غلظت کادمیم در میانگین رسوبات جهانی (۰/۱۷ ppm) است. این امر احتمالاً ناشی از تمایل این عنصر برای ته نشینی در شرایط pH خنثی تا قلیایی است. با توجه به شکل (۵-۷) غلظت کادمیم در ایستگاه G6 (بعد از تخلیه اولین ورودی فاضلاب) نسبت به سایر ایستگاهها اندکی بالاتر است. نمونه رسوب رودخانه چهل چای نیز حاوی غلظت نسبتاً بالاتری از عنصر کادمیم است.

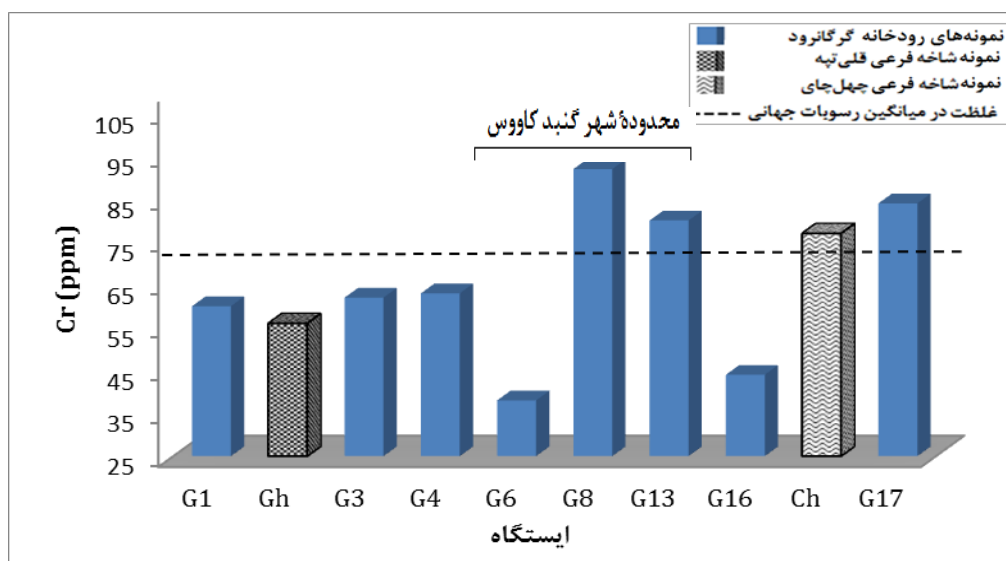
۵-۴-۴- کروم (Cr)

غلظت کروم در نمونه‌های رسوب مورد مطالعه بین ۳۸ تا ۹۲ ppm متغیر است و میانگین آن ۶۵ ppm می‌باشد. غلظت کروم تا قبل از محدوده شهر (ایستگاه G6) تغییر خاصی نشان نمی‌دهد، اما



شکل ۵-۷- تغییرات غلظت کادمیم در نمونه‌های رسوب در مقایسه با غلظت این عنصر در میانگین رسوبات جهانی

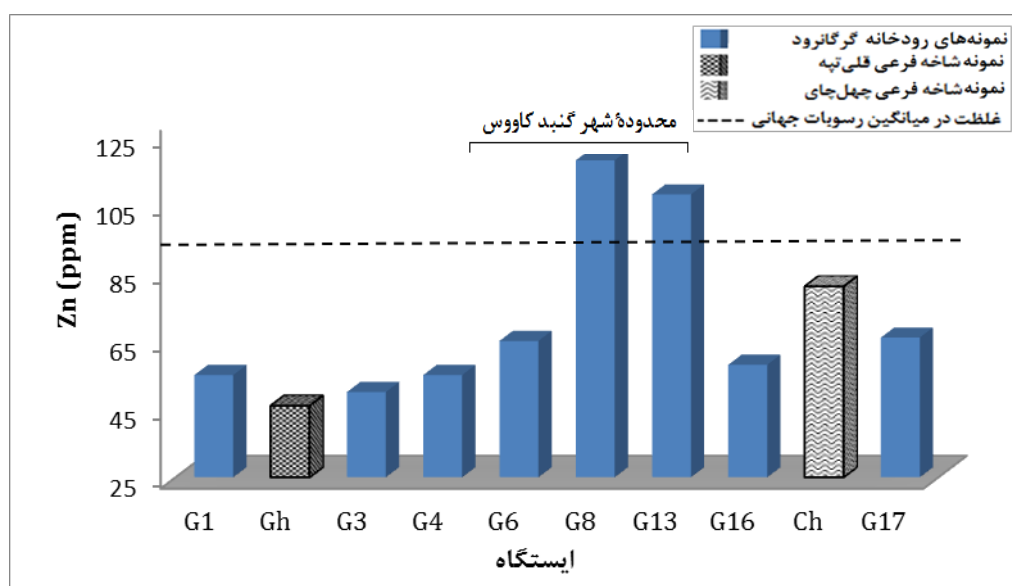
با ورود رودخانه گرگانرود به محدوده شهر غلظت آن به میزان قابل توجهی افزایش می‌یابد، به طوری که غلظت کروم در ایستگاههای G8 و G13 به بالاتر از میانگین رسوبات جهانی (۷۲ ppm) می‌رسد. غلظت کروم با خروج رودخانه از شهر کاهش یافته است. اتصال رودخانه چهل جای باعث افزایش مجدد غلظت کروم در ایستگاه G17 شده است (شکل ۵-۸).



شکل ۵-۸- تغییرات غلظت کروم در نمونه‌های رسوب در مقایسه با غلظت این عنصر در میانگین رسوبات جهانی

۵-۴-۵- روی (Zn)

با توجه به شکل (۹-۵) غلظت عنصر روی در نمونه‌های رسوب بین ۴۶ تا ۱۱۸ ppm در تغییر است. غلظت این عنصر نیز در نمونه‌های محدوده شهر به شدت افزایش می‌یابد و از میانگین رسوبات جهانی (۹۵ ppm) فراتر می‌رود. یکی از مهمترین منابع آلاینده روی در محیط، انتشار از سطح لاستیک وسایل نقلیه می‌باشد، بنابراین افزایش غلظت این عنصر در نمونه‌های رسوب محدوده شهر قابل توجیه است. غلظت این عنصر با خروج رودخانه از محدوده شهر مجدداً کاهش می‌یابد. اتصال شاخه چهل‌چای باعث افزایش غلظت روی در ایستگاه آخر (G17) شده است (شکل ۹-۵).

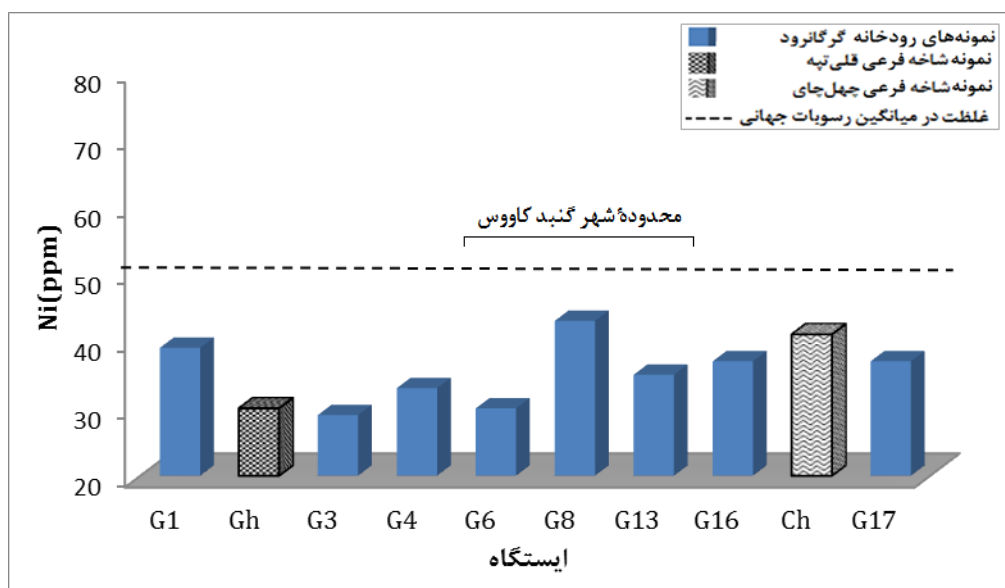


شکل ۹-۵- تغییرات غلظت روی در نمونه‌های رسوب در مقایسه با میانگین غلظت این عنصر در رسوبات جهانی

۵-۴-۶- نیکل (Ni)

با توجه به شکل (۱۰-۵)، غلظت نیکل در نمونه‌های رسوب مورد مطالعه بین ۲۹ تا ۴۳ ppm (میانگین ۳۵ ppm) در تغییر می‌باشد. غلظت نیکل در اولین ایستگاه نسبت به سایر ایستگاهها بالاتر است (۳۹ ppm) و سپس مقدار آن در ایستگاههای بعدی کاهش می‌یابد. علت احتمالی

غلظت بالاتر نیکل در ایستگاه G1، احتمالاً عبور جاده از این مقطع از رودخانه می‌باشد. ورود پساب شهری باعث افزایش غلظت نیکل در ایستگاههای محدوده شهر (نمونه G6 و G13) شده است. افزایش غلظت نیکل در رودخانه چهل‌چای را می‌توان به علت ورود فاضلاب شهری به این رودخانه و نیز فعالیتهای کشاورزی در اطراف آن نسبت داد. با این وجود غلظت نیکل در تمامی نمونه‌های مورد مطالعه کمتر از غلظت آن در رسوبات جهانی می‌باشد.

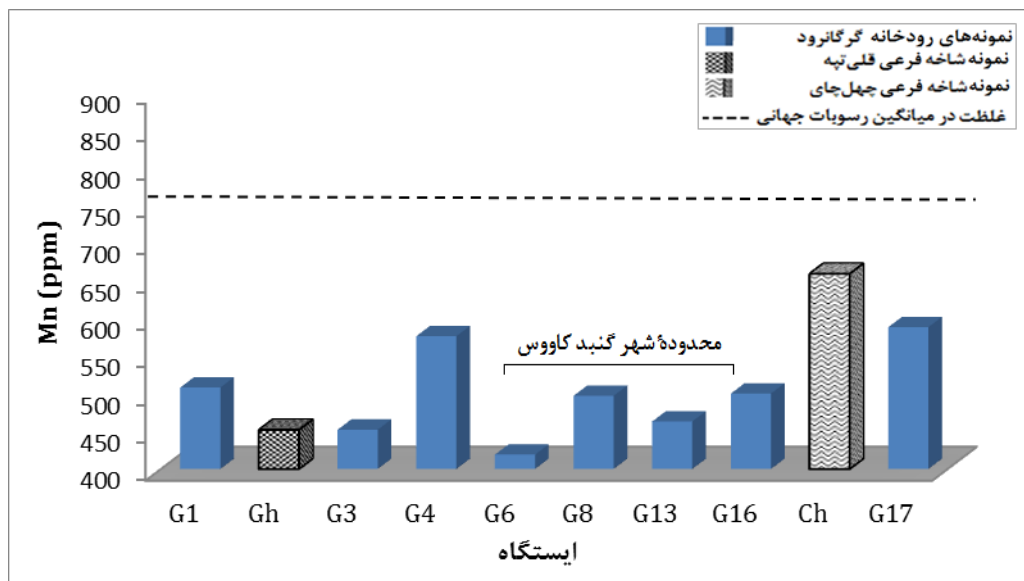


شکل ۵-۱۰- تغییرات غلظت نیکل در نمونه‌های رسوب در مقایسه با غلظت این عنصر در میانگین رسوبات جهانی

۵-۴-۷- منگنز (Mn)

با توجه به شکل (۵-۱۱)، غلظت منگنز در رسوبات رودخانه گرگانرود از ۴۱۹ (ایستگاه G6) تا ۶۵۹ ppm (ایستگاه مربوط به رودخانه چهل‌چای) در تغییر می‌باشد. میانگین مقدار منگنز در نمونه‌های اندازه‌گیری شده ۵۱۱ ppm است که این مقدار نسبت به میانگین رسوبات جهانی (۷۷۰ ppm) کمتر می‌باشد. تخلیه فاضلابهای خانگی، دود وسایط نقلیه موتوری، و فعالیتهای کشاورزی از جمله منابع انسانزاد ورود منگنز به رودخانه‌ها هستند (اسماعیلی، ۱۳۸۱). غلظت

منگنز در ایستگاه G1 (نمونه پایین دست سد گلستان) ۵۰۸ ppm است. سپس غلظت این عنصر در ایستگاههای بعد کاهش می‌یابد. غلظت این عنصر در محدوده شهر تغییر خاصی نشان نمی‌دهد. افزایش غلظت منگنز در ایستگاه G17 احتمالاً مربوط به ورود رودخانه چهل‌چای است. همان‌گونه که پیش از این اشاره شد، بخش مهمی از فاضلاب شهر گنبد به این رودخانه تخلیه می‌شود.



