



دانشگاه صنعتی شاهرود

دانشکده علوم زمین

گروه آب‌شناسی و زمین‌شناسی زیست محیطی

پایان نامه کارشناسی ارشد زمین‌شناسی زیست محیطی

عنوان

ارزیابی کیفیت و آلودگی آب و رسوبات بستر رودخانه سیاهرود، منطقه
قائم‌شهر، استان مازندران

شیما رستمی

استاد راهنما

دکتر افشین قشلاقی

اساتید مشاور

دکتر غلامحسین کرمی

مهندس رویا مصطفوی

بهمن ۱۳۹۱








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

پایان نامه کارشناسی ارشد خانم شیما رستمی

تحت عنوان: ارزیابی کیفیت و آلودگی آب و رسوبات بستر رودخانه سیاهرود، منطقه قائمشهر، استان مازندران

در تاریخ ۹۱/۱۱/۲۳ 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 غلامحسین کرمی مهندس مصطفوی		نام و نام خانوادگی : دکتر افشین قشلاقی

امضاء	نماینده تحصیلات تکمیلی	امضاء	اساتید داور
	نام و نام خانوادگی : دکتر بهمن‌دهرآزما		نام و نام خانوادگی : دکتر غلام عباس کاظمی
			نام و نام خانوادگی : دکتر هادی جعفری



دانشگاه صنعتی شاهرود

مدیریت تحصیلات تکمیلی
فرم شماره (۶)

بسمه تعالی

شماره :

تاریخ :

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 خانم شیما رستمی رشته زمین شناسی گرایش زیست محیطی تحت عنوان ارزیابی کیفیت و آلودگی آب و رسوبات بستر رودخانه سیاهرود، منطقه قائمشهر، استان مازندران که در تاریخ ۹۱/۱۱/۳۰ با حضور هیأت محترم داوران در دانشگاه صنعتی شاهرود برگزار گردید به شرح ذیل اعلام می گردد:

<input type="checkbox"/> مردود	<input type="checkbox"/> دفاع مجدد	<input checked="" type="checkbox"/> قبول (با درجه عالی - امتیاز ۱۶)
--------------------------------	------------------------------------	---

۱- عالی (۲۰-۱۹)

۲- بسیار خوب (۱۸/۹۹-۱۸)

۳- خوب (۱۶-۱۷/۹۹)

۴- قابل قبول (۱۵/۹۹-۱۴)

۵- نمره کمتر از ۱۴ غیر قابل قبول

عضو هیأت داوران	نام و نام خانوادگی	مرتبه علمی	امضاء
۱- استاد راهنما	دکتر افشین قشلاقی	استادیار	
۲- استاد مشاور	دکتر غلامحسین کرمی مهندس رویا مصطفوی	استادیار	
۳- نماینده شورای تحصیلات تکمیلی	دکتر دهیارزما		
۴- استاد ممتحن	دکتر کاظمی		
۵- استاد ممتحن	دکتر جعفری		

رئیس دانشکده :

تعهد نامه

اینجانب شیما رستمی دانشجوی دوره کارشناسی ارشد رشته زمین شناسی زیست محیطی دانشکده علوم زمین دانشگاه صنعتی شاهرود نویسنده پایان نامه **ارزیابی کیفیت و آلودگی آب و رسوبات بستر رودخانه سیاهرود، منطقه قائمشهر، استان مازندران** تحت راهنمایی دکتر قشلاقی:

- 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 ۱۳۹۱/۱۱/۳۰



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.

ز می توانم مویشان را که در راه عزت من سفید شد، سیاه کنم و نه برای دست های پینه بسته شان که ثمره تلاش برای افتخار من است، مریبی دارم...

پس توفیق ده که هر لحظه سکر کز ارشان باشم و ثنیه های عمرم را در عصای دست بودشان بگذرانم....

تقدیم بر....

پدرو مادر مهربانم

تشکر و قدردانی

پس از حمد و سپاس خداوند مهربان که قدرت و توان سرانجام رساندن این کار را به من عنایت فرمود بر خود لازم می دانم از استاد فرهیخته ام جناب آقای دکتر قشلاقی که در طول مدت انجام این پایان نامه از رهنمودهای علمی و اخلاقی ایشان بهره مند شدم تشکر کنم و خداوند بزرگ را شاکرم که افتخار شاگردی

ایشان را نصیب نمود. از استادان گرامی جناب آقای دکتر کرمی، خانم دکتر فرقانی و مهندس مصطفوی به خاطر راهنمایی‌های علمی ارزنده‌شان بسیار سپاسگزارم.

از عوامل و کارکنان شرکت سهامی آب منطقه‌ای مازندران، مهندس زبردست، محبوبی و متصدی آزمایشگاه، مهندس خلردی که در این راه مرا مورد لطف و همراهی خویش قرار داده‌اند، کمال تشکر و قدردانی را دارم.

بر خود لازم می‌دانم که از تمامی اساتید و کارمندان محترم دانشکده، جناب آقای دکتر فردوست، دکتر کاظمی، دکتر دهرآزما، دکتر حافظی مقدس، دکتر جعفری و سرکار خانم مهندس فارسی، مهندس سعیدی و جناب آقای مهندس خانعلی‌زاده تقدیر و تشکر نمایم. از همکلاسی‌های مهربانم خانم‌ها، غیورانه، امیری، آذریپیکان، رحمتی، تندیس و آقایان تیموری، مزینانی، امامی و آدینه‌وند کمال تشکر و قدردانی را دارم. همچنین همراهی و لطف بی‌دریغ یاران قدیمی دوران تحصیل جناب آقای مهندس هدایت‌خواه، خانم حیدرپور، خانم درزی و به‌ویژه دوست همیشگی‌ام خانم حیات‌الغیب که سال‌ها در کنار ایشان زندگی و تحصیل نموده‌ام را گرامی می‌دارم.

چکیده

رودخانه سیاهرود یکی از رودخانه‌های استان مازندران است که در محدوده مطالعاتی قائمشهر- جویبار واقع شده است. در مطالعه حاضر به ارزیابی کیفی آب و همچنین بررسی غلظت عناصر سنگین (Zn و Pb، Ni، Cu، Cr، Cd، As) در آب و رسوبات این رودخانه پرداخته شده است. پس از انجام مطالعات کتابخانه‌ای و جمع‌آوری کلیه اطلاعات لازم، بازدیدهای میدانی از منطقه به عمل آمده و در طی آن ۱۵ نمونه آب و رسوب در طول رودخانه برداشت گردید. به‌منظور ارزیابی آلودگی فلزات سنگین در رسوبات، علاوه بر آنالیز عناصر به روش ICP-OES، آزمایش‌های دانه‌سنجی، تعیین درصد رس، اندازه‌گیری pH و درصد ماده آلی نیز بر روی نمونه‌های رسوب انجام شد. همچنین برای تعیین فازهای ژئوشیمیایی فلزات در نمونه‌های رسوب بر روی برخی از آنها

روش استخراج سه مرحله ای (BCR) انجام گرفت. برای ارزیابی کمی شدت آلودگی در رسوبات، از شاخص‌های ژئوشیمیایی چون ضریب غنی‌شدگی (EF) و شاخص زمین‌انباشت (Igeo)، استفاده شد و در تحلیل آماری داده‌ها نیز از روش‌هایی چون تحلیل همبستگی، آنالیز خوشه‌ای (CA) و تحلیل مؤلفه اصلی (PCA) استفاده گردید. نتایج حاصل از آزمایش‌های دانه‌سنجی نشان داد در ایستگاه‌های ابتدایی رسوبات دانه درشت‌تر هستند و به سمت انتهای رودخانه، کاملاً دانه‌ریزتر می‌شوند. مواد آلی رسوبات دامنه‌ای بین ۰/۱٪ (در ایستگاه شماره ۱۵) تا ۱۰/۶٪ (در نمونه ۱۲) را در بر می‌گیرد. همچنین pH تمامی نمونه‌های آب و رسوب در رده کمی قلیایی قرار دارد و تغییرات زیادی نشان نمی‌دهد. با توجه به غلظت کل فلزات در نمونه‌های رسوب و روند تغییرات غلظت کل آنها در طول رودخانه مشخص شده است که همه فلزات مورد بررسی، در برخی ایستگاه‌ها، و عنصر کادمیم در همه نقاط نمونه‌برداری، غلظتی بیش از غلظت میانگین رسوبات جهانی دارند. نتایج آنالیز استخراج ترتیبی دلالت بر زیست‌دسترس پذیری عناصر کادمیم و سرب در نمونه‌ها دارد. ضریب غنی‌شدگی (EF) محاسبه شده برای عناصر نشان داد که سرب (۱۲ تا ۱/۶)، آرسنیک (۲۴ تا ۵) و کادمیم (۱۴ تا ۲)، نسبت به دیگر عناصر مورد بررسی غنی‌شدگی بیشتری دارند. شاخص زمین‌انباشت (Igeo) فلزات کادمیم، سرب و کروم نیز در رده آلودگی متوسط و دیگر فلزات در رده غیر آلوده قرار می‌گیرند. بر اساس نتایج حاصل از تحلیل‌های آماری چند متغیره نتیجه‌گیری شد که فلزاتی چون نیکل، روی، مس و کروم دارای منشاء عمدتاً زمین‌زاد (طبیعی) و فلزات سرب و کادمیم به احتمال زیاد دارای منشاء غیر طبیعی می‌باشند. عنصر آرسنیک نیز احتمالاً دارای منشاء دوگانه طبیعی-انسان‌زاد است. در بررسی کیفی آب رودخانه سیاهرود، نیز علاوه بر تعیین غلظت کاتیون‌ها و آنیون‌های اصلی، برخی پارامترهای فیزیکوشیمیایی و غلظت عناصر سنگین در آنها اندازه‌گیری شده و سپس با استفاده از نسبت‌های یونی مختلف، و نمودارهای هیدروشیمیایی مربوطه کیفیت و فرایندهای کنترل کننده اصلی نمونه‌های آب مورد بررسی قرار گرفت. نتایج اندازه‌گیری‌ها به طور کلی نشان داد که آب رودخانه سیاهرود از نظر فلزات سنگین آلودگی بالایی ندارد اما در برخی ایستگاه‌ها سرب و آرسنیک بیش از استاندارد WHO قرار دارند. تیپ آب این رودخانه نیز در بیشتر نقاط (به جز دو نمونه آخر) بیکربناته و رخساره آن کلسیک بدست آمد که در رده آب‌های کاملاً سخت قرار می‌گیرد. همچنین مشخص شد که تبادل یونی، نفوذ شورابه دریا به داخل رودخانه، انحلال کربنات‌ها و ورودی‌های انسان‌زاد، فرایندهایی هستند که موجب تغییرات غلظت آنیون‌ها و کاتیون‌های اصلی و کیفیت آب رودخانه گردیده‌اند. ارزیابی مناسب بودن آب این رودخانه (برای مصارف شرب و کشاورزی) با استفاده از نمودارهای شولر و ولیکاکس نیز مبین آن است که آب رودخانه سیاهرود به طور کلی برای مصارف کشاورزی مانعی ندارد ولیکن به علت غلظت بالای یون‌های سولفات، سدیم و کلر، برای مصارف شرب چندان مناسب نیست.

کلید واژه: رودخانه سیاهرود، آلودگی، رسوب، آب، قائمشهر، مازندران

لیست مقالات مستخرج از پایان نامه

- بررسی آلودگی فلزات سنگین در رسوبات بستر رودخانه سیاهرود (منطقه قائمشهر، استان مازندران)،

شانزدهمین همایش انجمن زمین‌شناسی ایران، دانشگاه شیراز، شهریور ۹۱.

- ارزیابی کیفیت آب رودخانه سیاهرود و امکان استفاده از آن برای مصارف شرب و کشاورزی، سی و یکمین گردهمایی علوم زمین، سازمان زمین‌شناسی و اکتشافات معدنی کشور، آذر ۹۱.

فهرست مطالب

صفحات

عنوان

فصل اول: کلیات ۱

۱-۱- مقدمه ۲

۲-۱- بیان مسئله ۲

۳-۱- اهداف تحقیق ۳

۴-۱- لزوم انجام تحقیق ۴

۵-۱- روش انجام تحقیق ۵

۶-۱- خصوصیات منطقه مورد مطالعه ۶

۱-۶-۱- مشخصات حوضه آبریز ۶

۲-۶-۱- طول آبراهه اصلی و انشعابات آن ۶

۳-۶-۱- توپوگرافی حوضه آبریز ۷

۴-۶-۱- تراکم زهکشی ۸

۷-۱- اقلیم حوضه سیاهرود ۸

۱-۷-۱- هواشناسی ۸

۲-۷-۱- اقلیم ۹

۸-۱- هیدرولوژی ۱۰

۹-۱- زمین‌شناسی حوضه سیاهرود ۱۱

۱-۹-۱- نهشته‌های هم‌ارز سازند قرمز بالایی ۱۱

۲-۹-۱- سری قاره‌ای ۱۱

۳-۹-۱- کوترنری ۱۲

۱۰-۱- سازمان‌بندی پایان‌نامه ۱۴

فصل دوم: مروری بر مطالعات پیشین ۱۵

۱-۲- مقدمه ۱۶

۲-۲- اهمیت رودخانه‌ها ۱۶

۳-۲- آلودگی آب و رسوبات رودخانه‌ها ۱۷

۴-۲- عوامل موثر در تحرک و ته‌نشینی عناصر در آب و رسوبات ۱۹

۱-۴-۲- پتانسیل یونی ۲۰

۲-۴-۲- بافت و محتوای کانیهای رسی رسوبات ۲۱

۲۱.....	۳-۴-۲ مواد آلی
۲۲.....	۴-۴-۲ عامل pH
۲۵.....	۵-۲ مروری بر مطالعات پیشین در زمینه آلودگی آب و رسوبات رودخانه‌ای
۲۵.....	۱-۵-۲ پیشینه تحقیق در ایران
۲۶.....	۲-۵-۲ پیشینه تحقیق در جهان
۲۹.....	۳-۵-۲ مطالعات انجام شده در محدوده مورد مطالعه
۳۱.....	فصل سوم: مواد و روش‌ها
۳۲.....	۱-۳ مقدمه
۳۲.....	۲-۳ نمونه‌برداری
۳۴.....	۱-۲-۳ نمونه‌برداری از آب رودخانه
۳۵.....	۲-۲-۳ نمونه‌برداری از رسوبات رودخانه
۳۶.....	۳-۳ ویژگی‌های فیزیکوشیمیایی نمونه‌های رسوب
۳۶.....	۱-۳-۳ دانه‌سنجی رسوبات
۳۸.....	۲-۳-۳ تعیین pH رسوبات
۳۹.....	۳-۳-۳ تعیین میزان ماده آلی
۴۰.....	۴-۳ تعیین غلظت کل و جزئی فلزات
۴۰.....	۱-۴-۳ تعیین غلظت کل عناصر در نمونه‌های رسوب
۴۰.....	۲-۴-۳ استخراج ترتیبی عناصر در نمونه‌های رسوب
۴۱.....	فاز ۱- جزء تبادل پذیر
۴۲.....	فاز ۲- جزء متصل به اکسیدهای آهن و منگنز
۴۲.....	فاز ۳- جزء متصل به ماده آلی و سولفیدها
۴۳.....	فاز ۴- جزء متصل به اجزای اصلی خاک و یا فاز باقی‌مانده
۴۴.....	۵-۳ تعیین غلظت آنیون‌ها و کاتیون‌ها و بررسی پارامترهای فیزیکوشیمیایی نمونه‌های آب
۴۴.....	۶-۳ ارزیابی کمی شدت آلودگی رسوبات با استفاده از شاخص‌های مختلف
۴۴.....	۱-۶-۳ ضریب زمین‌انباشت
۴۵.....	۲-۶-۳ ضریب غنی‌شدگی

- ۴۷-۷-۳- روش‌های آماری تحلیل داده‌ها.....۴۷
- ۴۷-۱-۷-۳- تحلیل همبستگی داده‌ها.....۴۷
- ۴۸-۲-۷-۳- آنالیز خوشه‌ای۴۸
- ۴۸-۳-۷-۳- تحلیل مؤلفه اصلی.....۴۸

فصل چهارم: ارزیابی کیفیت و آلودگی آب رودخانه سیاهرود.....۵۰

- ۵۱-۱-۴- مقدمه۵۱
- ۵۱-۲-۴- پارامترهای فیزیکوشیمیایی نمونه‌های آب و روند تغییرات آن‌ها در طول رودخانه سیاهرود.....۵۱
- ۵۱-۱-۲-۴- pH۵۱
- ۵۳-۲-۲-۴- هدایت الکتریکی۵۳
- ۵۴-۳-۲-۴- سختی کل۵۴
- ۵۵-۴-۲-۴- COD۵۵
- ۵۶-۳-۴- غلظت آنیون‌ها و کاتیون‌های اصلی در آب رودخانه و روند تغییرات آنها۵۶
- ۵۶-۱-۳-۴- آنیون‌های اصلی۵۶
- ۶۱-۲-۳-۴- کاتیون‌های اصلی۶۱
- ۶۷-۴-۴- تیپ و رخساره هیدروشیمیایی نمونه‌های آب رودخانه سیاهرود.....۶۷
- ۶۸-۵-۴- فرایندهای کنترل کننده ترکیب شیمیایی آب رودخانه۶۸
- ۷۳-۱-۵-۴- نسبت‌های یونی۷۳
- ۷۸-۶-۴- ارزیابی کیفیت آب رودخانه سیاهرود از نظر مصارف کشاورزی۷۸
- ۸۲-۷-۴- ارزیابی کیفیت آب رودخانه از نظر استفاده شرب۸۲
- ۸۴-۸-۴- بررسی تغییرات غلظت فلزات سنگین در آب رودخانه سیاهرود۸۴
- ۸۵-۱-۸-۴- آرسنیک۸۵
- ۸۶-۲-۸-۴- روی۸۶
- ۸۷-۳-۸-۴- سرب۸۷

فصل پنجم: ارزیابی کیفیت و آلودگی رسوبات بستر رودخانه سیاهرود.....۹۰

- ۹۱-۱-۵- مقدمه۹۱
- ۹۱-۲-۵- خصوصیات رسوب شناختی بستر رودخانه۹۱

۹۳.....	۲-۲-۵ pH نمونه‌های رسوب
۹۴.....	۳-۲-۵ میزان مواد آلی
۹۵.....	۳-۵ تغییرات غلظت فلزات سنگین
۹۵.....	۱-۳-۵ آرسنیک
۹۷.....	۲-۳-۵ مس
۹۹.....	۳-۳-۵ کروم
۹۹.....	۴-۳-۵ کادمیم
۱۰۲.....	۵-۳-۵ نیکل
۱۰۲.....	۶-۳-۵ روی
۱۰۵.....	۷-۳-۵ سرب
۱۰۶.....	۴-۵ روش‌های آماری چند متغیره
۱۰۷.....	۱-۴-۵ تحلیل رابطه همبستگی بین غلظت فلزات با یکدیگر و خواص فیزیکی شیمیایی رسوبات
۱۱۲.....	۲-۴-۵ تحلیل خوشه‌ای داده‌ها
۱۱۳.....	۳-۴-۵ تحلیل مؤلفه اصلی
۱۱۷.....	۵-۵ ارزیابی کمی شدت آلودگی در نمونه‌های رسوب رودخانه سیاهرود
۱۲۱.....	۶-۵ نتایج حاصل از آنالیز استخراج ترتیبی و تعیین زیست دسترس‌پذیری فلزات
۱۲۲.....	۱-۶-۵ بررسی صحت و دقت نتایج آنالیز استخراج ترتیبی
۱۲۳.....	۲-۶-۵ گونه‌سازی فلزات
۱۲۳.....	۱-۲-۶-۵ سرب
۱۲۴.....	۲-۲-۶-۵ کادمیم
۱۲۶.....	۳-۲-۶-۵ نیکل
۱۲۷.....	۴-۲-۶-۵ روی
۱۳۰.....	فصل ششم: نتیجه‌گیری و پیشنهادها
۱۳۱.....	۱-۶ مقدمه
۱۳۲.....	۲-۶ جمع‌بندی مطالعات مربوط به کیفیت و آلودگی آب
۱۳۴.....	۱-۳-۶ آرسنیک
۱۳۵.....	۲-۳-۶ مس
۱۳۵.....	۳-۳-۶ کروم

۱۳۵.....	۴-۳-۶ کادمیم
۱۳۶.....	۵-۳-۶ نیکل
۱۳۶.....	۶-۳-۶ روی
۱۳۷.....	۷-۳-۶ سرب
۱۳۹.....	منابع

فهرست اشکال

- شکل (۱-۱) موقعیت رودخانه سیاهرود ۶
- شکل (۲-۱) مقدار بارندگی حوضه سیاهرود بر حسب میلی‌متر ۹
- شکل (۳-۱) نقشه زمین‌شناسی حوضه سیاهرود ۱۳
- شکل (۱-۳-الف) حوضه آبریز قائمشهر - جویبار و موقعیت‌های نمونه‌برداری ۳۳
- شکل (۲-۳) رده‌بندی بافت رسوب بر اساس مثلث فولک (۱۹۵۴) ۳۷
- شکل (۳-۳) مراحل استخراج ترتیبی به روش BCR ۴۱
- شکل (۱-۴) روند تغییرات PH در طول رودخانه ۵۳
- شکل (۲-۴) روند تغییرات EC در طول رودخانه ۵۴
- شکل (۳-۴) روند تغییرات سختی کل در طول رودخانه ۵۵
- شکل (۴-۴) روند تغییرات COD در طول رودخانه ۵۶
- شکل (۵-۴) روند تغییرات بی‌کربنات در طول رودخانه ۵۷
- شکل (۶-۴) روند تغییرات کلر در طول رودخانه ۵۸
- شکل (۷-۴) روند تغییرات سولفات در طول رودخانه ۶۰
- شکل (۸-۴) روند تغییرات نترات در طول رودخانه ۶۱
- شکل (۹-۴) روند تغییرات کلسیم در طول رودخانه ۶۲
- شکل (۱۰-۴) روند تغییرات منیزیم در طول رودخانه ۶۳
- شکل (۱۱-۴) روند تغییرات سدیم در طول رودخانه ۶۵
- شکل (۱۲-۴) روند تغییرات پتاسیم در طول رودخانه ۶۶
- شکل (۱۳-۴) نمودار پایپر برای نمونه‌های آب رودخانه ۶۸
- شکل (۱۴-۴) میانگین شاخص اشباع شدگی برای نمونه‌های آب رودخانه سیاهرود ۷۱
- شکل (۱۵-۴) نمودار گیبس و محل قرار گیری نمونه‌های آب رودخانه سیاهرود ۷۲
- شکل (۱۶-۴) نمودار DUROV و موقعیت نمونه‌های آب رودخانه سیاهرود بر روی آن ۷۳
- شکل (۱۷-۴) نمودار پراکنش برخی نسبت‌های یونی در آب رودخانه سیاهرود ۷۷
- شکل (۱۸-۴) نمودار ویلکاکس جهت ارزیابی منابع آب برای مصارف کشاورزی ۸۰
- شکل (۱۹-۴) نمودار شولر نمونه‌های آب جهت ارزیابی مصارف شرب ۸۳
- شکل (۲۰-۴) تغییرات آرسنیک در آب رودخانه ۸۵
- شکل (۲۱-۴) تغییرات فلز روی در طول رودخانه ۸۷
- شکل (۲۲-۴) تغییرات فلز سرب در طول رودخانه ۸۸