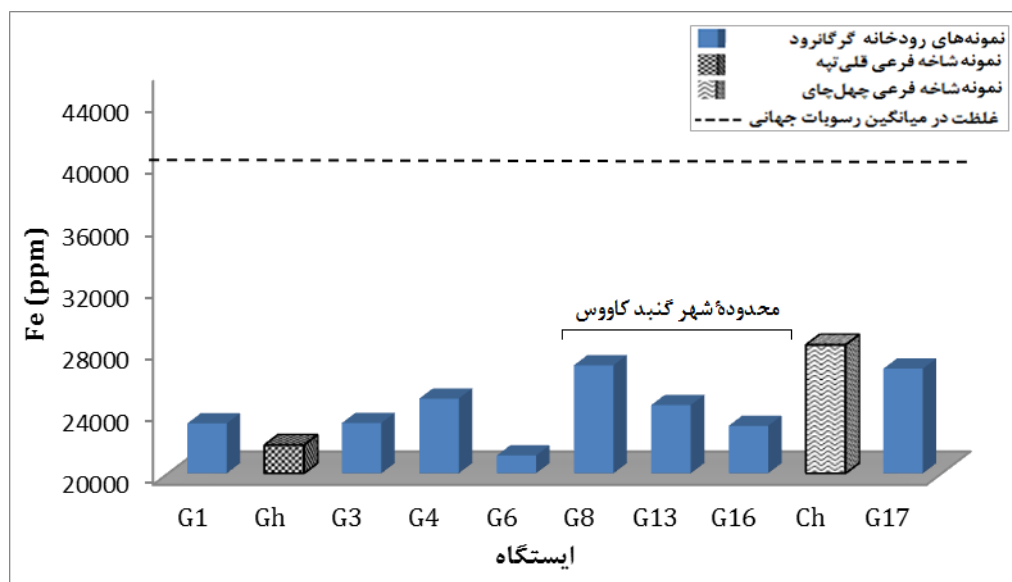
شکل ۵-۱۱- تغییرات غلظت منگنز در نمونه‌های رسوب در مقایسه با میانگین غلظت این عنصر در رسوبات جهانی

۵-۴-۸- آهن (Fe)

با توجه به شکل (۵-۱۲) غلظت آهن در رسوبات محدوده مورد مطالعه بین ۲۱۱۳۸ تا ۲۸۲۸۲ ppm تغییر می‌کند. غلظت آهن در رسوبات رودخانه گرگانود کمتر از غلظت آن در میانگین رسوبات جهانی (۴۱۰۰۰ ppm) می‌باشد.

مقدار آهن در رسوبات مورد مطالعه تغییرات نامنظمی را از خود نشان می‌دهد، به طوری که در ایستگاه ابتدای شهر (G6) کمترین غلظت و در ایستگاه Ch بیشترین غلظت مشاهده می‌شود. با

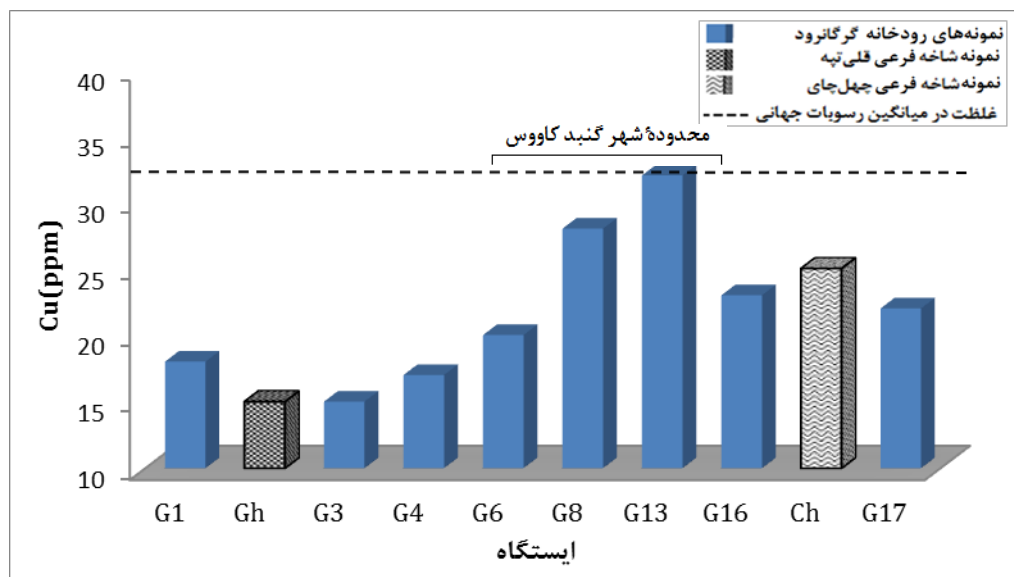
خروج از شهر غلظت آهن در رسوبات کاهش داشته است. افزایش غلظت آهن در ایستگاه G17 احتمالاً ناشی از ورود این عنصر از شاخه چهل چای می‌باشد.



شکل ۵-۱۲- تغییرات غلظت آهن در نمونه‌های رسوب در مقایسه با غلظت این عنصر در میانگین رسوبات جهانی

۵-۴-۹- مس (Cu)

فاضلاب صنایع، روانابهای حاصل از شستشوی معابر و جاده‌ها، کارخانجات، احتراق سوختهای فسیلی، و کودهای فسفاتی از جمله مهمترین منابع ورود مس به محیطهای آبی می‌باشند (اسماعیلی، ۱۳۸۱). غلظت مس در نمونه‌های رسوب مورد مطالعه بین ۱۵ تا ۲۸ ppm متغیر است و میانگین آن ۲۱ ppm می‌باشد. غلظت مس در ایستگاههای قبل از شهر (G1 تا G4) پایین است، ولی تخلیه پسابها در محدوده شهر باعث افزایش غلظت این عنصر در ایستگاههای محدوده شهر (G6، G8 و G13) شده است. با خروج رودخانه از محدوده شهر غلظت مس نیز کاهش پیدا کرده است (G16). غلظت مس در شاخه چهل چای نیز در مقایسه با اکثر ایستگاههای نمونه‌برداری رسوب، بالاتر است (شکل ۵-۱۳).



شکل ۵-۱۳- تغییرات غلظت مس در نمونه‌های رسوب در مقایسه با میانگین غلظت این عنصر در رسوبات جهانی

۵-۵- شاخص‌های ژئوشیمیایی

۵-۵-۱- ضریب غنی‌شدگی (Enrichment Factor)

تمایز دادن فلزات با منشا انسان‌زاد از فلزاتی که از هوازدهی طبیعی حاصل شده‌اند بخش ضروری هر مطالعه ژئوشیمی زیست محیطی است. یکی از روش‌های رایج ارزیابی آلودگی محیط، استفاده از ضریب غنی‌شدگی می‌باشد. ضریب غنی‌شدگی نشان‌دهنده مقدار افزایش غلظت یک عنصر نسبت به غلظت طبیعی آن در پوسته زمین است.

مقادیر ضریب غنی‌شدگی عناصر در نمونه‌های رسوب رودخانه گرگانرود به تفکیک ایستگاه‌های نمونه برداری در جدول (۳-۵) ارائه شده است. در محاسبه ضرایب غنی‌شدگی از عنصر زیرکنیم به عنوان عنصر بهنجار کننده، و از ترکیب پوسته میانگین (Bowen, 1979) به عنوان نمونه مرجع استفاده شده است. با توجه به مقادیر ضرایب غنی‌شدگی محاسبه شده، و نیز بر اساس رده بندی ساترلند (Sutherland, 2000)، جدول (۴-۵)، آرسنیک در ایستگاه‌های Gh، G13، G16 و G17 دارای غنی‌شدگی متوسط و در سایر ایستگاه‌های نمونه برداری دارای غنی‌شدگی قابل توجه می‌باشد. کادمیم در تمامی نمونه‌ها دارای غنی‌شدگی متوسط می‌باشد. ضریب غنی‌شدگی سرب در

ایستگاه‌های محدوده شهر به دلیل ورود فاضلابهای شهری و خانگی افزایش، و با خروج رودخانه از شهر مجدداً کاهش یافته است.

ضریب غنی‌شدگی سایر عناصر مورد مطالعه در تمامی ایستگاههای نمونه‌برداری کمتر از ۲ است، با این وجود تخلیه پسابها در ایستگاههای محدوده شهر بویژه در G8 و G13 باعث افزایش ضریب غنی‌شدگی برخی از این عناصر شده است.

با توجه به مقادیر میانگین ضرایب غنی‌شدگی (شکل ۵-۱۴) و بر اساس رده‌بندی ساترلند (جدول ۴-۵)، آرسنیک دارای غنی‌شدگی قابل توجه، کادمیم دارای غنی‌شدگی متوسط و عناصر نیکل، کروم، سرب، روی و منگنز دارای غنی‌شدگی اندک یا فاقد غنی‌شدگی در رسوبات هستند. متوسط ضریب غنی‌شدگی عناصر در نمونه‌های رسوب مورد مطالعه به صورت $Cu > Ni > Mn > Fe > Cr > Pb > Zn > Cd > As$ تغییر می‌کند.

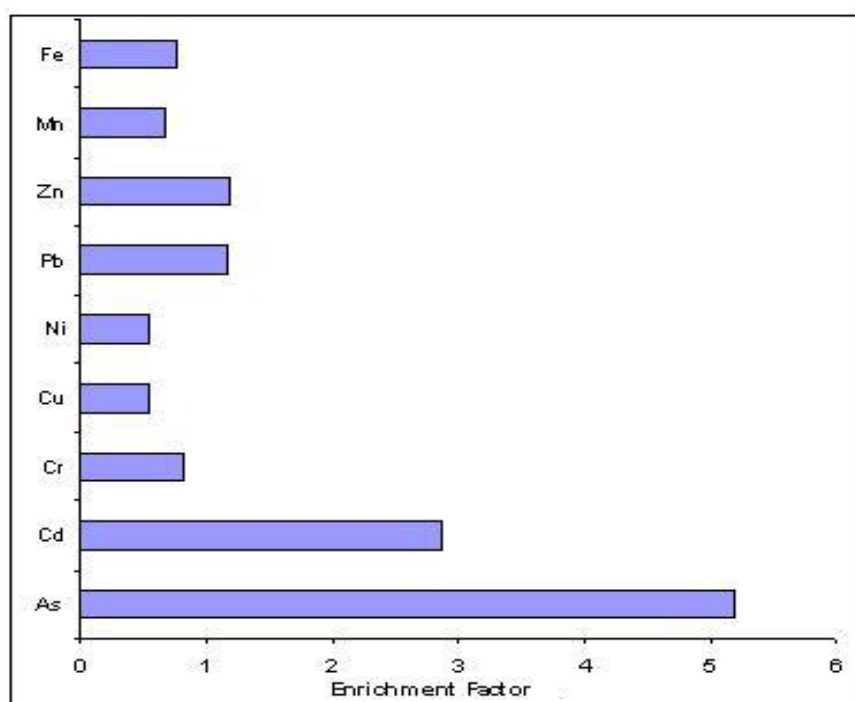
جدول ۵-۳- مقادیر ضریب غنی‌شدگی عناصر مورد مطالعه در نمونه‌های رسوب