- شکل (۱-۵) نامگذاری بافت رسوب توسط مثلث فولک (۱۹۵۴)..... ۹۲
- شکل (۲-۵) روند تغییرات PH رسوبات در طول رودخانه..... ۹۴
- شکل (۳-۵) روند تغییرات درصد ماده آلی رسوبات در طول رودخانه..... ۹۵
- شکل (۴-۵) روند تغییرات عنصر آرسنیک در رسوبات بستر رودخانه..... ۹۷
- شکل (۵-۵) روند تغییرات فلز مس در رسوبات بستر رودخانه..... ۹۸
- شکل (۶-۵) روند تغییرات فلز کروم در رسوبات بستر رودخانه..... ۱۰۰
- شکل (۷-۵) روند تغییرات فلز کادمیم در رسوبات رودخانه..... ۱۰۱
- شکل (۸-۵) روند تغییرات فلز نیکل در رسوبات بستر رودخانه..... ۱۰۳
- شکل (۹-۵) روند تغییرات فلز روی در رسوبات بستر رودخانه..... ۱۰۴
- شکل (۱۰-۵) روند تغییرات فلز سرب در رسوبات بستر رودخانه..... ۱۰۵
- شکل (۱۱-۵) رابطه فلزات سنگین رودخانه سیاهرود با Al_2O_3 ۱۱۱
- شکل (۱۲-۵) نمودار شاخه درختی فلزات مورد مطالعه در رسوبات رودخانه سیاهرود..... ۱۱۳
- شکل (۱۳-۵) سه مؤلفه اصلی استخراج شده از ساختار اولیه داده‌ها با..... ۱۱۵
- شکل (۱۴-۵) بارگذاری متغیرهای رسوب بر روی نمودار سه بعدی..... ۱۱۶
- شکل (۱۵-۵) ضریب غنی‌شدگی فلزات در رسوبات رودخانه سیاهرود..... ۱۱۸
- شکل (۱۶-۵) نمودار جعبه‌ای شدت غنی‌شدگی فلزات سنگین در رسوبات..... ۱۱۹
- شکل (۱۷-۵) توزیع سرب بین فازهای مختلف ژئوشیمیایی در رسوبات مورد مطالعه..... ۱۲۳
- شکل (۱۸-۵) توزیع کادمیم بین فازهای مختلف ژئوشیمیایی در رسوبات مورد مطالعه..... ۱۲۵
- شکل (۱۹-۵) توزیع نیکل بین فازهای مختلف ژئوشیمیایی در رسوبات مورد مطالعه..... ۱۲۷

فهرست جداول

جدول (۱-۱) میزان دبی رودخانه سیاهرود	۱۰
جدول (۱-۲) گونه‌های مختلف فلزات سمی در آب	۲۳
جدول (۲-۲) روابط کلی میان PH و EH و برخی عناصر	۲۴
جدول (۱-۳) موقعیت و محل جغرافیایی ایستگاه‌های نمونه‌برداری از آب و رسوب در طول رودخانه سیاهرود	۳۶
جدول (۲-۳) رده‌های مختلف ضریب زمین‌انباشت در تعیین آلودگی رسوبات	۴۵
جدول (۳-۳) رده‌های مختلف شدت و ضرایب غنی‌شدگی معادل آن	۴۶
جدول (۱-۴) مقادیر پارامترهای فیزیکوشیمیایی اندازه‌گیری شده در آب رودخانه سیاهرود	۵۲
جدول (۲-۴) تیپ، رخساره و توالی آنیون‌ها و کاتیون‌های اصلی منابع آب منطقه	۶۹
جدول (۳-۴) برخی از مهمترین نسبت‌های یونی در آب‌های طبیعی و تعیین ترکیب سنگ منشاء	۷۵
جدول (۴-۴) برخی نسبت‌های یونی در آب رودخانه سیاهرود	۷۶
جدول (۵-۴) رده بندی کیفیت آب جهت کشاورزی	۸۰
جدول (۶-۴) پارامترهای محاسبه شده کیفی آب از نظر استفاده در کشاورزی	۸۱
جدول (۷-۴) درصد هر یک از کلاس‌ها برای رده بندی شولر در کل محدوده	۸۲
جدول (۸-۴) غلظت برخی فلزات سنگین در نمونه‌های آب رودخانه سیاهرود	۸۴
جدول (۱-۵) پارامترهای فیزیکوشیمیایی اندازه‌گیری شده در نمونه‌های رسوب	۹۳
جدول (۲-۵) غلظت فلزات سنگین اندازه‌گیری شده نمونه‌های رسوب	۹۶
جدول (۳-۵) همبستگی فلزات سنگین و پارامترهای فیزیکوشیمیایی رسوبات	۱۰۹
جدول (۴-۵) نتایج روش تحلیل مؤلفه اصلی بر روی متغیرهای رسوب	۱۱۵
جدول (۵-۵) سه مؤلفه اصلی استخراج شده از ساختار اولیه داده‌ها	۱۱۷
جدول (۶-۵) مقایسه میانگین غلظت فلزات در رسوبات رودخانه سیاهرود با دو استاندارد TEC و PEC	۱۲۱

فصل اول

کلیات

۱-۱- مقدمه

یکی از منابع بسیار مهم و حیاتی در هر کشور که نقش مهمی در توسعه آن ایفا می‌کند آب‌های سطحی و زیرزمینی است. رودخانه‌ها به‌عنوان اصلی‌ترین منابع آب سطحی، دارای ارزش اکولوژیک و اقتصادی شایان توجهی هستند. ترکیب و کیفیت هیدروژئوشیمیایی آب و رسوبات بستر رودخانه‌ها همواره متأثر از عوامل طبیعی (زمین‌شناختی) و غیرطبیعی (آلودگی) است. در سالیان اخیر با توسعه قابل توجه جوامع بشری، تأثیر فعالیت‌های انسان‌زاد چون فعالیت‌های شهری، کشاورزی، معدنکاری و صنعتی بر کیفیت آب و رسوب رودخانه‌ها افزایش یافته است. در حقیقت این فعالیت‌ها، توزیع طبیعی عناصر در محیط رودخانه‌ها را بر هم زده و غلظت آنها را به بالاتر از حد طبیعی می‌رسانند (Tayab, 1991) که پیامد نهایی آن ایجاد آلودگی در رسوب یا آب رودخانه‌ها است. یکی از آلودگی‌های مهم منابع آب سطحی، آلودگی ناشی از حضور فلزات سنگین است. فلزات سنگین وارد شده به سیستم رودخانه‌ها، پس از تجمع در بخش رسوب یا آب ممکن است تحت شرایط محیطی وارد خاک و گیاه شده و بدین ترتیب به زنجیره غذایی راه یابند. این آلاینده‌ها ماندگاری یا پایداری بالایی در محیط داشته و به راحتی تحت تأثیر فرایند تجزیه زیستی یا شیمیایی قرار نمی‌گیرند (Facchinelli et al., 2001). بر اساس آنچه گفته شد و با توجه به اهمیت رودخانه‌ها (به‌ویژه در تأمین آب شرب و کشاورزی)، بررسی و ارزیابی وضعیت آلودگی این منابع به‌ویژه از نظر توزیع فلزات سنگین در آنها امری ضروری است.

۱-۲- بیان مسئله

رودخانه‌ها از جمله آسیب‌پذیرترین محیط‌ها نسبت به عوامل مخرب زیست‌محیطی هستند. تمرکز مراکز شهری، روستایی و صنعتی در اطراف رودخانه‌ها و ورود انواع فاضلاب‌های شهری و صنعتی و سموم کشاورزی به داخل این اکوسیستم‌ها، ساختار طبیعی آن را بر هم زده و این محیط‌ها را در معرض انواع

آلودگی قرار داده است. متأسفانه فقدان اطلاعات و شناخت کافی از دخالت‌های غیر مسئولانه انسان از یک سو و عدم وجود دستورالعمل‌های شفاف و ضوابط مشخص در این خصوص از سوی دیگر باعث شده که با گذشت زمان بر میزان آلودگی در رودخانه‌ها افزوده شده و مطلوبیت اکولوژیکی آنها کاهش یابد. رودخانه‌ها مقادیر زیادی اجزاء جامد معلق و محلول را که منشاء طبیعی و انسان‌زاد دارند، به طور یک طرفه و افقی حمل و جابه‌جا می‌کنند. این مواد به سمت پایین‌دست رودخانه حمل شده و موجب تحولات بیولوژیکی و شیمیایی زیادی می‌شوند (Admiraal and van Zanten, 1988). ویژگی‌های شیمیایی آب رودخانه در هر نقطه، نمایانگر چندین عامل مهم و تأثیرگذار، مانند زمین‌شناسی حوضه آبریز، بارش‌های جوی، شرایط آب و هوایی و ورودی‌های حاصل از فعالیت‌های انسان‌زاد است (Bricker and Jones, 1995). در صورت وجود منابع انسان‌زاد از جمله مراکز مسکونی و صنعتی یا کشاورزی، کیفیت آب رودخانه علاوه بر عوامل طبیعی یا زمین‌شناسی به شدت و نوع فعالیت‌های انسانی نیز بستگی خواهد داشت. مثلاً فعالیت‌های کشاورزی می‌توانند باعث ورود ذرات معلق، املاح، مواد مغذی، سموم و فلزات سنگین به رودخانه‌ها گردند. همچنین فعالیت‌های شهری باعث ورود فاضلاب‌ها و رواناب‌های حاوی مواد آلی، فلزات و انواع مواد سمی به رودخانه‌ها شده و فعالیت‌های صنعتی نیز بسته به نوع صنعت طیف گسترده‌ای از آلاینده‌ها را وارد محیط‌های آبی رودخانه‌ها می‌کنند (کرباسی، ۱۳۸۸). میزان اهمیت و تأثیر این عوامل (طبیعی و یا انسان‌زاد)، باید به‌عنوان بخش مهمی از مدیریت منابع آب رودخانه، در نظر گرفته شود. در این میان، شناخت و درک فرایندها و مکانیزم‌های مؤثر بر توزیع آلاینده‌ها در محیط‌های رودخانه‌ای می‌تواند به‌عنوان کمک مؤثری در مدیریت زیست‌محیطی این منابع در نظر گرفته شود.