Station	As	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn	Mn	Fe
G1	4.98	2.96	0.81	0.49	0.66	1.07	1.00	0.73	0.77
Gh	4.10	3.12	0.80	0.43	0.54	0.82	0.88	0.68	0.76
G3	7.62	2.82	0.77	0.37	0.45	0.71	0.83	0.59	0.70
G4	5.70	3.08	0.86	0.46	0.56	0.78	1.00	0.82	0.82
G6	6.06	3.91	0.63	0.66	0.62	0.94	1.43	0.73	0.85
G8	5.77	2.73	1.11	0.67	0.65	1.63	1.89	0.63	0.79
G13	2.74	2.92	1.03	0.82	0.56	3.30	1.85	0.63	0.76
G16	3.83	2.67	0.52	0.54	0.54	0.67	0.91	0.62	0.66
Ch	7.48	2.71	0.88	0.57	0.59	1.23	1.24	0.79	0.79
G17	3.50	1.82	0.70	0.37	0.39	0.83	0.73	0.52	0.54
Mean	5.18	2.87	0.81	0.54	0.55	1.16	1.17	0.67	0.75

جدول ۴-۵- رده بندی ساترلند (Sutherland, 2000) برای ضرایب غنی شدگی و وضعیت غنی شدگی نمونه های

مورد مطالعه

عناصر مورد مطالعه در رودخانه گرگانرود	توصیف غنی شدگی	مقدار ضریب غنی شدگی
Fe, Mn, Zn, Pb, Ni, Cu, Cr	نبود تا غنی شدگی اندک	EF<2
Cd	غنی شدگی متوسط	EF=2-5
As	غنی شدگی قابل توجه	EF=5-20
-	غنی شدگی بسیار بالا	EF=20-40
-	غنی شدگی بی نهایت بالا	EF>40



شکل ۴-۵-۱۴- مقادیر ضریب غنی شدگی عناصر در نمونه های رسوب

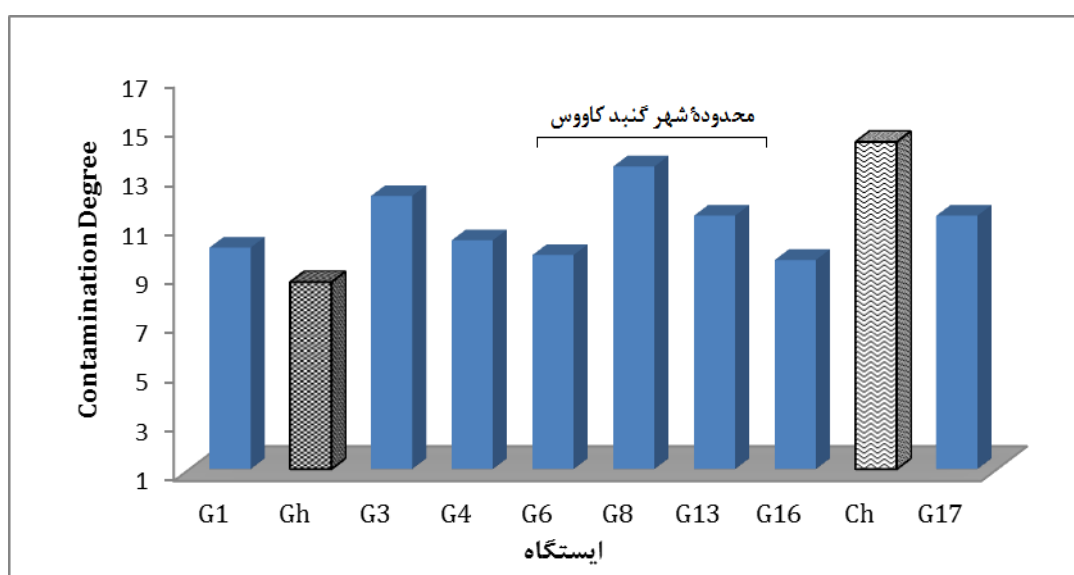
۵-۵-۲- ضریب آلودگی (Contamination Factor)

نتایج حاصل از محاسبه ضریب آلودگی عناصر در رسوبات مورد مطالعه در جدول (۵-۵) ارائه شده است. بر اساس رده بندی هاکنسون (Hakanson, 1980). جدول ۳-۵، تمام ایستگاه های نمونه- برداری نسبت به عناصر مورد مطالعه، به جز آرسنیک و کادمیم، دارای آلودگی پایین می باشند.

عناصر کادمیم و آرسنیک در اغلب ایستگاه‌ها به ترتیب در رده آلودگی متوسط و قابل توجه قرار می‌گیرند. با توجه به شکل (۵-۱۵) و بر اساس مقادیر درجه آلودگی، نمونه‌های مورد مطالعه در رده آلودگی متوسط قرار دارند. با توجه این شکل در محدوده شهر (ایستگاه‌های G8 و G13) و نیز در نمونه رسوب رودخانه چهل چای، تخلیه فاضلاب‌های شهری باعث افزایش نسبی درجه آلودگی رسوبات شده است.

جدول ۵-۵- ضریب آلودگی عناصر و درجه آلودگی نمونه‌های رسوب مورد مطالعه

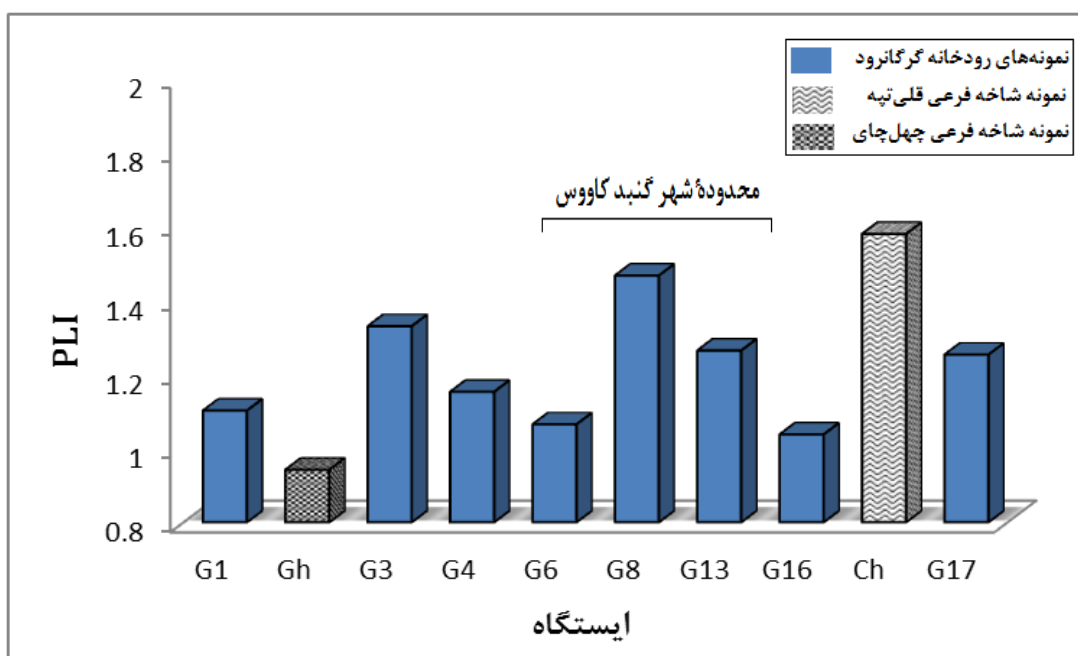
Station	As	Cd	Cr	Ni	Cu	Pb	Zn	Fe	Mn	Contamination Degree (Cd)
G1	3.7	2.2	0.6	0.5	0.4	0.8	0.7	0.6	0.5	10.0
Gh	2.9	2.2	0.6	0.4	0.3	0.6	0.6	0.5	0.5	8.6
G3	6.1	2.3	0.6	0.4	0.3	0.6	0.7	0.6	0.5	12.1
G4	4.2	2.3	0.6	0.4	0.3	0.6	0.7	0.6	0.6	10.3
G6	3.7	2.4	0.4	0.4	0.4	0.6	0.9	0.5	0.4	9.7
G8	4.8	2.3	0.9	0.5	0.6	1.4	1.6	0.7	0.5	13.3
G13	2.1	2.3	0.8	0.4	0.6	2.6	1.4	0.6	0.5	11.3
G16	3.3	2.3	0.4	0.5	0.5	0.6	0.8	0.6	0.5	9.5
Ch	6.5	2.4	0.8	0.5	0.5	1.1	1.1	0.7	0.7	14.3
G17	4.2	2.2	0.8	0.5	0.4	1	0.9	0.7	0.6	11.3
Mean	4.15	2.29	0.65	0.45	0.43	0.99	0.94	0.61	0.53	-



شکل ۵-۱۵- روند تغییرات درجه آلودگی رسوبات در محدوده مورد مطالعه

۵-۳-۵ شاخص بار آلودگی (Pollution load index)

شاخص بار آلودگی یکی دیگر از معیار کیفی ارزیابی آلودگی رسوبات می‌باشد. این شاخص نیز مانند شاخص درجه آلودگی محیط بر اساس نتایج ضریب آلودگی محاسبه می‌شود. مقادیر محاسبه شده شاخص بار آلودگی برای رسوبات رودخانه گرگانرود در شکل (۵-۱۶) مشاهده می‌شود. در ایستگاههای محدوده شهر و نیز در ایستگاه چهل چای، تخلیه فاضلاب و پساب شهری باعث افزایش شاخص بار آلودگی شده است.



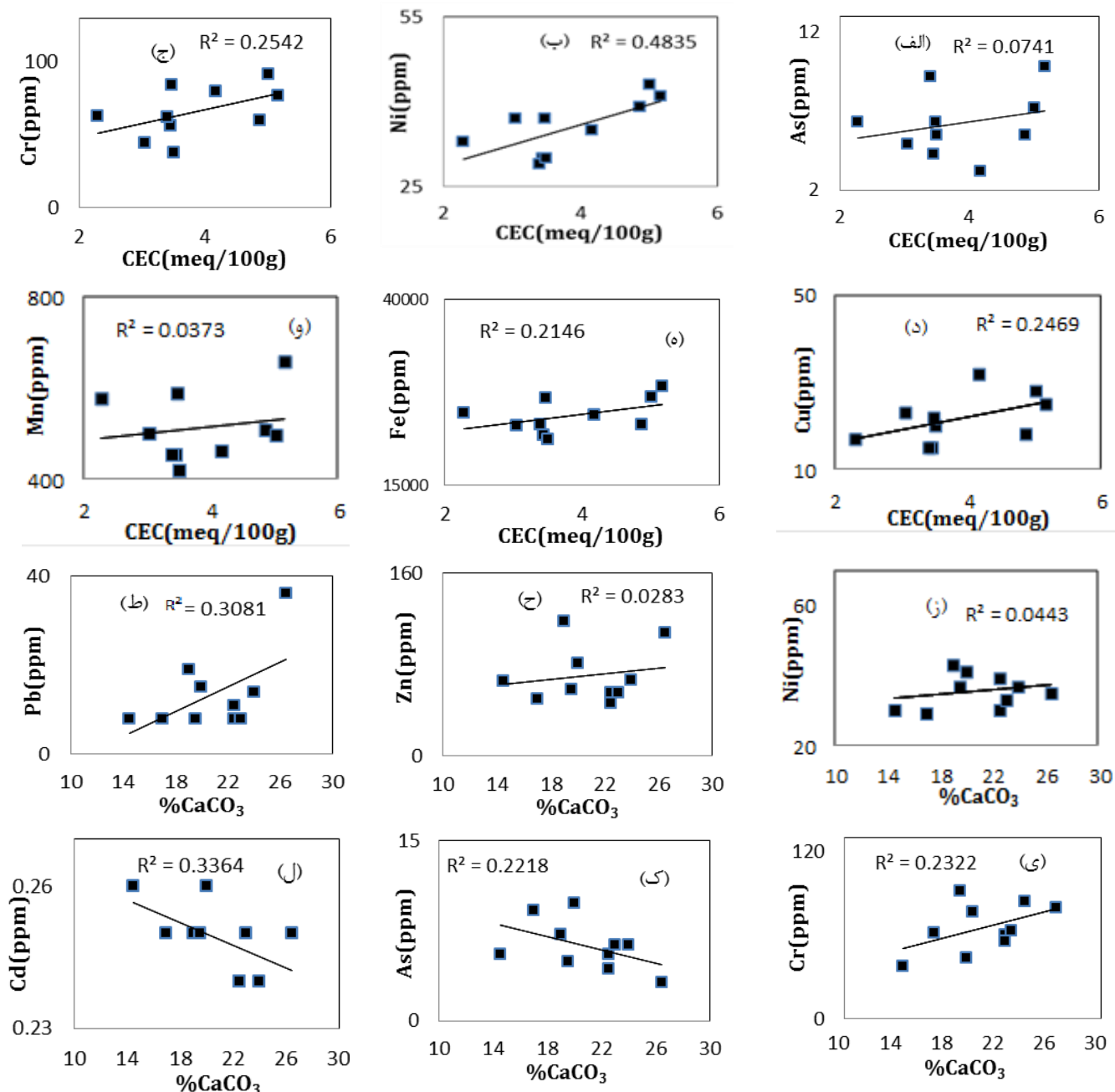
شکل ۵-۱۶- مقدار شاخص بار آلودگی در ایستگاههای مختلف