۳-۱- اهداف تحقیق

هدف کلی این مطالعه بررسی کیفیت آب و آلودگی فلزات سنگین در آب و رسوبات بستر رودخانه سیاهرود و همچنین تعیین علل آلودگی آنها است. جهت نیل به این هدف، اهداف فرعی زیر نیز دنبال

می‌گردد:

- تعیین روند تغییرات غلظت فلزات سنگین در آب رودخانه سیاهرود.
- تعیین روند تغییرات فلزات سنگین در رسوبات بستر رودخانه سیاهرود.
- نمایش نحوه پراکنش آلاینده‌ها در آب و رسوب رودخانه با استفاده از نرم‌افزار GIS بر روی نقشه زمین‌شناسی.
- ارزیابی میزان آلودگی در آب و رسوب رودخانه با استفاده از استانداردها و شاخص‌های ژئوشیمیایی.
- تعیین کیفیت آب رودخانه با استفاده از تحلیل داده‌های هیدروشیمیایی و اندازه‌گیری پارامترهای کیفی آب.
- بررسی رابطه آب-رسوب با استفاده از روش‌ها یا مدل‌های هیدروژئوشیمیایی.
- تعیین رابطه شدت آلودگی فلزی آب و رسوب با شرایط زمین‌شناسی محلی و منابع آلاینده.

۱-۴- لزوم انجام تحقیق

آلودگی رودخانه‌ها یکی از مهمترین مسائل و مشکلات زیست‌محیطی است که امروزه مورد توجه فراوان قرار گرفته است. رودخانه‌ها در حقیقت منابع حیاتی آب شیرین جهت استفاده در امور کشاورزی، شرب و صنعت به‌شمار می‌روند و هرگونه آلودگی در آنها می‌تواند بر کیفیت زیست‌محیطی سایر بخش‌های طبیعت تأثیرگذار باشد. از نقطه نظر آلودگی، هر رودخانه دارای ظرفیت خودپالایی معینی است و چنانچه ورود آلاینده‌ها به آن بیش از حد پذیرش رودخانه باشد، در این صورت مشکلات زیست‌محیطی در آن به صورت پایدار در خواهد آمد. از سوی دیگر رودخانه‌ها را می‌توان آسیب‌پذیرترین اکوسیستم‌ها در برابر آلودگی به حساب آورد چرا که اغلب منابع آلاینده انسان‌زاد چون صنایع و یا مناطق شهری و روستایی (به‌علت اتکاء آنها به منابع آب سطحی) در اطراف و یا در نزدیکی رودخانه‌ها متمرکز شده اند. رودخانه سیاهرود یکی از رودخانه‌های در معرض آلودگی در استان مازندران است. بر اساس مطالعات انجام شده، این رودخانه در سالیان گذشته وضعیت بسیار بدی نسبت به سایر رودخانه‌های استان مازندران داشته است که دلیل آن تخلیه پساب کارخانه‌های متعدد، فاضلاب‌های بیمارستانی و همچنین ورود رواناب‌های

شهری در طی سالیان متمادی به داخل رودخانه بوده است (پوراصغر، ۱۳۸۷). همچنین این رودخانه در بخشی از مسیر خود، از مجاور زمین‌های کشاورزی و نواحی روستایی عبور می‌کند که احتمال ورود انواع دیگر آلودگی را به داخل این رودخانه افزایش می‌دهد. به این علت انجام یک پژوهش، با هدف بررسی کیفیت فعلی آب و رسوب این رودخانه از نظر آلودگی‌های زیست‌محیطی (به‌ویژه آلودگی‌های فلزی) ضروری به نظر می‌رسید.

۱-۵- روش انجام تحقیق

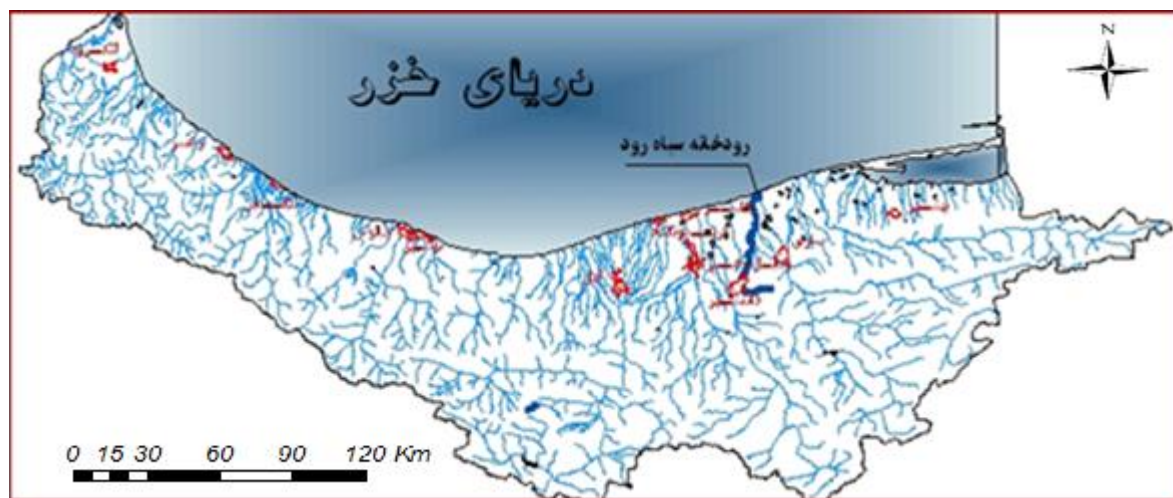
برای دستیابی به اهداف این مطالعه، ابتدا بررسی جامعی از تحقیقات پیشین مشابه در ایران و جهان در زمینه آلودگی رودخانه‌ها و همچنین چگونگی حرکت و توزیع آلاینده‌ها، در این گونه محیط‌ها صورت پذیرفت. ضمن آنکه کلیه اطلاعات لازم در مورد منطقه مورد مطالعه (شامل اطلاعات زمین‌شناسی، هواشناسی، هیدرولوژیکی...) از سازمان‌های مربوطه جمع‌آوری گردید.

مطالعات میدانی با نمونه برداری از آب و رسوب رودخانه با توجه به منابع آلاینده و راه‌های دسترسی، در ۱۵ ایستگاه انتخابی صورت پذیرفت. آنالیزهای مختلف جهت اندازه‌گیری پارامترهای فیزیکوشیمیایی و تعیین غلظت فلزات سنگین بر روی نمونه‌های رسوب و آب رودخانه صورت گرفته و نتایج حاصل، مورد تجزیه و تحلیل کمی و آماری قرار گرفتند. همچنین به منظور تعیین فازهای ژئوشیمیایی مختلف فلزات در نمونه‌های رسوب، آنالیز استخراج ترتیبی (Sequential extraction) بر روی برخی از آنها انجام گرفت. با استفاده از نرم‌افزارهای مختلف و رسم نمودارها و نمودارهای کیفی مختلف نیز، نحوه پراکنش فلزات سنگین در آب و رسوب رودخانه و منشأهای احتمالی آنها ارزیابی شد. در نهایت با محاسبه شاخص‌های زیست‌محیطی مختلف، میزان آلودگی در رسوب رودخانه تعیین گردیده و کیفیت آب رودخانه نیز از نظر استفاده در شرب و آبیاری مورد بررسی قرار گرفت.

۱-۶- خصویات منطقه مورد مطالعه

۱-۶-۱- مشخصات حوضه آبریز

رودخانه سیاهرود در استان مازندران و در محدوده مطالعاتی قائمشهر- جویبار جریان دارد (شکل ۱-۱). حوضه آبریز این رودخانه در طول جغرافیایی $۵۲^{\circ} ۳۵'$ تا $۵۳^{\circ} ۲۳'$ شرقی و عرض $۳۵^{\circ} ۴۴'$ تا $۳۶^{\circ} ۴۷'$ شمالی و بین محدوده‌های مطالعاتی ساری- نکا در شرق و بابل - آمل در غرب قرار گرفته است. حدود $۹۳۵/۵$ کیلومترمربع این حوضه، دشت و بقیه ($۲۴۱۲/۶$ کیلومتر مربع) آن شامل ارتفاعات می‌باشد. بالاترین نقطه‌ی ارتفاعی این محدوده ۳۹۲ و پست‌ترین نقطه آن با ارتفاع ۲۶ - متر از سطح دریای آزاد در خروجی حوضه قرار دارد (مهندسین مشاور سازآب شرق، ۱۳۹۰).



شکل (۱-۱) موقعیت رودخانه سیاهرود (مهندسین مشاور سازآب شرق، ۱۳۹۰)

۱-۶-۲- طول آبراهه‌ی اصلی و انشعابات آن

آبراهه اصلی به رودخانه‌ای گفته می‌شود که در خط القعر حوضه جریان داشته و رواناب زیر حوضه‌های مختلف به آن می‌ریزد. زمان تمرکز حوضه و زمانی که دبی سیلاب‌ها به نقطه اوج می‌رسد به طول آبراهه

اصلی بستگی دارد (Dojlido and Best, 1993). آبراهه اصلی معمولاً طولانی‌ترین مسیر هیدرولیکی آب در سطح حوضه است. با استفاده از منحنی سنج، طول آبراهه اصلی رودخانه سیاهرود برابر با ۷۵/۶ کیلومتر به دست آمد که شاخه اصلی این رودخانه از نقطه‌ای به ارتفاع ۲۶۰ متری، شرق روستای پرچینک شروع شده و با پیوستن چشمه‌ها، جویبارها، آبریزهای فصلی و شاخه‌های فرعی دائمی و آب‌های حاصل از ریزش‌های جوی مجموعاً رودخانه سیاهرود را تشکیل می‌دهد. این رودخانه سرانجام پس از عبور از حوالی و درون شهرها و روستاهای متعدد در ناحیه صیدگاه لاریم، به دریای خزر می‌ریزد.

۱-۶-۳- توپوگرافی حوضه آبریز

ارتفاع حوضه آبریز سیاهرود بین حداقل ۲۶- متر از سطح دریا در نواحی مسطح دشت تا حداکثر ۳۹۲ متر در نواحی مرتفع، متغیر است. از لحاظ پستی و بلندی نیز می‌توان این حوضه را به دو بخش کوهستان و بخش دشت تقسیم کرد.

الف- بخش کوهستانی: این بخش در بالادست رودخانه سیاهرود قرار دارد که شامل ادامه سلسله جبال البرز همراه با تپه‌هایی با پوشش گیاهی طبیعی جنگلی است. این قسمت از منطقه پرچینک تا جاده قائمشهر- ساری ادامه می‌یابد و حداکثر ارتفاع حدود آن ۴۰۰ متر و حداقل آن ۲۰ متر از سطح آزاد دریا است.