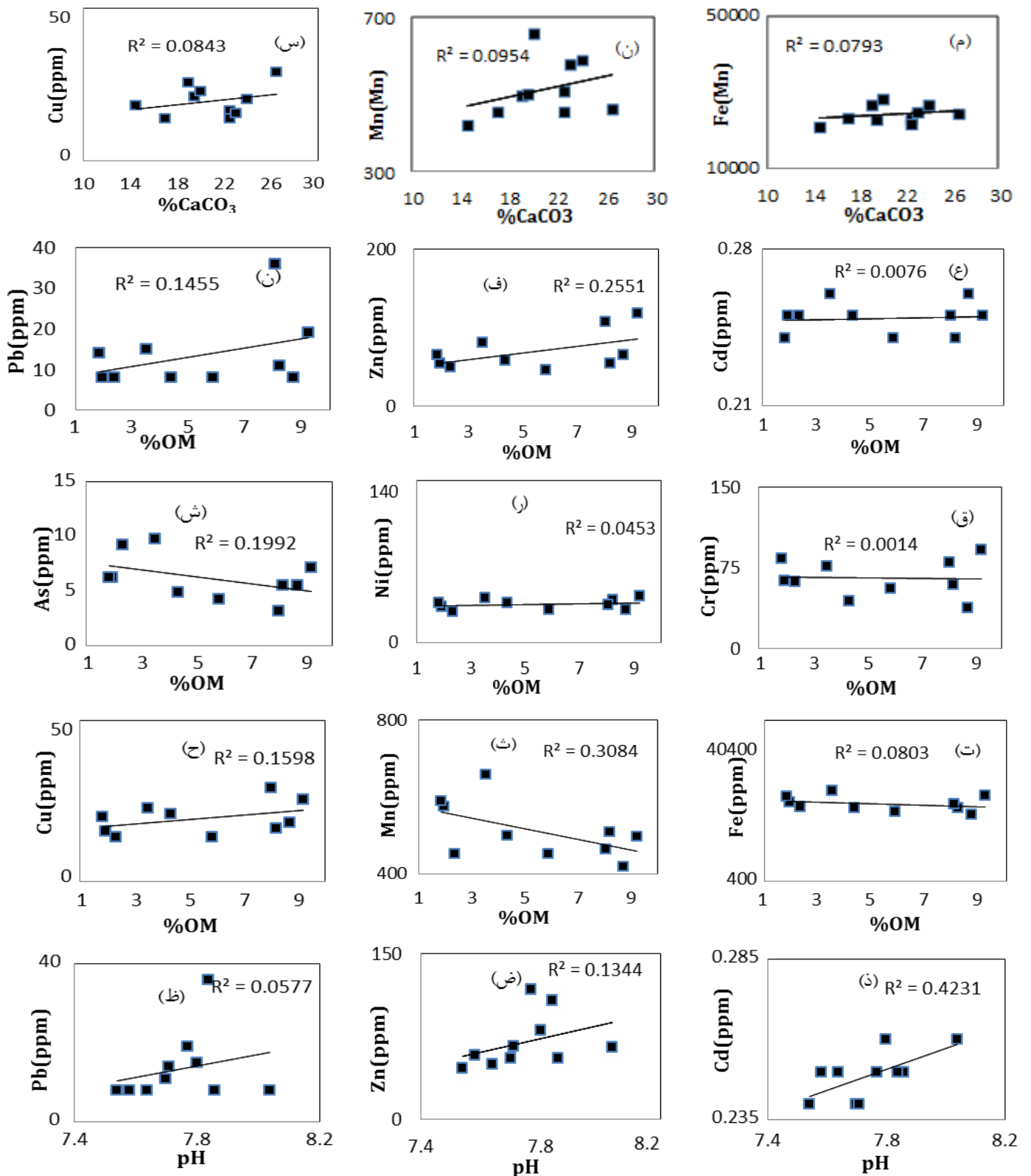
۵-۶ عوامل فیزیکوشیمیایی مؤثر بر تمرکز عناصر بالقوه سمّی در رسوبات

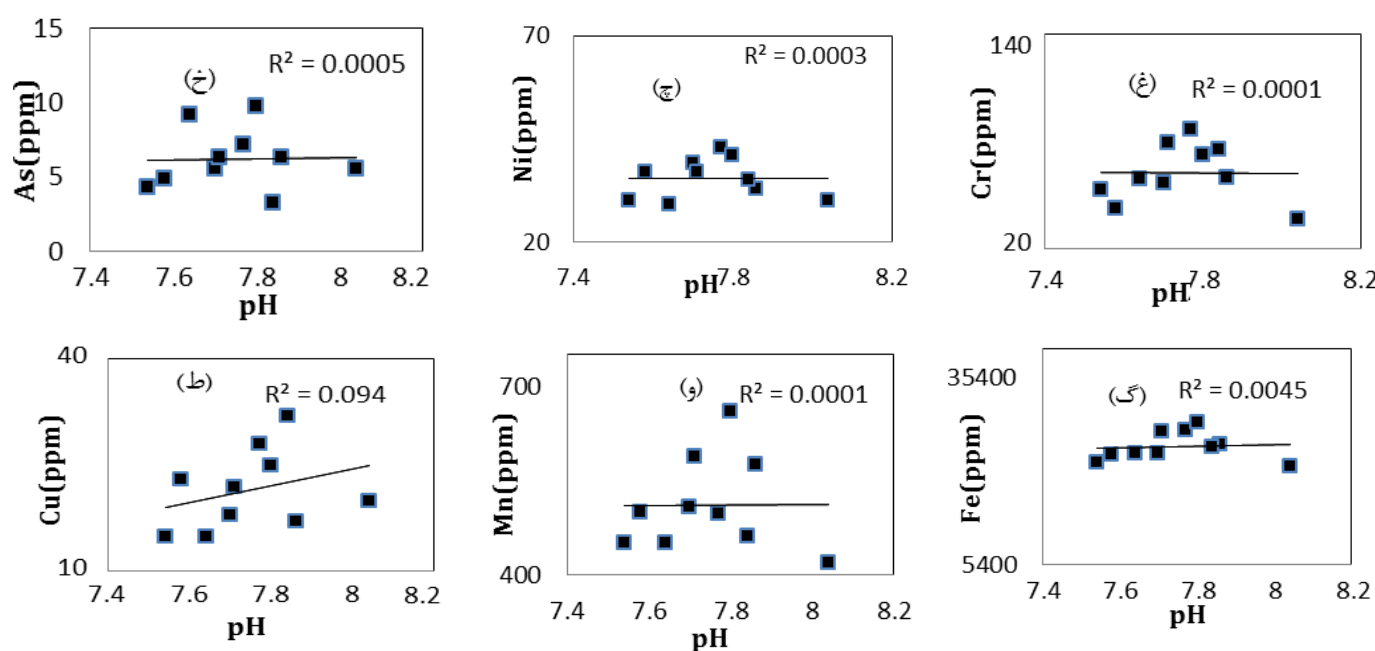
رفتار عناصر در رسوبات به میزان قابل توجهی تابع ویژگیهای فیزیکی شیمیایی محیط است. از مهمترین این ویژگیها می‌توان به درصد ماده آلی، درصد کربنات، ظرفیت تبادل کاتیونی (CEC) و pH رسوب اشاره نمود. یکی از روشهای بررسی تأثیر این پارامترها بر تجمع عناصر در رسوبات،

استفاده از نمودارهای دو متغیره می‌باشد. شکل (۵-۱۷) روابط رگرسیون بین غلظت عناصر مورد

مطالعه و پارامترهای فیزیکوشیمیایی اندازه‌گیری شده را نشان می‌دهد.

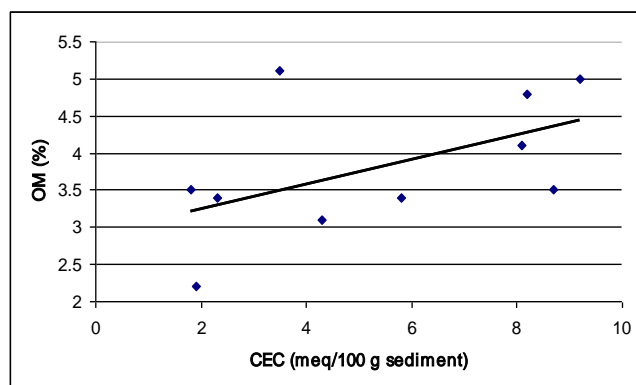




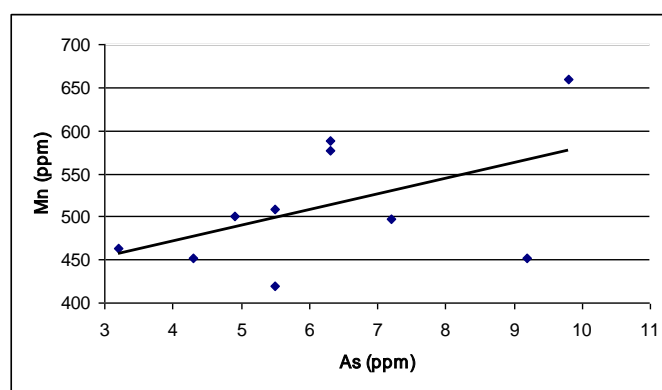


شکل ۵-۱۷- نمودار پراکندگی بین عناصر و خصوصیات فیزیکوشیمیایی در نمونه‌های رسوب

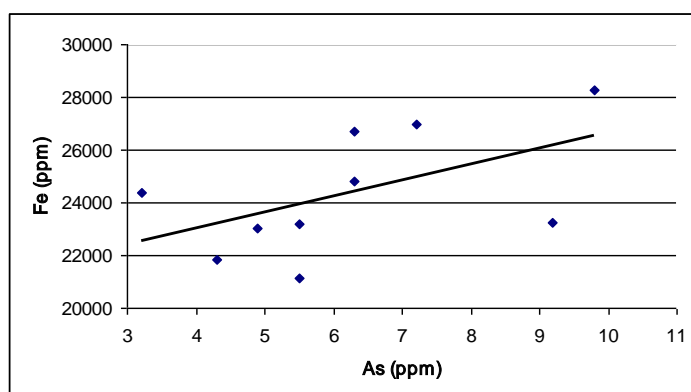
رابطه مثبت قوی‌ای بین ظرفیت تبادل کاتیونی رسوبات و غلظت عناصر، به ویژه در مورد عنصر نیکل ($R^2=0.48$) وجود دارد. این امر نشان دهنده نقش سطوح دارای بار منفی در افزایش جذب عناصر فلزی از محیط آبی است. با توجه به (شکل ۵-۱۸)، ارتباط مثبت قوی بین درصد ماده آلی و CEC رسوبات مشاهده می‌شود، بنابراین ماده آلی رسوب نقش قابل توجهی در افزایش CEC آن ایفا می‌نماید. رابطه مثبت قوی بین غلظت اغلب عناصر به ویژه سرب، روی، و مس با میزان ماده آلی رسوبات مؤید این نتیجه‌گیری است. مس تمایل قوی به جذب توسط مواد آلی دارد، زیرا این فلز با گروه‌های عاملی غنی از الکترون موجود در ماده آلی (مثل اتم‌های O و S) پیوندهای قوی تشکیل می‌دهد و ثابت تشکیل کمپلکس‌های مس-آلی نیز بالاست (فرقانی، ۱۳۸۸). همبستگی منفی آرسنیک با ماده آلی احتمالاً به دلیل عدم افینیته زمین شیمیایی این عنصر به ماده آلی و تمایل آن به جذب توسط اکسیدهای آهن و منگنز است. رابطه مثبت بین غلظت آهن، منگنز و آرسنیک رسوبات (شکل ۵-۱۹ و ۵-۲۰) مؤید این نتیجه‌گیری است.