ب- بخش دشت: این بخش، که قسمت اعظم حوضه آبریز رودخانه سیاهرود را تشکیل می‌دهد، از ارتفاع حدود ۲۰ متر شروع شده و تا دریای مازندران (که ۲۵ متر زیر سطح دریای آزاد است)، ادامه می‌یابد. در این بخش پستی و بلندی خاصی مشاهده نمی‌شود و فقط در نزدیکی دریای خزر تپه‌های شنی وجود دارد که بر روی آنها پوشش گیاهی مختصری مشاهده می‌شود. در این بخش مرداب‌های متعددی وجود دارد و پوشش گیاهی آن به صورت زمین‌های کشاورزی است (مهندسین مشاور سازآب شرق، ۱۳۹۰).

۱-۶-۴- تراکم زهکشی

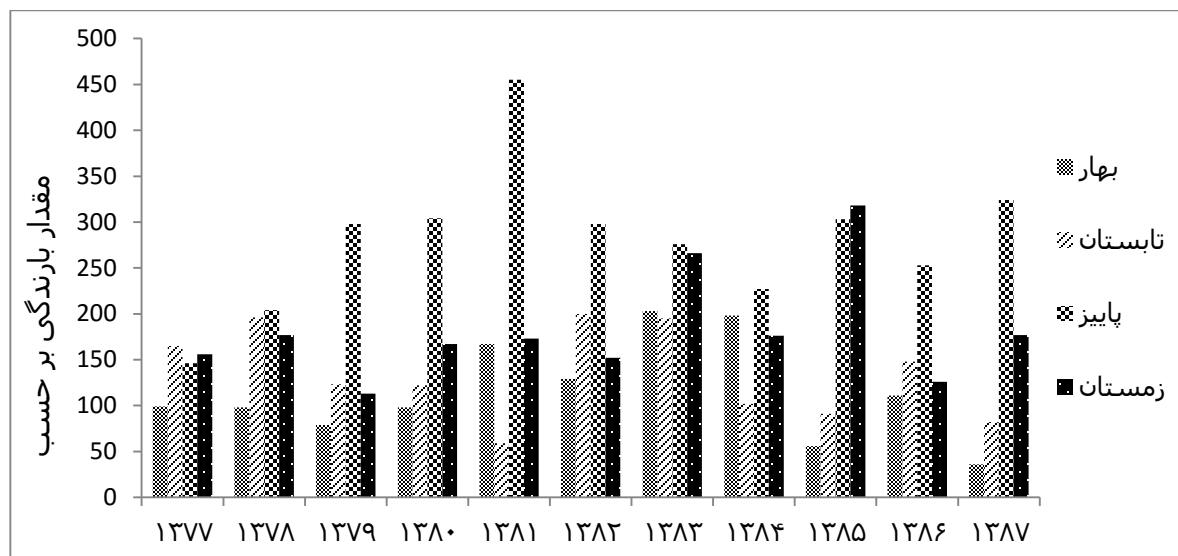
این شاخص از تقسیم طول کل شبکه آبراهه‌ها (شامل رودخانه‌ها و شاخه‌های فرعی آن) به مساحت کل حوضه به دست می‌آید و رابطه مستقیمی با دبی حداکثر در حوضه دارد. میزان تراکم زهکشی برای حوضه آبریز سیاهرود با توجه به طول آبراهه فرعی و اصلی برابر با $1/64$ کیلومتر بر کیلومتر مربع است. که نشان‌دهنده آن است که وضعیت شدت هرزاب و فرسایش در قسمت‌های مختلف حوضه در حد متوسط است (کرباسی، ۱۳۸۸).

۱-۷-۱- اقلیم حوضه سیاهرود

۱-۷-۱- هواشناسی

بر اساس داده‌های موجود هواشناسی، منطقه مورد مطالعه دارای آب و هوای معتدل مرطوب با تابستان‌های گرم و مرطوب و زمستان‌های معتدل و مقدار قابل ملاحظه بارش است. توزیع مکانی بارش از غرب به شرق کاهش می‌یابد. ولی از نظر توزیع زمانی نسبتاً ثابت بوده، به‌گونه‌ای که حداکثر بارش در فصل پاییز و حداقل آن در تابستان رخ می‌دهد (شکل ۱-۲). آنچه مسلم است بارندگی منشأ اصلی آب‌های ورودی به محدوده‌های مطالعاتی (به‌ویژه محدوده مطالعاتی قائمشهر- جویبار) و تبخیر مهمترین عامل آب‌های خروجی از محدوده‌ها می‌باشد. متوسط سالیانه بارندگی با توجه به متوسط در ایستگاه‌های باران سنجی طی دوره چهل ساله (۸۸-۱۳۴۸) ۷۳۸ میلیمتر محاسبه شده است. از حاصل ضرب مساحت حوضه در ارتفاع بارندگی، میزان حجم بارندگی برای ارتفاعات برابر ۱۵۰۰ میلیون متر مکعب در سال و دشت ۷۲۸ میلیون متر مکعب در سال محاسبه شده است.

بررسی پارامترهای هواشناسی بیانگر آن است که متوسط سالیانه رطوبت نسبی منطقه در حدود ۷۲ درصد با حداقل ۵۶ و حداکثر ۱۰۰ درصد می‌باشد. مقدار رطوبت نسبی به سمت دریای خزر افزایش و در مناطق



شکل (۲-۱) مقدار بارندگی حوضه سیاهرود بر حسب میلی‌متر

کوهستانی کاهش می‌یابد (مهندسین مشاور سازآب شرق، ۱۳۹۰). متوسط سالانه دمای روزانه در ارتفاعات ۱۱/۴ و در دشت ۱۶/۷ درجه سانتیگراد است. همچنین بر اساس آمار، گرم‌ترین ماه سال مرداد و سردترین آن دی ماه است. میزان تبخیر از سطح تشت و سطح آزاد در ارتفاعات به ترتیب ۹۳۹/۸ و ۷۷۱/۲ میلیمتر و در دشت به ترتیب ۱۰۵۱/۴ و ۱۰۱۴/۴ میلیمتر برآورد شده است. مقدار تبخیر و دما بر خلاف روند بارندگی از غرب به شرق افزایش می‌یابد.

۱-۷-۲- اقلیم

اقلیم نتیجه تأثیر توأم پدیده‌های هواشناسی است و حالت متوسط اتمسفر را در یک نقطه دلخواه به دست می‌دهد. البته اقلیم معنای گسترده‌تری داشته و تنها به پارامترهای هواشناسی محدود نمی‌شود. بلکه مجموع عوامل فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیکی است که جو یک منطقه را مشخص می‌کند. بر مبنای اقلیم‌نمای آمبرژه اقلیم محدوده مطالعاتی، معتدل مرطوب می‌باشد.

۸-۱- هیدرولوژی

رودخانه سیاهرود که از به هم پیوستن سرشاخه‌های متعددی تشکیل شده‌است، از ارتفاعات سلسله جبال البرز در جنوب منطقه سرچشمه گرفته و وارد دشت می‌شود و به دلیل عدم مهار و کنترل بهینه جریانات سطحی آن تنها بخش ناچیزی از نیاز مصرفی منطقه را تأمین می‌کند.

بر روی این رودخانه یک ایستگاه فعال به نام ایستگاه آبنجی ساروکلا با حوضه‌ای به مساحت ۱۰۹/۱۶ کیلومتر مربع احداث شده است. دو ایستگاه غیرفعال پل اذان و قائمشهر نیز وجود دارد. با توجه به رژیم آبدهی رودخانه، میزان متوسط دبی سالانه و حداکثر دبی سالانه ایستگاه آبنجی ساروکلا از زمان تأسیس تا سال آبی ۸۸-۱۳۸۷ به شرح ذیل است (جدول ۱-۱).

جدول (۱-۱) میزان دبی رودخانه سیاهرود

ایستگاه	حداکثر سالانه دبی (m ³ /s)	متوسط سالانه دبی (m ³ /s)	سال تأسیس
ساروکلا	۶/۴۹	۱/۲	۱۳۷۷

میزان تغذیه از بستر رودخانه طبق روش تجربی برابر ۵۸/۰۲ میلیون متر مکعب محاسبه شده است و میزان زهکشی توسط رودخانه‌های جاری در سطح دشت قائم شهر - جویبار نیز طبق روش فوق برابر ۱۵/۳۸ میلیون مترمکعب در سال محاسبه شده است (مهندسین مشاور سازآب شرق، ۱۳۹۰)

در سطح دشت قائمشهر - جویبار حجم ریزش سالانه ۷۲۸ میلیون متر مکعب بوده که ۵۰۰/۴۷ میلیون متر مکعب آن صرف تبخیر و تعرق می‌شود. حجم بارش مفید در سطح دشت قائمشهر - جویبار برابر با ۲۲۷/۵۳ میلیون متر مکعب در سال برآورد شده است که بخشی از آن به شکل جریان سطحی در آمده و مابقی به داخل زمین نفوذ می‌کند.

۱-۹- زمین‌شناسی حوضه سیاهرود

از نظر تقسیم‌بندی‌های زمین‌شناسی، منطقه مورد مطالعه، در بخش خاوری البرز مرکزی قرار گرفته و به جز بخشی کوچک در مرتفع‌ترین بلندی‌های گوشه جنوب باختری، دیگر رخنمون‌ها با گیاهان و درختان جنگلی پوشیده شده‌اند.

در محدوده قائمشهر- جویبار رودخانه‌های تالار و سیاهرود جریان دارند که با آب شستگی رسوبات دریائی و رسوبگذاری آبرفت‌ها در طول سالیان زمین‌شناسی، وضعیت فعلی دشت را ایجاد نموده‌اند. در حوضه آبریز سیاهرود، سه واحد کواترنری، سری قاره‌ای واحد و نهشته‌های هم‌ارز سازند قرمز بالایی دیده می‌شود که نهشته‌های کواترنری بیشترین سطح حوضه را در بر گرفته است (دانشمند و کریمی، ۱۳۸۲).

۱-۹-۱- نهشته‌های هم‌ارز سازند قرمز بالایی

این واحد در قسمت بسیار کوچکی از جنوب حوضه دیده می‌شود (شکل ۱-۳). ضخامت این لایه به ۵۰۰ تا ۶۰۰ متر نیز می‌رسد. این واحد شامل تناوبی از مارن‌ها و مارن‌های سیلت دار خاکستری تا زیتونی است که گاهی اوقات در آنها میان لایه‌هایی از ماسه سنگ‌های آهکی، سیلتستون آهکی ماسه‌ای دوکفه‌دار و کنگلومرا دیده می‌شود.