شکل ۵-۱۸- ارتباط بین میزان ماده آلی و CEC رسوبات



شکل ۵-۱۹- ارتباط بین غلظت آرسنیک و منگنز رسوبات



شکل ۵-۲۰- ارتباط غلظت آرسنیک و آهن رسوبات

همبستگی منفی آهن و منگنز با ماده آلی نیز به دلیل افینیتته زمین شیمیایی اندک این عناصر به مواد آلی است. همبستگی پایین کادمیم با ماده آلی امری رایج است. قابلیت کمپلکس شدن

کادمیم با ماده آلی پایین است و اگر کادمیم در این فاز حضور داشته باشد، اتصال آن چندان محکم نیست و بنابراین به راحتی از رسوب خارج می‌شود (فرقانی، ۱۳۸۸).

شکل (۵-۱۷) نشان دهنده رابطه مثبت و قوی بین میزان pH رسوبات با غلظت عناصر سرب، روی، کادمیم، و مس است. رگرسیون قوی کادمیم با pH ($R^2=0.42$) به دلیل افزایش جذب کادمیم روی رسوبات در pH بالاتر است، زیرا در مقادیر بالاتر pH، کادمیم به صورت $Cd(OH^+)$ حضور می‌یابد و بنابراین جذب آن افزایش پیدا می‌کند (فرقانی، ۱۳۸۸).

نتایج روند تأثیر خصوصیات فیزیکوشیمیایی رسوب بر غلظت هر یک از عناصر (با توجه به رابطه رگرسیون بین عناصر و پارامترها) در جدول (۵-۶) ارائه شده است.

جدول ۵-۶- پارامترهای موثر در غلظت فلزات در رسوبات رودخانه گرگانرود

پارامتر موثر بر رفتار عنصر	عنصر
CEC > CaCO ₃ > OM > pH	روی
CaCO ₃ > OM > CEC > pH	آرسنیک
CEC > CaCO ₃ > OM > pH	کروم
CEC > OM > CaCO ₃ > pH	نیکل
OM > CaCO ₃ > CEC > pH	منگنز
CaCO ₃ > CEC > OM > pH	سرب
pH > CaCO ₃ > CEC > OM	کادمیم
CEC > CaCO ₃ > OM > pH	آهن
CEC > OM > pH > CaCO ₃	مس

با توجه نتایج جدول (۵-۶) ظرفیت تبادل کاتیونی مهمترین پارامتر تأثیر گذار بر غلظت عناصر روی، کروم، نیکل، آهن و مس در رسوبات می‌باشد. به طور کلی ظرفیت تبادل کاتیونی و درصد کربنات خاک از مهمترین پارامترهای تأثیرگذار بر غلظت عناصر در نمونه‌های رسوب مورد مطالعه است.

۵-۷- ضریب همبستگی عناصر مورد مطالعه

استفاده از ضریب همبستگی کمک زیادی به تعیین ارتباط ژئوشیمیایی بین عناصر و تعیین منشأ آنها می‌نماید. همانطور در فصل ۳ اشاره شد، ضریب همبستگی میزان ارتباط قوی بین دو متغیر را بیان می‌کند و بین دو عدد +۱ و -۱ در نوسان است. هر چه این عدد به صفر نزدیک شود همبستگی بین دو متغیر ضعیف و در نهایت بی‌معنا می‌شود. به منظور تعیین منشأ احتمالی عناصر بالقوه سمّی مورد مطالعه، از ضرایب همبستگی اسپیرمن بین غلظت این عناصر و نیز غلظت عناصر پوسته ساز (آلومینیم، اسکاندیم، تیتانیم، زیرکونیم) استفاده شد (جدول ۵-۷).

همبستگی مثبت و بالای آهن با عناصر پوسته‌ای آلومینیم، اسکاندیم، تیتانیم و زیرکونیم نمایانگر منشأ احتمالاً طبیعی آهن است.

آرسنیک همبستگی بالایی با آهن ($r=0.652$) دارد. غلظت آرسنیک در همه نمونه‌ها بالاتر از میانگین پوسته‌ای و در برخی از ایستگاه‌ها (G8 و Ch) بالاتر از میانگین رسوبات جهانی است. با توجه به بالاتر بودن غلظت این عنصر نسبت به شاخص‌های جهانی (میانگین پوسته‌ای) می‌توان نتیجه گرفت که آرسنیک علاوه بر عوامل طبیعی، از فاضلاب شهری و زمینهای کشاورزی نیز وارد رسوبات شده است.

کادمیم با هیچ یک از عناصر پوسته‌ای همبستگی نشان نمی‌دهد. همچنین غلظت این عنصر در همه نمونه‌ها بالاتر از رسوبات جهانی میانگین و پوسته میانگین می‌باشد. با توجه به این نتایج و نیز تغییرات کادمیم در طی مسیر رودخانه، این عنصر احتمالاً عمدتاً از منابع انسانزاد منشأ گرفته است.

کروم همبستگی بالایی با سرب ($r=0.795$) دارد. همچنین این عنصر همبستگی بالایی با عناصر پوسته‌ای از جمله اسکاندیم (0.818)، تیتانیم (0.830) و آهن ($r=0.891$) نشان می‌دهد. با توجه به تغییرات غلظت عناصر سرب و کروم در مسیر رودخانه (افزایش غلظت در محدوده شهر) منبع انسانزاد نیز احتمالاً در افزایش غلظت آنها تأثیر دارد.

جدول ۵-۷- همبستگی اسپیرمن عناصر در نمونه‌های رسوب رودخانه گرگانود

	As	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Al	Sc	Ti	Zn	Zr	Mn	Fe
As	1												
Cd	.348	1											
Cr	.396	-.112	1										
Cu	-.049	.356	.517	1									
Ni	.264	-.003	.524	.682(*)	1								
Pb	.091	.028	.795(**)	.811(**)	.683(*)	1							
Al	.604	.184	.564	.061	.287	.330	1						
Sc	.707(*)	.132	.818(**)	.249	.433	.498	.867(**)	1					
Ti	.506	.000	.830(**)	.334	.238	.511	.539	.721(*)	1				
Zn	.153	.403	.638(*)	.945(**)	.661(*)	.830(**)	.140	.389	.438	1			
Zr	.471	.007	.590	.488	.563	.454	.225	.547	.657(*)	.476	1		
Mn	.410	-.106	.480	.280	.664(*)	.357	.328	.590	.201	.274	.659(*)	1	
Fe	.652(*)	.132	.891(**)	.486	.628	.679(*)	.709(*)	.939(**)	.733(*)	.596	.705(*)	.717(*)	1

** Correlation is significant at the 0.01 level (2-tailed).

* Correlation is significant at the 0.05 level (2-tailed).

روی همبستگی بالایی با عناصر کروم ($r=0.638$)، نیکل (0.661)، مس (0.945)، سرب (0.830) دارد. همچنین ورود فاضلاب و پساب شهری باعث شده غلظت این عناصر در ایستگاههای محدوده شهر از غلظت آنها نسبت به رسوبات جهانی میانگین و پوسته میانگین بیشتر شود. بنابراین، در ورود این عناصر عوامل انسانزاد نیز سهم به سزایی ایفا نموده‌اند. منگنز همبستگی بالایی با آهن ($r=0.717$) دارد. این رابطه بالا نشانگر نقش اکسیدهای آهن و منگنز در جذب آلاینده‌ها می‌باشد.

۵-۸- گونه سازی آرسنیک

غلظت کل (Total Concentration) عناصر در رسوبات، اطلاعات کافی را درباره تحرک، زیست‌دسترس پذیری و سمناکی این آلاینده‌ها به دست نمی‌دهد و برای ارزیابی پتانسیل تحرک عناصر از رسوبات و ورود آنها به ستون آب، انجام مطالعات گونه‌سازی (speciation) با استفاده از روشهای استخراج ترتیبی (Sequential extraction) ضرورت دارد. در این مطالعه به منظور بررسی گونه سازی و تحرک پذیری عنصر آرسنیک از روش استخراج ترتیبی سه مرحله‌ای BCR (European Community Bureau of Reference) استفاده شد.

به منظور بررسی دقت و صحت نتایج تجزیه استخراج ترتیبی، مجموع غلظت آرسنیک استخراج شده توسط واکنشگرهای شیمیایی مختلف در مراحل مختلف استخراج ترتیبی، با نتایج به دست آمده از تجزیه غلظت کل آن مقایسه و درصد بازیافت (recovery) محاسبه شد:

$$\text{Recovery} = \left[\frac{C_{F1} + C_{F2} + C_{F3} + C_{F4}}{C_{\text{total}}} \right] \times 100$$

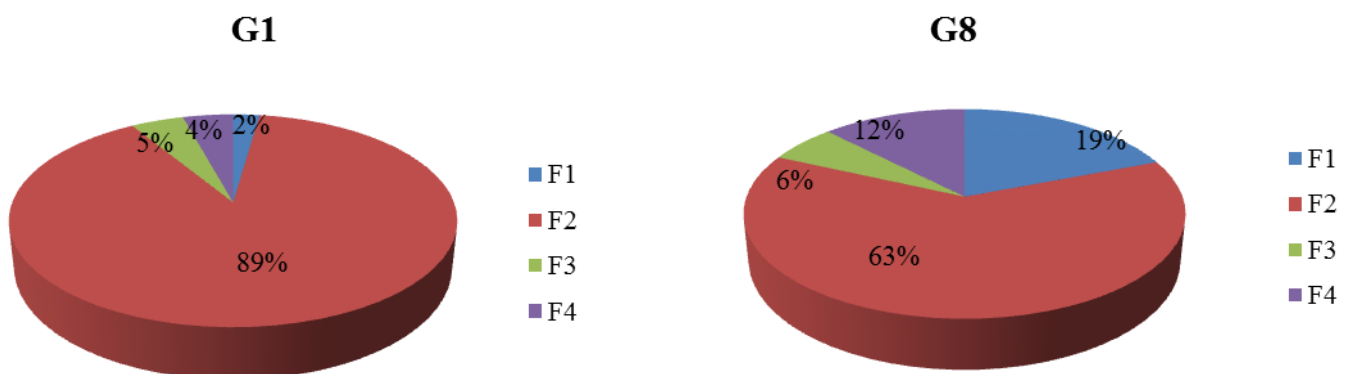
در این رابطه، C_F نمایانگر غلظت در هر فاز و C_{total} نمایانگر غلظت در فاز باقی‌مانده است. نتایج به دست آمده نشان می‌دهد که مجموع فازهای اول تا چهارم سازگاری خوبی با نتایج هضم کلی داشته و بازیافتها رضایت بخش است (در نمونه G1 بازیافت $80/7$ و در نمونه G8 بازیافت $89/86$ درصد است)؛ بنابراین روش استفاده شده قابل اطمینان و تکرارپذیر می‌باشد (فرقانی، ۱۳۸۸).

در شکل (۵-۲۱) نتایج حاصل از تجزیه استخراج ترتیبی عنصر آرسنیک نشان داده شده است. همان گونه که مشاهده می شود گونه سازی عنصر آرسنیک در نمونه بالادست (G1) و محدوده شهر (G8) به صورت زیر تغییر می نماید:

$$As_{(G1)}: F_2 > F_3 > F_4 > F_1$$

$$As_{(G8)}: F_2 > F_1 > F_4 > F_3$$

بنابراین آرسنیک در هر دو نمونه مورد مطالعه عمدتاً در فاز F2 (متصل به اکسیدهای آهن و منگنز) حضور دارد. غلظت بالای آرسنیک در این جز به دلیل تشکیل کمپلکس‌های قوی آرسنیک با هیدروکسید آهن می باشد (Wei et al. 2007). در نمونه G8 ورود فاضلاب و پساب شهری باعث افزایش غلظت آرسنیک در فازهای F1 نسبت به سایر فازها شده است (شکل ۵-۲۱).



شکل ۵-۲۱- گونه‌های مختلف آرسنیک در دو ایستگاه G1 و G2

۵-۸-۱- کد ارزیابی خطر (Risk assessment code)

این شاخص یکی از روش‌های ارزیابی خطر عناصر بالقوه سمّی می‌باشد که براساس حضور عناصر بخش‌های تبادل‌پذیر و کربناتی در گونه‌های شیمیایی استوار می‌باشد. با توجه به نتایج بدست آمده، آرسنیک در ایستگاه G1 در رده بدون خطر (۲/۳) و در محدوده شهر (ایستگاه G8) در رده خطر متوسط (۱۹/۲) قرار می‌گیرد.

۵-۸-۲- ضریب آلودگی انفرادی (Individual contamination factor)

یکی دیگر از روشهای ارزیابی تحرک عناصر محاسبه ضریب آلودگی انفرادی می‌باشد. همانطور که در فصل ۳ اشاره شد این ضریب از نسبت مجموع غلظت عنصر در بخش‌های تبادل پذیر، کربناته، اکسیدی و ماده آلی به بخش باقی‌مانده به دست می‌آید. ضریب آلودگی انفرادی عنصر آرسنیک در ایستگاه G1 مساوی ۵/۱ و در ایستگاه G8 برابر با ۵/۷ است. این امر نشانگر آلودگی بیشتر رسوبات در محدوده شهر نسبت به عنصر آرسنیک می‌باشد.

فصل ششم

نتیجه گیری و پیشنهادات

۶-۱- مقدمه

رودخانه گرگانرود یکی از مهمترین رودخانه‌های استان گلستان است. فعالیت‌های گسترده کشاورزی در مجاورت رودخانه گرگانرود در حال انجام است. همچنین بخشی از مسیر این رودخانه از داخل شهرستان گنبد کاووس (دومین شهر بزرگ استان گلستان) عبور می‌کند. بنابراین احتمال آلودگی سیستم رودخانه در اثر تخلیه فاضلاب (به ویژه نسبت به عناصر بالقوه سمی) وجود دارد. از سوی دیگر، این رودخانه در بستری آبرفتی، مسیری پر پیچ و خم را طی می‌کند و بنابراین، احتمال تغییر ویژگی‌های کیفی در اثر برهم کنش آب و رسوبات بستر وجود دارد. هدف کلی این پژوهش، ارزیابی کیفیت آب و رسوب بخشی از مسیر رودخانه گرگانرود (از محل پایین دست سد گلستان تا محل اتصال شاخه چهل‌چای) و بررسی تغییرات کیفی ناشی از عوامل طبیعی و انسان‌زاد می‌باشد. در این فصل، نتایج به دست آمده در فصل‌های پیشین، به طور خلاصه ارائه می‌شود. در انتها به منظور تکمیل این پژوهش در آینده، پیشنهادهایی برای مطالعات آتی ارائه شده است.

۶-۲- نتایج حاصل از مطالعه ویژگی‌های کیفی آب و فاضلابهای شهری

نتایج حاصل از مطالعه ویژگی‌های کیفی نمونه‌های آب و فاضلابهای شهری را می‌توان به صورت زیر خلاصه کرد:

۱- در محدوده مطالعه شده از رودخانه گرگانرود غلظت یونهای اصلی و پارامترهایی همچون جامدات محلول کل و هدایت الکتریکی تغییرات مشابهی را نشان می‌دهند. مقادیر این پارامترها در ایستگاههای بالادست رودخانه گرگانرود (پایین سد گلستان) بالا است، اما با اتصال شاخه فرعی قلی تپه غلظت یونها، هدایت الکتریکی و جامدات محلول کل کاهش می‌یابد. با دور شدن از محل اتصال شاخه فرعی قلی تپه، انحلال کانیهای مختلف و فرآیند تبادل یونی باعث افزایش غلظت یونها شده است. با ورود رودخانه به محدوده شهر، تخلیه انواع فاضلابها و پسابهای شهری باعث کاهش نسبی غلظت یونها (به جز بی‌کربنات و پتاسیم) و پارامترهای مذکور شده است. همچنین در ایستگاه

آخر، اتصال شاخه چهل چای باعث کاهش غلظت یونها شده است. یون فسفات نیز با اتصال شاخه فرعی قلی تپه کاهش داشته است، ولی در محدوده شهر تخلیه فاضلاب باعث افزایش این یون شده است.

۲- pH آب در نمونه‌های محدوده شهر، به دلیل تخلیه فاضلابها و پساب‌های شهری کاهش یافته است.

۳- غلظت یونهای اصلی و پارامترهای EC و pH در نمونه‌های آب رودخانه چهل چای، خرمالو و قلی تپه نسبت به رودخانه گرگانرود کمتر می‌باشد. غلظت پایین املاح و پارامترهای کیفی در شاخه‌های فرعی را می‌توان به نزدیکی منابع تامین کننده آب (چشمه‌های تغذیه کننده) و مسیر کوتاه این شاخه‌ها در بستر آبرفتی نسبت داد.

۴- تخلیه پساب شهر گنبدکاووس به شاخه چهل چای باعث افزایش غلظت سولفات، فسفات، منیزیم و کلسیم در این رودخانه فرعی شده است.

۵- افزایش هماهنگ غلظت سدیم و کلر در نمونه‌های آب و شاخص اشباع منفی هالیت نشان دهنده رخداد انحلال هالیت در نمونه‌ها می‌باشد. مقادیر بالاتر یون سدیم در نمونه‌های رودخانه گرگانرود نسبت به یون کلر نشانگر رخداد فرآیندهای تبادل یونی و انحلال سیلیکاتها می‌باشد.

۶- محاسبه نسبت $\text{HCO}_3^-/\text{Sum Anions}$ ، شاخص اشباع ژپیس و رابطه هماهنگ کلسیم و سولفات در نمونه‌های مورد مطالعه نشانگر انحلال ژپیس در این نمونه‌ها می‌باشد. غلظت کمتر کلسیم نسبت به سولفات در نمونه‌های آب رودخانه گرگانرود به دلیل رسوب کلسیم و یا تبادل یونی در این محدوده می‌باشد.

۷- غالب بودن یونهای قلیایی خاکی نسبت به یونهای قلیایی و مقادیر بالای جامدات حل شده کل (TDS) در تمامی نمونه‌های مورد مطالعه نشانگر تأثیر کانیهای کربناتی بر کیفیت منابع آب می‌-

باشد. مثبت بودن شاخص اشباع کلسیت، دولومیت، آراگونیت در نمونه‌ها تمایل به رسوبگذاری این کانیه‌ها را نشان می‌دهد.

۸- بررسی کیفی آب از لحاظ مصارف شرب (نمودار شولر) نشان می‌دهد که آب رودخانه گرگانرود در رده نامناسب تا نامطلوب و شاخه‌های فرعی در رده قابل قبول قرار دارند.

۹- از لحاظ معیارهای کیفی آب برای مصارف کشاورزی (شاخص خطر منیزیم و نمودار شوری)، نمونه‌های آب رودخانه گرگانرود و شاخه چهل‌چای به ترتیب در شرایط غیر قابل استفاده و قابل قبول قرار دارند.

۱۰- غلظت عناصر بالقوه سمی در نمونه‌های آب مورد مطالعه در مقایسه با استانداردهای سازمان بهداشت جهانی (WHO, 2011) بسیار بالاتر است. این امر نشانگر تأثیر تخلیه فاضلابها بر افزایش غلظت عناصر در آب می‌باشد. EC بالای نمونه‌های آب نیز به باقی ماندن این عناصر در فاز مایع و عدم جذب آنها توسط رسوبات کمک کرده است.

۳-۶- نتایج حاصل از مطالعه ویژگی‌های کیفی رسوبات

نتایج حاصل از مطالعه ویژگی‌های کیفی نمونه‌های رسوب را می‌توان به صورت زیر خلاصه کرد:

۱- در بین خصوصیات فیزیکوشیمیایی رسوب ظرفیت تبادل کاتیونی مهمترین عامل تأثیر در غلظت عناصر است. با توجه به روابط خطی بین عناصر و خصوصیات فیزیکوشیمیایی، تأثیر این عوامل بر تغییرات غلظت عناصر مورد نظر به صورت $OM > pH > CaCO_3 > CEC$ تغییر می‌یابد.

۲- با توجه به ضرایب غنی‌شدگی: عناصر آرسنیک و کادمیم در نمونه‌های رسوب به ترتیب دارای غنی‌شدگی قابل توجه و متوسط می‌باشند. عناصر نیکل، کروم، سرب، روی و منگنز غنی‌شدگی کمی در رسوبات دارند. متوسط ضریب غنی‌شدگی عناصر در نمونه‌های رسوب به صورت $As > Cd > Zn > Pb > Cr > Fe > Mn > Ni > Cu$ کاهش می‌یابد.

۳- دلیل احتمالی غلظت پایین عناصر در نمونه‌های رسوب به رغم وجود منابع متعدد آلاینده و همچنین بالا بودن غلظت عناصر در آب، EC بالای آب در محدوده مورد مطالعه است. این امر رقابت بین عناصر بالقوه سمی با فلزات قلیایی و قلیایی خاکی در اشغال مواضع جذبی رسوب را افزایش می‌دهد، و در این رقابت، عناصر بالقوه سمی در آب باقی می‌مانند، بنابراین جذب آنها توسط رسوبات محدود می‌گردد.

۴- محاسبه ضرایب زمین‌شیمیایی در نمونه‌های رسوب نشان می‌دهد که آلودگی نمونه‌های رسوب در ایستگاه‌های داخل شهر و نیز نمونه رودخانه چهل‌چای نسبت به سایر ایستگاه‌ها بالاتر است. این امر ناشی از تخلیه فاضلاب‌های تصفیه نشده شهر گنبد به رودخانه گرگانرود و شاخه فرعی چهل‌چای می‌باشد.

۵- نتایج حاصل از استخراج ترتیبی عنصر آرسنیک نشان می‌دهد که این عنصر عمدتاً همراه با اکسیدهای آهن و منگنز حضور دارد. دلیل این امر، تمایل زیاد این عنصر به تشکیل کمپلکس‌های قوی با اکسیدهای آهن و منگنز می‌باشد. در ایستگاه G8 (محدوده شهر) غلظت آرسنیک در فازهای غیرباقی‌مانده نسبت به ایستگاه G1 افزایش می‌یابد. این امر احتمالاً ناشی از افزایش غلظت این عنصر در اثر عوامل انسانزاد (تخلیه فاضلاب به رودخانه) است. در جزء تبادل پذیر و کربناته صفر و لی در سایر فازها به نسبت مساوی تقسیم شده است. محاسبه شاخص کد ارزیابی خطر با استفاده از نتایج استخراج ترتیبی نیز نشان‌دهنده افزایش خطر تحرک پذیری این عناصر در محدوده شهری می‌باشد. همچنین ورود فاضلاب‌ها و پساب‌های شهری باعث افزایش ضریب آلودگی انفرادی عنصر آرسنیک در ایستگاه محدوده شهر شده است.