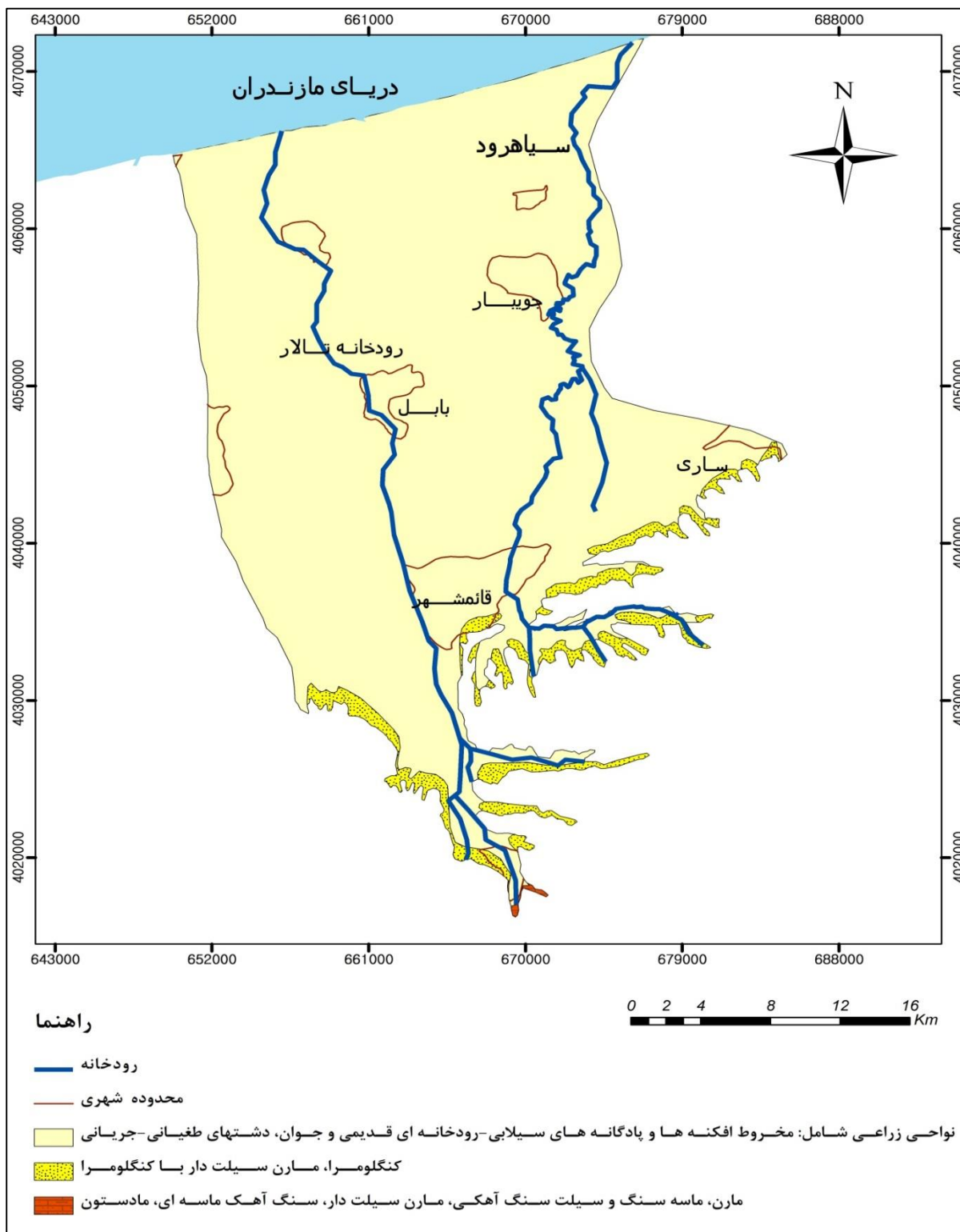
۱-۹-۲- سری قاره‌ای

این واحد که اولین بار توسط شرکت ملی نفت ایران (۱۹۵۹) نامگذاری شده است شامل تناوبی از کنگلومرا، مارن قرمز رنگ سیلت‌دار و گاهی میان‌لایه‌های ماسه‌سنگها و سیلت‌سنگها است ولی به علت تغییرات جانبی و عمودی رخساره‌ایی در آن سنگهایی از نوع ماسه سنگ، سیلتسون‌های آهکی، مارن‌های سیلتي کوارتزار، میکروکنگلومرا به همراه سنگ آهک‌های نازک لایه دیده می‌شود. این واحد را در

حقیقت معادل درشت دانه‌تر سازند چلکن (پلیوسن زیرین) می‌دانند که در بخش بالایی توسط کنگلومراها، مارن‌ها و ماسه‌سنگهای سازند آقچه‌گیل (پلیوسن بالایی) پوشیده شده است. در برخی نقاط منطقه به نظر می‌رسد که قاعده سری قاره‌ای مزبور به سنگهای مربوط به آشکوب پونسین (میوسن بالایی) و در بالا نیز به سازند آپرشرون (با سن کواترنری) منتهی شود.

۱-۹-۳- کواترنری

در حوضه خزر، از اوایل کواترنری، شرایط دریاچه‌ای حاکم بوده است. رسوبات این دوره در غالب سازند آپروشن و به صورت کمی چین خورده در سطح زمین رخنمون دارند. در نقشه زمین‌شناسی ۱:۲۵۰۰۰ قائمشهر این سازند به گونه‌ای تفکیک نشده از نهشته‌های سری قاره‌ای نشان داده شده است. سازند آپشرون در منطقه مازندران به نهشته‌های کاسپین کهن و جدید و همچنین نهشته‌های آبرفتی تقریباً افقی کواترنری تقسیم شده است که این نهشته‌ها به ندرت در سطح زمین رخنمون داشته و ویژگی‌های آنها در چاه‌های اکتشافی شرکت نفت در مازندران مورد مطالعه قرار گرفته است (دانشمند و کریمی، ۱۳۸۲). نهشته‌های کواترنری در حوضه سیاهرود شامل رخنمون‌هایی پوشیده شده از گیاهان‌اند که عمدتاً در شمال و شمال باختری نقشه گسترش داشته و شامل مخروط افکنه‌ها، پادگانه‌های سیلابی-رودخانه‌ای، آبرفت‌های رودخانه‌ای کهن و جوان، دشت‌های طغیانی آبرفتی و نهشته‌های خط ساحلی است.



شکل (۳-۱) نقشه زمین شناسی حوزه سیاهرود

۱-۱۰- سازمان‌بندی پایان‌نامه

مراحل و نتایج تحقیق حاضر به صورت زیر سازمان‌بندی شده است:

- فصل اول: کلیات
- فصل دوم: مروری بر مطالعات پیشین
- فصل سوم: مواد و روش‌ها
- فصل چهارم: ارزیابی کیفیت و آلودگی آب رودخانه سیاهرود
- فصل پنجم: ارزیابی کیفیت و آلودگی رسوبات رودخانه سیاهرود
- فصل ششم: نتیجه‌گیری و پیشنهادات

فصل دوم

مروری بر مطالعات پیشین

۲-۱- مقدمه

رودخانه‌ها در تأمین نیاز آبی انسان نقش مهمی را ایفا می‌کنند، و این امر لزوم حفاظت از آنها در برابر آلودگی‌ها را بیش از پیش روشن می‌سازد. حضور برخی فلزات سنگین در محیط حتی به مقدار جزئی، برای موجودات آبی مشکل آفرین است. آلاینده‌هایی چون فلزات سنگین در محیط زیست پایدار بوده و پتانسیل ورود به زنجیره غذایی را دارا می‌باشند. لذا می‌توان آنها را یکی از مهم‌ترین آلاینده‌های سیستم‌های آبی در نظر گرفت. توسعه فعالیت‌های انسانی، کشاورزی، صنعتی و گسترش مراکز شهری در چند دهه اخیر باعث ورود بیش از حد آلاینده‌ها به سیستم‌های آبی شده است. رودخانه‌ها از جمله آسیب‌پذیرترین اکوسیستم‌های طبیعی هستند، بنابراین بررسی کیفیت و آلودگی این منابع به دلیل تأثیر مستقیم و غیر مستقیم آنها بر جوامع انسانی از مباحث مورد توجه قرن حاضر بوده است.

۲-۲- اهمیت رودخانه‌ها

رودخانه‌ها در حقیقت شریان‌های اصلی آب در طبیعت محسوب می‌شوند و به همین دلیل پایش، کنترل و بهره‌برداری مناسب از این منابع امری ضروری است. آلودگی یکی از معضلاتی است که منابع آب را تهدید می‌کند. آب از همان لحظه بارش با آلاینده‌های جو در تماس بوده و بدین ترتیب آلوده می‌شود و سپس با جاری شدن در سطح زمین به انواع دیگر آلاینده‌ها آلوده می‌شود. کیفیت و کمیت آب در دسترس از مهمترین عوامل تعیین‌کننده سطح زندگی انسان‌ها بوده است. مهمترین منابع تأمین آب مورد نیاز بشر برای مصارف شرب، صنعت و کشاورزی منابع آب شیرین سطحی (رودخانه‌ها، دریاچه‌ها و مخازن) و زیرزمینی می‌باشند. در این میان رودخانه‌ها به علت زهکشی نمودن کلیه آب‌های ورودی به حوضه‌های آبریز و منتقل کردن آن به خارج حوضه، از دیدگاه زیست‌محیطی بسیار با اهمیت بوده به طوری که حیات در حوضه‌های آبریزی که دارای رودخانه‌های دائمی هستند به این منابع وابسته است. علاوه بر منبع اصلی

تأمین آب در حوضه‌های آبریز، رودخانه‌ها به‌عنوان مهمترین منابع تغذیه کننده و در عین حال دریافت کننده آب از سفره‌های آب زیرزمینی به حساب می‌آیند (Singh et al., 2005). از سوی دیگر با توجه به جاری بودن رودخانه‌ها در سطح زمین و در خط‌القعر حوضه‌ها، این منابع دریافت کننده انواع مواد حاصل از فعالیت‌های بشر در سطح حوضه و همچنین مواد ورودی به همراه آب باران و رواناب‌های سطحی حوضه آبریز می‌باشند و به‌شدت در معرض انواع آلودگی‌ها قرار دارند. امروزه با رشد روزافزون جوامع و توسعه صنعتی، تنوع مواد زاید ورودی به رودخانه‌ها نیز افزایش یافته و مسایل مربوط به کیفیت آب، دشوارتر و پیچیده‌تر شده است (Suthar et al., 2009).

۲-۳- آلودگی آب و رسوبات رودخانه‌ها

رودخانه‌ها می‌توانند به صورت انسان‌زاد یا زمین‌زاد آلوده شوند. ترکیب شیمیایی و کیفیت آب رودخانه‌ها و سایر آب‌های سطحی تنها وابسته به ورود انواع مواد شیمیایی از طرق مختلف به آنها نمی‌باشد، بلکه نهایتاً برآیند برخی از فرایندهای مختلف فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیکی است که در درون آب به وقوع می‌پیوندد. از جمله مهمترین فرایندها و واکنش‌هایی که بر کیفیت آب رودخانه‌ها و سایر آب‌های سطحی موثرند عبارتند از: واکنش‌های اسید - باز، تبادل میان اتمسفر و آب، واکنش‌های حلالیت و ترسیب مواد، تشکیل کمپلکس، واکنش‌های اکسید - احیاء و فرایندهای جذب - دفع و فرایندهای لخته‌سازی هنگام اختلاط آب شور و شیرین (Salomons and Forstner 1984). فلزات سنگینی که درون سیستم آب وجود دارند با واکنش بین اجزاء رسوب (مانند کانیهای رسی، اکسیدها و هیدرواکسیدهای معدنی و مواد آلی) از محلول خارج می‌شوند. فلزات سنگین در شکل‌های مختلفی در سیستم آب-رسوب وجود دارند. برخی فلزات ممکن است در آب به صورت آزاد یا کمپلکس وجود داشته باشند و برخی دیگر به مواد آلی یا غیر آلی محلول متصل می‌شوند. تحقیقات انجام شده نشان داده‌اند که قسمتی از یون‌های فلزی موجود در آب

توسط ذرات معلق و کلوییدی موجود در آب، جذب شده و قسمتی دیگر در رسوبات کف به دام افتاده و بخشی دیگر به صورت محلول در آب باقی می‌مانند. برای ارزیابی اثرات زیست‌محیطی ورود فلزات سنگین به محیط‌های آبرگین چون رودخانه، تعیین نرخ و میزان تبادل گونه‌های فلزی بین آب و رسوبات زیرین آن امری ضروری است (Farkas et al., 2007). رسوبات می‌توانند نقش قابل توجهی در حمل برخی از آلاینده‌ها (از طریق فرایندهایی چون جذب و تبادل یونی) و یا کاهش غلظت آنها (در محیط‌های آبی) ایفا نمایند و از طرف دیگر با تغییر شرایط فیزیکوشیمیایی محیط می‌توانند فلزات موجود در خود را مجدداً وارد سیستم آبرگین نمایند. از این رو رسوبات در محیط‌های آبرگین به‌عنوان منبع (Source) یا مصرف‌گاه (Sink) فلزات عمل می‌کنند (Eby, 2004).

از منابع آلاینده رودخانه‌ها، عوامل زمین‌شناسی و طبیعی است. برای مثال، بسیاری از واحدهای رسوبی نظیر سنگ آهک و واحدهای رسوبی تخریبی از عناصر سنگین فقیر و در مقابل با غلظت‌های بالایی از Ba, Ca, Sr, S و گاهی As, Zn و Pb مشخص می‌شوند (عباس نژاد، ۱۳۸۴). در مناطقی که سنگ‌های تبخیری گسترش یافته‌اند، غلظت بسیاری از آنیون‌ها و کاتیون‌ها نظیر سولفات، کلر، سدیم، پتاسیم، کلسیم و منیزیم افزایش یافته و ضمن بالا رفتن EC آب، به طور قابل توجهی از کیفیت آب آن مناطق کاسته می‌شود (Van der Perk, 2006). در مناطقی که سنگ‌های آهکی گسترش یافته‌اند، pH و همچنین غلظت یون‌های کلسیم و بی‌کربنات آب و خاک و رسوبات منطقه افزایش می‌یابد (Hounslow, 1995). سنگ‌های رسوبی اگرچه حاوی غلظت پایینی از عناصر سنگین و کمیاب هستند اما به‌علت گسترش زیادی که در سطح زمین دارند می‌توانند آنیون‌ها و کاتیون‌های مختلفی را وارد محیط آب نمایند و از این لحاظ نقش مهمی در آلودگی زیست‌محیطی، (که شوری و سختی مهمترین آنها می‌باشد)، ایفا می‌نمایند (Alloway, 1995). از طرفی فعالیت‌های انسانی با ایجاد تغییرات فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیکی آب، تعادل اولیه آن را بر هم زده و آلاینده‌های مختلفی را وارد محیط‌های آبرگین می‌کنند. استخراج و فرآوری

مواد معدنی، تولید انرژی، فعالیت‌های صنعتی، دفع زباله‌ها، فعالیت‌های کشاورزی، توسعه شهرها، تصفیه فاضلاب و مواد نفتی از جمله منابع آلوده کننده آب‌های سطحی به حساب می‌آیند (کرباسی و بیاتی، ۱۳۸۶). مثلاً استفاده گسترده از کودهای فسفاته و نیترا ته در فعالیت‌های کشاورزی، باعث ورود این مواد به صورت اجزای محلول به داخل آب‌های سطحی (و زیرزمینی) می‌شود. کودهای فسفاته، به‌ویژه کودهای تولید شده از سنگهای حاوی آپاتیت، دارای مقادیر بالایی از عناصر خطرناک چون کادمیوم، آرسنیک، وانادیوم، سرب، سلنیوم و اورانیوم و ضمن آلوده کردن آب و خاک، موجب آلودگی شدید در گیاهان مورد مصرف انسان نیز می‌شود (Alloway, 1995).

از دیگر منابع آلوده کننده رودخانه‌ها، فعالیت‌های انسانی در مجاورت و یا درون محدوده‌های شهری است. رولینگ (Ruhling, 1994) در مطالعه‌ای اهمیت صنایع مختلف و تولید انرژی بر توزیع عناصر در مناطق شهری را نشان داد. وی بیان داشت احتراق سوخت‌های فسیلی، ترافیک، فعالیت‌های عمرانی و رواناب‌های سطحی، مهمترین منابع ورود آرسنیک، کادمیوم و مس و مقدار زیادی نیکل و روی به داخل رودخانه‌ها در مناطق شهری است. از دیگر منابع آلودگی در مناطق شهری می‌توان استفاده از کودهای شیمیایی در پارک‌ها، باغ‌ها، دفع زباله‌ها، سوزاندن کنترل نشده آنها (Mielke, 1994) و نبود سیستم‌های فاضلاب شهری را نام برد.

۲-۴- عوامل موثر در تحرک و ته‌نشینی عناصر در آب و رسوبات

مهمترین عناصر سنگین از دیدگاه خطرات زیست‌محیطی و غلظت آنها در محیط‌های آبی عبارتند از: Co, Pb, As, Cd, Cu, Ni, Mn, Fe, Hg, Zn, V, Sn (Salomons and Forstner 1984). این عناصر یا به صورت محلول و یا به صورت غیر محلول و در سطح یا درون ذرات معلق و خاک، وارد رودخانه‌ها می‌گردند. پس از ورود به محیط رودخانه، عناصر ممکن است دستخوش تغییرات مختلف در فازهای

فیزیکی و شیمیایی گردند و از حالت محلول به غیر محلول و یا بالعکس تغییر فاز دهند. همچنین عناصر هنگام تغییر فاز ممکن است پیوندهای مختلف شیمیایی برقرار نموده و یا از پیوندهای مختلف آزاد گردند. در جدول ۱-۲ به اشکال پتانسیل فلزات سمی در محیط‌های آبگین اشاره شده است.

عناصر، یون‌ها و آلاینده‌های وارد شده به محیط‌های آبگین، با توجه به ماهیت اولیه خود (پتانسیل یونی، شعاع آبپوشی، میزان تمایل به جذب سطحی شدن و...)، شرایط فیزیکوشیمیایی و ویژگی‌های ذرات جامد (حجم مواد معلق، نوع کلئیدها، بار سطحی و...) می‌توانند در محیط آبگین ته‌نشست یافته و یا حمل گردند (Singh et al., 2005). بورگ (Bourg, 1995) معتقد است که تحرک بسیاری از عناصر در محیط‌های آبگین تابع مجموعه‌ای از بر همکنش‌های شیمیایی پیچیده در محیط آبی، واکنش‌های شیمیایی غیر همگن و پدیده‌هایی مانند لخته شدن و انعقاد ذرات است. با وجود تأثیرگذاری ویژگی‌های ژئوشیمیایی ذاتی عناصر (پتانسیل یونی) در تحرک آنها، وجود کانیه‌های رسی، هیدروکسیدهای آهن، آلومینیم، منگنز و کلسیت، مقدار مواد آلی رسوبات، pH و Eh محیط، نقش کنترلی بسیار قوی در تحرک و یا نگهداشت عناصر ایفا می‌نمایند (Zhao et al., 2007).

۲-۴-۱- پتانسیل یونی

پتانسیل یونی هر عنصر در تعیین رسوب‌گذاری و یا حلالیت آن نقشی اساسی دارد و در تمام فرآیندهای کانی‌ساز در محیط‌های آبگین نقش مهمی ایفا می‌کند. عناصری که دارای پتانسیل یونی پایینی (کمتر از ۱/۸) هستند (مانند سدیم، کلسیم و منیزیم) در ضمن فرآیندهای هوازدگی و انتقال در آب به صورت محلول باقی می‌مانند. عناصر دارای پتانسیل یونی حد وسط (بین ۱/۸ تا ۱۰) به وسیله فرآیند هیدرولیز رسوب کرده و عناصری که پتانسیل یونی بیشتر دارند، آنیون‌های اکسیژن‌دار معمولی را تشکیل می‌دهند.

۲-۴-۲ - بافت و محتوای کانیه‌های رسی رسوبات

از مهمترین مواد جذب کننده فلزات سنگین در محیط می‌توان به کانیه‌های رسی و اکسیدها و هیدروکسیدهای آهن، آلومینیم و منگنز اشاره کرد. کانیه‌های رسی، محصول هوازدگی سنگها بوده و اثر مشخصی بر ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی رسوبات دارند. معمول‌ترین انواع کانیه‌های رسی شامل کائولینیت، ایلیت، اسمکتیت (مونت موریلونیت) هستند. این مواد با داشتن سطح واکنشی بالا، اندازه بسیار ریز و مهم‌تر از همه داشتن بار منفی بر روی سطوح، نقش مهمی را در قابلیت جذب و واجذب فلزات سنگین در محیط ایفا می‌کنند. البته پدیده جذب و واجذب علاوه بر میزان حضور کانیه‌های رسی و هیدرواکسیدهای آهن و منگنز، به Eh-pH محیط نیز وابسته است و در شرایط اسیدی و محیط‌های احیایی از میزان آن کاسته می‌شود (Alloway, 1995). رسوبات رودخانه‌ای غالباً حاوی ماسه‌های خیلی ریز تا ریز و متوسط و همراه با سیلت و رس هستند. جورشدگی، پارامتر فیزیکی طبیعی رسوبات است که تأثیر قابل ملاحظه‌ای بر محتوی فلزات سنگین دارد. همچنین بافت رسوبات رودخانه، نقش مهمی در میزان دسترس‌پذیری فلزات سنگین و سمیت آنها در رسوبات دارد، زیرا فلزات، توزیع ناهمگنی بین اجزاء مختلف بافت رسوب دارند (Singh et al., 2003). ارتباط نزدیک بین مقدار رس و عناصر کمیاب در بسیاری از مطالعات به خوبی نشان داده شده است (Mills, 1996).