۴-۶- پیشنهاداتی برای مطالعات آینده

به منظور تکمیل این مطالعه، انجام پژوهشهای زیر پیشنهاد می‌شود:

- ۱- ارزیابی آلودگی آب رودخانه به فلزات بالقوه سمّی، مدلسازی گونه‌سازی عناصر در نمونه‌های آب، و تعیین دقیق منشأ عناصر
- ۲- ارزیابی کیفیت آب زیرزمینی در محدوده شهر گنبد کاووس و تأثیر آن بر کیفیت آب رودخانه
- ۳- ارزیابی آلودگی میکروبی ناشی از تخلیه فاضلابها
- ۴- تعیین کمی سهم منابع مختلف آلاینده در محدوده مورد مطالعه
- ۵- بررسی نحوه تغییرات ویژگیهای کیفی آب و رسوب از پایین دست شهر گنبد کاووس تا سد وشمگیر
- ۶- پایش کیفی و ارزیابی آلودگی آب رودخانه گرگانرود در فصول تر و خشک

منابع

- احمدی، ح.، فیض‌نیا، س.، (۱۳۷۸)، "سازندهای دوره کواترنر (مبانی نظری و کاربردی آن در منابع طبیعی)"، انتشارات دانشگاه تهران، ۵۵۶ ص.
- اسماعیلی ساری، ع.، (۱۳۸۱) "آلاینده‌های بهداشت و استاندارد در محیط زیست"، انتشارات نقش مهر، ۲۲۳ ص.
- آقانباتی، ع.، (۱۳۸۹)، "زمین‌شناسی ایران"، چاپ سوم، انتشارات سازمان زمین‌شناسی و اکتشافات معدنی کشور، ۵۸۶ ص.
- بنی‌اسدی، ع.، دولتی‌ارده‌جانی، ف.، رفسنجانی، ع.، بنی‌اسدی، (۱۳۸۷)، "بررسی و پراکنش میزان فلزات سنگین موجود در رسوبات بستر رودخانه شور معدن مس سرچشمه"، دومین همایش بین‌المللی بین‌المللی مهندسی محیط زیست، ص ۱-۷.
- حمزه، م.ع.، میرزایی، م.، مظفری، ح.، (۱۳۸۸)، "بررسی تغییرات غلظت سرب، روی، مس و کادمیوم در محیط زیست شهری کرمان"، *مجله علوم و تکنولوژی محیط زیست*، دوره یازدهم، شماره ۳، ص ۱۶۱-۱۷۵.
- حمزه، م.ع.، بومری، م.، رضایی، ح.، بسلکه، غ. ر.، (۱۳۹۰)، "ژئوشیمی زیست محیطی فلزات سنگین در رسوبات ساحلی خلیج گواتر، منتهی‌الیه جنوب شرقی ایران"، *نشریه علمی- پژوهشی اقیانوس‌شناسی*، جلد ۱۰، ص ۲۰-۱۱.
- خلقی، م.، (۱۳۸۰) "مدلهای ریاضی در جریان آب زیرزمینی، از تئوری تا کاربرد"، انتشارات دانشگاه تهران، ۱۰۷ ص.
- خاکپور، ا.، مهرداد، ن.، نوری، ن.، سروش، م.، (۱۳۸۸)، "ارزیابی وضعیت کیفی رودخانه گرگانود با تکیه بر مطالعات میدانی"، سومین همایش تخصصی مهندسی محیط زیست، ص ۱-۲۰.
- شاپوری، م.، ذوالریاستین، ن.، آذرباد، ح.، (۱۳۸۹)، "ارزیابی سریع کیفیت آب رودخانه گرگانود بر پایه شاخص‌های زیستی"، *فصلنامه علوم و فنون منابع طبیعی*، سال پنجم، شماره سوم، ص ۱۱۵-۱۲۹.
- شمعانیان، غ. ح.، رقیمی، م.، یخکشی، ا.، احمدی، م. ح.، یار محمدی، م.، دهقان، ح.، (۱۳۸۴)، "هیدروشیمی منابع زیرزمینی در حوضه آبریز گرگانود- قره‌سو، استان گلستان"، نهمین همایش انجمن زمین‌شناسی ایران، دانشگاه تربیت معلم، ص ۱۹۸-۱۹۰.
- صباحی، ح.، فیضی، ح.، ویسی، ه.، اسیلان، ک.، (۱۳۸۹)، "بررسی تاثیر فعالیت‌های کشاورزی بر کیفیت آب رودخانه سیکان"، *مجله علوم محیطی*، شماره ۵، ص ۲۳-۳۰.
- فرقانی، گ.، (۱۳۸۸)، زمین‌شناسی زیست محیطی و منشأ عناصر سنگین در دریاچه مهارلو، جنوب شرق شیراز، پایان‌نامه دکتری، ۳۲۲ ص.

- کارآموز، م.، کراچیان، ر.، (۱۳۸۲)، "برنامه‌ریزی و مدیریت کیفی سیستمهای منابع آب"، مرکز نشر دانشگاهی، ۴۰۴ ص.
- کریمی، غ. ح.، (۱۳۸۹)، "بررسی منابع آب و آلاینده‌های آبهای سطحی گرگانرود استان گلستان"، نخستین کنفرانس ملی پژوهشهای کاربردی منابع آب ایران، شرکت آب منطقه‌ای کرمانشاه، ص ۵۱۱-۵۰۷.
- محمدی، ا.، طهماسبی، ا.، قره‌محمودلو، م.، جعفری، س.، (۱۳۸۷)، "بررسی تغییرات مورفولوژیکی رودخانه گرگانرود در مجاورت شهر گنبد"، سومین کنفرانس مدیریت منابع آب ایران، دانشگاه تبریز، ص ۷-۱.
- مقدم، ا.، حاجی، س.، (۱۳۸۶)، "مدیریت بهینه آبیاری در کنترل شوری اراضی مجاور رودخانه گرگانرود با توجه به تاثیر دوره-های آبی بر شاخص‌های کیفی آب"، دومین همایش ملی کشاورزی و بوم‌شناختی ایران، ص ۸۱۴-۷۹۷.
- مهرداد، ن.، خاکپور، ا.، خزاعی، ن.، (۱۳۸۹)، "بررسی کیفیت آب در حوضه رودخانه گرگانرود به کمک مدل QUAL2K"، چهارمین همایش و نمایشگاه تخصصی مهندسی محیط زیست، ص ۹-۱.
- سعیدی، ا.، عندلیبی، م.، (۱۳۷۱)، نقشه زمین شناسی ۱:۲۵۰۰۰۰ گنبدکاووس، سازمان زمین شناسی و اکتشافات معدنی.
- Acosta, A., Faz, A. Martinez, S. (2009) "Identification of heavy metal sources by multivariable analysis in a typical Mediterranean city (SE Spain)", *J. Environ. Monit. Assess.*, Vol. 169, PP.519-530.
- Adepoju, M., Adekoya, J. (2012) "Distriution and assessment of heavy metal sediment and of the river ORLE, Southwestern Nigeria". *J of Sustain. Develop. and Environ. Protec.*, Vol.2, PP. 78-97.
- Aloupi, M., Angelidis, M. (2001) "Geochemistry and anthropogenic metal in the coastal sediment of the island of Lesvos, Aegean sea", *j. Environ. Pollut.*, Vol 113, PP.211-219.
- Al-Juboury, A. (2009) "Natural Pollution By Some Heavy Metals in the Tigris River, Northern Iraq", *J. Environ. Res.*, Vol.3(2), PP.189-198.
- Banerjee, R., Ghosh, A. (2012), "Evaluation of ecological characteristics of river Damodar Adjacent to Anasol Industrial Complex, West Bengal (India)", *Int. J. Environ. Sci.*, Vol.2, PP.1314-1322.
- Bhardwaj, V., Singh, D., Singh, A. (2010) "Water quality of the Chhoti Gandak River using principal component analysis, Ganga Plain, India, *J. Earth Syst. Sci.*, Vol. 119, No. 1, pp. 117-127.
- Boudaghi, H., Yunesian, M., Mahvi, A., Mohammadi, M., Dehghani, M., Nazmara, Sh. (2011) "Cadmium, Lead and Arsenic Concentration in Soil and Underground Water and its Relationship with Chemical Fertilizer in Paddy Soil" *J Mazand Univ Med Sci*, Vol. 22, PP. 20-28.
- Bowen, H. (1979) "*Environmental Chemistry of the Elements*", Academic, London New York Toronto, 333 PP.

- Eby, G., N. (2004) “*Principles of Enviromental Geochemistry , university of Massachussts*”, THOMSON, PP.571.
- Ghrefat, H, Yusuf, N.(2006) “Assessing Mn, Fe, Cu, Zn, and Cd pollution in bottom sediments of Wadi Al-Arab Dam, Jordan”, *J.Chemosphere*, doi:10.1016.
- Giridharan, L.,Venugopal, T., Jayaprakash, M. (2010) “Identification and evaluation of hydrogeochemical processes on river Cooum, South India”, *J. Environ. Monit. Assess.*, Vol. 162, PP.277–289.
- Hieu, H.,Swennen, R., Damme, A. (2010) “Distribution and contamnition status of heavy metals in esturine sediment in Cuaong harbor, halong by, *J. Geo. Belg. ,* Vol.13, PP. 37-47.
- Hong Wu, G., Cao, S., Chen, Sh. Cao, F.(2011) “Accumulation and remobilization of metals in superficial sediments in Tianjin, China”, *J. Environ. Monit. Assess*, Vol. 173, PP.917–928.
- Hounslow, A.W.(1995) “*water quality data :Analysis and interpretation*”, CRC-Press, 1st edition, PP.416.
- Hoque, R.R., Goswami, K. G., Kusre, B. C., Sarma, K. P. (2011) “Distribution and solid-phase speciation of toxic heavy metals of bed sediments of Bharali tributary of Brahmaputra River”, *J. Environ. Monit. Assess.*, Vol.177, PP. 457–466.
- HongWu, G., Shan Cao, sh., Rong Chen, Ting Cao, sh. (2011) “Accumulation and remobilization of metals in superficial sediments in Tianjin, China”, *J. Environ. Monit. Assess.*, Vol. 173, PP.917–928.
- Jalali, M. (2005) “Major ion chemistry of groundwaters in the Bahar area, Hamadan, western Iran”, *J. Environ. Geol. ,* Vol. 47, PP. 763–772.
- JingLan, F., Liang, W., Hui, S., Peng, S., Fu, L.,(2010) “Metals in water and surface sediments from Henan reaches of the Yellow River, China”, *J. Sci. China Chem.*, Vol.53 , PP. 1217–1224.
- Jain, C.K. (2003) “Metal fractionation study on bed sediments of River Yamuna India, *J. Water Res.*, Vol.38, PP.569- 578.
- JingLan, F., GuoLiang, W., JianHui, S., ShengPeng, S, XiangFu, L.(2010) “Metals in water and surface sediments from Henan reaches of the Yellow River, China, *J.Sci. China. Chem.*”, Vol.53, PP.1217–1224.
- Joshi, U.M, Bramanian, R.(2010) “Characteristics and environmental mobility of trace elements in urban runoff”, *J. Chemosphere*, Vol. 80, PP.310–318.
- Joshi, D., Kumar, A., Agrawal, N. (2009) “Assessment of the irrigation water quality of river Ganga in hariwar district”, *J. Chem.*, Vol2, PP.285-292.

- Karbassi, A. R., Monavari, S. M., Bidhendi, N., Nouri, J., Nematpour, K. (2008) "Metal pollution assessment of sediment and water in the Shur River", *J. Environ. Monit. Assess.*, Vol.147, PP.107–116.
- Karalik, M. (1999) "A rapid procedure for environmental sampling and evaluation of polluted sediments", *Appl. Geochem.*, Vol.14, PP. 807-816.
- Karaer, F., Ukbali, A. (2006) "Monitoring of water quality and assessment of organic Pollution loading the Nilufer stream, Turkey", *J. Environ. Monit. Assess.*, Vol.114, PP 391–41.
- Kalembkiewicz, J., Sitarz-Palczak, E. (2005) "Validation and Optimization of Conditions for the Sequential Extraction of Manganese from Ash", *Pol. J. Environ. Stud.*, Vol. 14, PP. 41-47.
- Khan, I., Ullan, H., Imran, M. (2007) "Nitrate Pollution in Surface and Ground Water in Western Malaysia", *J. Chem. Soc. Pak*, Vol.29, PP.315-320.
- Krishna, A., Mohan, K., Murthy, N. (2001) "A multivariate statistical approach for monitoring of heavy metals in sediments: A case study from Wailpalli Watershed, Nalgonda District, Andhra Pradesh, India", *J. Environ. Earth Sci.*, Vol. 3(2), PP. 103-113.
- Lang, Y., Liu, C., Zhao, Zh., Li, S., Han, G. (2006) "Geochemistry of surface and ground water in Guiyang, China: Water/rock interaction and pollution in a karst hydrological system", *J. Appl. Geochem.*, Vol. 2, PP.887-903.
- Lasheen, M. R., Ammar N. S. (2009) "Speciation of some heavy metals in River Nile sediments, Cairo, Egypt", *J. Environmentalist*, Vol. 29, PP.8–16.
- Lin, J., Chen, Sh. (1998) "Relationship between adsorption of heavy metal and organic matter in river sediments", *J. Environ. Int.*, Vol. 24. No. 3, pp. 345-352.
- Luo, W., Lu, W., Wang, T., Hu, W., Jiao, W., Naile, J., Khim, J., Giesy, J. (2010), "Ecological risk assessment of arsenic and metals in sediments of coastal areas of northern Bohai and Yellow Seas, China", *J. AMBIO*, Vol. 39, PP. 367–375.
- Lors, C., Tiffreau, C., Laboudigue, A. (2004) "Effects of bacterial activities on the release of heavy metals from contaminated dredged sediments", *J. Chemosphere*, Vol. 56, PP. 619–63.
- Lin, J., Chen, Sh., (1998) "The relationship between adsorption of heavy metal and organic matter in river sediments", *J. Environ. Int.*, Vol. 24, pp. 345-352.
- Marghade, D, Malpe, D., Zade, A. B. (2012), "Major ion chemistry of shallow groundwater of a fast growing city of Central India", *J. Environ. Monit. Assess.*, Vol. 184, PP. 2405–2418.
- Mustapha, A. (2011) "Identification of anthropogenic influence on water quality of Jakara river, northwestern Nigeria" *J. Appl. Sci. Environ. San.*, Vol.7 (1), PP. 11-20.

- Mohiuddin, K. M. , Otomo, K, Ogawa, a., Shikazono, Y. (2011) “Seasonal and spatial distribution of trace elements in the water and sediments of the Tsurumi River in Japan”, *J Environ Monit Assess*, DOI 10.1007/s10661-011-1966-1.
- Nasher, Gh., Al-Sayyaghi, A. , Al-Matary, A. (2011) “Identification and evaluation of the hydrogeochemical processes of the lower part of Wadi Siham catchment area, Tihama plain, Yemen”, *Arab J. Geosci*, DOI 10.1007/s12517-011-0471-8.
- Nabizadeh, R., Mahvi, A., Mardani, G., Yunesian, M.,(2005) “Study of heavy metals in urban runoff” , *J. Environ. Sci. Tec.*, Vol. 1, pp. 325-333.
- Naji, A. (2010) “Chemical speciation and contamination assessment of Zn and Cd by sequential extraction in surface sediment of Klang River, Malaysia”, *Microchem. J.*, Vol.95, PP.285–292.
- Paul, Sh. (2001) “Geochemistry of bottom sediments from a river-estuary-shelf mixing zone on the tropical southwest coast of India”, *Bulletin of the Geological Survey of Japan*, vol. 52, PP.371-382.
- Ping, Z., hai, G., mei, L., Gang, L., Ke-xu, , J.(2006) “Impact of anions on the heavy metals release from marine sediments”, *J. Environ. Sci.*, Vol. 18, No. 6, pp. 116-122.
- Praveena, S. M., Ahmed, A., Radojevic, M., Abdullah, M. H., Aris , A. Z.(2007) “Factor-Cluster Analysis and enrichment study of mangrove sediment -an example from MANGROVE SABAH”, *The Malays. J. Analyt. Sci.*, Vol 11, PP. 421 – 430.
- Peter , E., Gbadegesin, A.(2011) “Spatial Relationships of Urban Land Use, Soils and Heavy Metal Concentrations in Lagos Mainland Area”, *J. Appl. Sci. Environ. Manage*, Vol. 15 (2) 391 – 399.
- Razmkhah, H., Abrishamchi, A., Torkian, A. (2010) “Evaluation of spatial and temporal variation in water quality by pattern recognition techniques: A case study on Jajrood River (Tehran, Iran). *J. Environ. Manag.*, Vol.91, PP.852 – 860.
- Ravikumar, P. , Somashekar, R. K.(2011) “A geochemical assessment of coastal groundwater quality in the Varahi river basin, Udupi District, Karnataka State, India”, *Arab J. Geo. Sci*,Vol.30, PP. 51- 74.
- Rybicka, E., Kyziol, J. (1991) “Clays and clay minerals as the natural barriers for heavy metals in pollution mechanism- illustrated by Polish rivers and soils, *J Mitt, österr. geol. Ges.*, Vol.83, PP.163-176.
- Rubio, B., Nombela, M. A. (2000) “Geochemistry of Major and Trace Elements in Sediments of the Ria de Vigo (NW Spain): an Assessment of Metal Pollution”, *Marine Pollution Bulletin*, Vol. 40, No. 11, pp. 968-980.
- Saeedi, M., Hosseinzadeh, M., Rajabzadeh, M. (2011) “Competitive heavy metals adsorption on natural bed sediments of Jajrood River, Iran”, *j.Envir. Earth Sci* , Vol.62, PP.519–527.

- Samsudin, M.S., Juahir, H., Sharifuddin, Z., Adnan, N.(2011) “Surface River Water Quality Interpretation Using Environmetric Techniques: Case Study at Perlis River Basin, Malaysia”, *J. Environ. Protect.*, Vol.1 No.5 , PP.1-8.
- Solomon, W. , Forstner, U. (1984) “Metals in Hydrocycle”, New York: Springer Verlag. Berlin, p 349
- Sankar, R., Ramkumar, L., Rajkumar, M., Sun, J., Ananthan, G.(2010) “Seasonal variations in physico-chemical parameters and heavy metals in water and sediments of Uppanar estuary, Nagapattinam, India”, *J. Envir. Bio.*, Vol .31, PP. 681-686.
- Shi-jun, w., Dan, w., hua, Y. (2002) “Urbanization and its impacts on water Environmen in tumen river on basin”, *J.Chinese Geogr. Sci.*, Vol 12, pp. 273 -281.
- Stone, M., Dropo, S. (1994). “ Disturbution of lead, copper and zinc in Size- fractionated river bed sediment in two agricultured cathment of souththern Ontario, canada”, *j. environ. Pollut.*, Vol.93, PP.353- 362
- Sutherland, R,A., (2000), "Bed sediment-associated trace metals in an urban stream, Oahu, Hawaii". *J.Environ Geol*, 39, pp 611– 27.
- Tokalio, E., Kartal, S., Birol, G. (2003) “Application of a Three-Stage Sequential Extraction Procedure for the Determination of Extractable Metal Contents in Highway Soils” , *Turk. J. Chem.*, Vol. 27 , PP.333 – 346.
- Turekian, K.K., Wedieohl, K. (1961) “*Distribution of the elements in some major units of the earth crust*”, *Bull Geol Soc Am*, Vol. 2, PP. 227-254.
- Verma, K., Saksena, D.N. (2010) “Impact of Pollution on Sewage Collecting River Kalpi (Morar) Gwalior (M.P.) with special reference to Water quality and Macrozoobenthic fauna”. *J. Exp. Biol. Sci*, Vol 1 , pp. 155-161.
- Wakida, F. T., Ruiz, D., Pena, J., Ventura, J. G., Diaz, C., Flores, E.(2008) “Heavy metals in sediments of the Tecate River, Mexico”, *J. Environ. Geo.* , Vol. 54, PP.637–642.
- Wei, CH., Guang, Q., Thye, L., cheong, Ch. (2007) “Speciation of heavy metals in surface sediments from Suzhou Creek”, *J. Shanghai University*, Vol.11(4), PP.415–425.
- Wen, X., Allen, H.,(1998) “Mobilzation of heavy metals from Le An River Sediment”, *The Sci. Total environ*,” Vol. 227, PP. 101-108.
- World Health Organization. (2011) “Guidelines for Drinking-water Quality, Geneva, Switzerland1:Recommendations (Fourth edition), Geneva, PP.541
- Yi, Q., Dou, X.D., Huang, Q.R., Zhao, X.Q. (2012) “Pollution Characteristics of Pb, Zn, Cd in the Bijiang River”, *Procedia Envirom. Sci.*, Vol.13, PP.43-52.

Zhao, Sh., Feng, F., Yang, Y., Niu, J., Shen, Zh. (2012) “Risk assessment of sedimentary metals in the Yangtze Estuary: New evidence of the relationships between two typical index methods”, *J. Hazard. Mater.*, Vol.14573, No. of Pages 9.

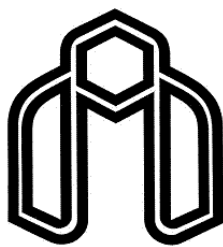
Zhou, X., D., Kot, S., C., 1995, “Heavy metals ion adsorption on sediments of the Weiho and Hanjiang rivers, China”, *J. Environ. Hydr.* Vol. 3(2), PP. 280-289.

Zhou, F., Guo, H., Liu, L. (2007) “Quantitative identification and source apportionment of anthropogenic heavy metals in marine sediment of Hong Kong”, *J. Environ. Geol.* , Vol. 53, PP.295–305.

Abstract

Gorganroud is an important river in Golestan province, which plays an important role in province water supply. This study aimed to assess the quality of Gorganroud water and sediment at Gonbad-e-Kavoos district. For this purpose, 30 water, 6 wastewater and 10 sediment sample and were collected. the concentration of major ions, phosphate and nitrate of in water samples as well as the concentration of potentially toxic elements in sediment samples were measured using standard methods. The hydrochemical investigations show that the prevailing water types of Gorganroud and its turbiturries are Na-SO_4^{2-} and Na-HCO_3^- , respectively. The concentrations of major ions in upstream were high, but the entrance of turbitouries enhances the Gorganroud water quality for drinking and agricultural uses. Along the river path, the processes of mineral dissolution (gypsum, halite and anhydrite) and ion exchange occur, which deteriorate the water quality. Urban sewages and effluents have better quality than river water samples, thus, the major reasons for the low water quality of Gorganroud are natural processes (i.e. evaporation, mineral dissolution, etc.). The concentration of potentially toxic elements in sediment samples were evaluated using geochemical indices (EF, CF, PLI) and statistical analysis. The results confirm the effect of anthropogenic sources (i.e. agricultural runoff and urban sewage) on the elemental content of sediments, especially within the Gonbad City district. The concentration of Pb, Cr, Cr, Zn, and As was high Compared to in mean Concentration of world sediments. The results of three-step sequential extraction of As confirms the effects of anthropogenic activities on sediment contamination.

Keywords: Gorganroud River, water quality, sediment contamination, Gonbad –e- Kavoos



Shahrood University of Technology
Faculty of Earth Sciences

**Assessment of water and sediment quality of Gorganrood River
in Gonbad area, Golestan Province**

Abbas Teimori

Supervisor:
Dr. Giti Forghani

February 2013