۲-۴-۳ - مواد آلی

مواد آلی معلق و محلول در آب رودخانه‌ها نیز به همراه رسوبات، می‌توانند به‌عنوان جاذب فلزات سنگین عمل کنند (Lin and Chen, 1998). همچنین تغییرات مواد محلول آلی، یکی از دلایل مهم افزایش سختی آب است. مقادیر کم مواد آلی محلول، نشان می‌دهد که تجزیه توسط اکسیداسیون، به خوبی صورت می‌گیرد. اگر مواد آلی محلول در آب بالا باشد، نشان می‌دهد که اکسیداسیون در دوره‌های طولانی

فعال نیست (Leung and Jiao, 1987). هم‌رسوبی فرآیند دیگری است که در بسیاری از شرایط باعث خروج فلزات سنگین از فاز مایع و انتقال به فاز جامد (رسوب) می‌گردد. در این فرایند، تمامی مواد جامد شامل کانیه‌های رسی، اکسیدهای Fe و Mn و حتی کلسیت شرکت دارند. بر این اساس V, Mn, Ni, Cu, Mo و Zn همزمان با اکسیدهای آهن رسوب می‌کنند. Fe, Co, Ni, Zn و Pb به همراه اکسیدهای منگنز ته نشست می‌یابند. کلسیت می‌تواند عامل جذب و رسوب Cd, Co, Fe, Mn و V باشد. کانیه‌های رسی نیز می‌توانند عامل جذب Pb, Cu, Zn, Cr, Co, Ni و V شده و با انتقال آنها به فاز جامد، خروج این عناصر از فاز مایع را باعث شوند (Salomons and Forstner, 1984).

۲-۴-۴- عامل pH

pH از جمله عوامل مهمی است که بر بیشتر واکنش‌های شیمیایی و بیوشیمیایی در آب اثر می‌گذارد (Bellos and Sawidis 2005). تحرک فلزی در سیستم رودخانه اساساً به Eh و pH بستگی دارد. در رودخانه‌هایی که pH در محدوده ۷/۸ تا ۸/۵ قرار دارد، تحرک فلزات در فاز رسوبی محدود است (Singh et al., 2003). فرآیندهای شیمیایی کنترل کننده تحرک و قابلیت دسترسی عناصر کمیاب شامل انحلال-رسوب، اکسیداسیون-احیاء، تفکیک-کمپلکس شدن، جذب - و اجذب و کی‌لیت شدن (فرآیندی که طی آن عناصر کمیاب کمپلکس‌های پایداری با لیگاندهای آلی تشکیل می‌دهند) می‌باشد. همه این فرآیندها به یک میزان برای همه عناصر اهمیت ندارند اما همه آنها تحت تأثیر pH و فرآیندهای بیولوژیکی قرار دارند (He et al., 2005). فلزات سنگین و بسیاری از عناصر و ترکیباتی که در pH های خنثی تا قلیایی توانایی حل شدن در آب را ندارند، همزمان با کاهش pH محیط (به طور مثال در اثر اکسیداسیون کانی‌های سولفیدی) در آب زیرزمینی و یا سطحی منطقه حل شده و مشکلات گسترده زیست محیطی را ایجاد می‌نمایند. کاهش pH منابع آب در اثر باران اسیدی یا زهاب اسیدی با پیامدهای زیادی همراه است

که از آن جمله می‌توان به افزایش قابلیت حلالیت، افزایش درصد یون های فلزی (به‌ویژه فلزات سنگین)، افزایش TSS و TDS آب، تغییر اکوسیستم به‌ویژه از بین رفتن آبزیان، آلودگی خاک‌ها و گیاهان منطقه و مسمومیت جانوران تغذیه کننده از گیاهان را می‌توان نام برد (He et al., 2005). شکل یا گونه‌ی شیمیایی عناصر، بر توزیع، تحرک و در نهایت سمیت‌زایی آنها مؤثر است (جدول ۱-۲). برخی از عوامل مهم کنترل کننده گونه و تحرک عناصر کمیاب شامل: دما، pH، Eh، CEC، فراوانی و گونه لیگاندها، آنیون‌ها و کاتیون‌های اصلی، حضور یا عدم حضور مواد آلی به صورت معلق یا محلول و فعالیت‌های

جدول (۱-۲) گونه‌های مختلف فلزات سمی در آب (Fergusson, 1990)

عنصر	انواع گونه‌های موجود	اندازه (نانومتر)	حالت
Cd	یون آزاد فلز Cd^{2+}	<۱	محلول
	فلووات‌های کادمیوم: وزن مولکولی کم	۱-۱۰	
	کلیت‌های آلی جذب شده: مس- Cd	>۱۰۰۰	
Pb	یون آزاد فلز Pb^{2+}	<۱	محلول
	فلووات‌ها- Pb^{2+} : وزن مولکولی کم	۱-۱۰	محلول
	کلات‌های آلی	۱۰-۱۰۰	محلول
	جذب سطحی شیمیایی: Pb-FeOOH	۱۰۰-۱۰۰۰	کلویدی
	رسوبات: $2PbCO_3.Pb(OH)_2$	>۱۰۰۰	شکل ویژه
Hg	$Hg(OH)_2$	<۱	محلول
	کلیت‌های فلووات جیوه	۱-۱۰	محلول
	کلیت‌های هیومیک جیوه	۱۰-۱۰۰	کلویدی
As	$HAso_4^{2-}$	<۱	محلول
	کلدت‌ها فلووات	۱-۱۰	محلول

بیولوژیکی هستند. از بین موارد فوق، دو عامل pH و Eh، بر انحلال پذیری و تحرک عناصر به طور مستقیم اثر می گذارند (He et al., 2005). انحلال شیمیایی یک عنصر اساساً از تغییرات حالت اکسیداسیون تأثیر می پذیرد، در صورتی که واکنش های انحلالی شامل، هیدرولیز، کمپلکس شدگی با مواد معدنی، کمپلکس با آنیون های کوچکتر آلی (نظیر اوگسالات) و واکنش جذب/ واجذب عمدتاً تحت کنترل pH قرار دارند (Bell., 1998). در جدول ۲-۲، تحرک نسبی برخی عناصر در شرایط مختلف آورده شده است (Plant et al., 1996).

جدول (۲-۲) روابط کلی میان pH و Eh و برخی عناصر (Plant et al., 1996)

تحرک نسبی	شرایط محیطی			
	اکسیدان	اسیدی	خنثی - قلیایی	احیا
بسیار زیاد	I	I	I, Mo, U, Se	I
زیاد	Mo, U, Se, F, Ra, Zn	Mo, U, Se, F, Ra, Zn, Cu, Co, Ni, Hg	Fe, Ra	Fe, Ra
میانه	Cu, Co, Ni, Hg, As, Cd	As, Cd	As, Cd	
اندک	Pb, Be, Bi, Sb, Ti	Pb, Be, Bi, Sb, Ti, Fe, Mn	Pb, Be, Bi, Sb, Ti, Fe, Mn	Fe, Mn
بسیار اندک تا نامتحرک	Fe, Mn, Al, Cr	Al, Cr	Al, Cr, Zn, Cu, Co, Ni, Hg	Al, Cr, Mo, U, Se, Cu, Co, Ni, Hg, As, Cd, Pb, Be, Bi, Sb, Ti

۲-۵- مروری بر مطالعات پیشین در زمینه آلودگی آب و رسوبات رودخانه‌ای

۲-۵-۱- پیشینه تحقیق در ایران

در زمینه آلودگی آب و رسوبات سطحی رودخانه‌ها، در سطح ایران مطالعات زیادی صورت گرفته است که در ادامه به برخی از آنها اشاره می‌شود.

دستجردی در سال ۱۳۷۵ با بررسی غلظت تجمع فلزات سنگین در ذرات معلق بالادست و پایین‌دست رودخانه زاینده‌رود به این نتیجه رسید که در کلیه موارد، مقدار فلزات سنگین در ذرات قابل ته‌نشینی پایین‌دست رودخانه بیشتر از بالادست رودخانه می‌باشد و این مسئله را به تخلیه پساب صنایع حاشیه زاینده‌رود مرتبط دانست.

انصاری و چرم (۱۳۸۵) رسوبات رودخانه کارون بزرگ را از نظر تجمع عناصر سنگین مورد تحلیل و بررسی قرار داده و به این نتیجه رسیدند که از بالادست رودخانه غلظت بالایی از عناصر سنگین همراه با جریان رودخانه‌های به پایین‌دست منتقل می‌شود و غلظت عناصر آلاینده در بخش‌هایی از رودخانه که صنایع متمرکز هستند به مراتب بیشتر از سایر بخش‌هاست.

مر و سلاطی (۱۳۸۵) به ارزیابی آلودگی رودخانه خشک شیراز پرداختند و بیان نمودند رسوبات این رودخانه نسبت به فلزات کادمیم و سرب آلودگی متوسط تا بالایی را نشان می‌دهند که نشانگر اثر فعالیت‌های بشرزاد است. این پژوهشگران بالا بودن pH آب رودخانه خشک را عاملی مهم در رسوب‌گذاری و جذب فلزات بالقوه سمی در رسوبات می‌دانند.

میزان فلزات سنگین (Cd, Cu, Co, Pb, Ni, Zn) در رسوبات رودخانه بهمنشیر به روش ولتامتری توسط دهقان مدیسه و همکاران (۱۳۸۸)، مورد ارزیابی قرار گرفت. با توجه به نتایج به‌دست آمده از مقایسه نتایج با استانداردهای مجاز بین‌المللی، مقادیر فلزات سنگین مس، سرب و کبالت در رسوبات

رودخانه بهمنشیر چندان بالا نبوده و فقط مقادیر کادمیم و روی و نیکل بالاتر از حد آستانه به دست آمد. همچنین بین ایستگاه‌های مختلف رودخانه، اختلافی از نظر غلظت فلزات مذکور یافت نشد.

سجادی و علوی (۱۳۸۷)، آلودگی‌های طبیعی آب به فلزات سنگین در تعدادی از رودخانه‌های شمال شهر تبریز را مورد بررسی قرار دادند. این محققین دلیل شور شدن آب این رودخانه و ورود مقادیر بالای فلزات سنگین به منابع آبی را، عبور چند رود از گنبد‌های نمکی واقع در شمال تبریز و حل شدن مقادیر زیادی نمک‌های مختلف از جمله هالیت می‌دانند که این فرایند با انحلال مقادیر زیادی فلزات سنگین نیز همراه است.

حاجی حسنی و یاراحمدی (۱۳۸۸) عبور رودخانه آجی چای از حوالی شهر تبریز را علت آلودگی شدید این رودخانه و عدم توان خودپالایی آن می‌دانند. این محققین با اندازه‌گیری پارامترهای فیزیکی و شیمیایی به این نتیجه رسیدند که برخی فلزات سنگین مثل Cu, Pb, Ni, Cd و عواملی چون سختی کل، سولفات و آمونیوم در آب رودخانه بیش از حد مجاز استاندارد برای آبریان بوده است.

به منظور بررسی کیفی آب در حوضه کر- سیوند، ۶۰ نمونه آب از رودخانه و ۹۰ نمونه آب از چاه‌های منطقه توسط رسولی و همکاران (Rasouli et al., 2011) برداشت گردید. ارزیابی با توجه به دیاگرام پایپر و گیس برای کیفیت آب و دستورالعمل سازمان (FAO) و دیاگرام شوری US صورت پذیرفت. نتایج نشان دادند که تعداد زیادی از نمونه‌ها به علت درصد بالای منیزیم برای کشاورزی نامناسب هستند.

۲-۵-۲ پیشینه تحقیق در جهان

به علت اهمیت منابع رودخانه، مطالعات زیادی بر روی آلودگی آب و رسوبات این منابع انجام شده است که در زیر به مواردی از آنها اشاره می‌شود.

در تحقیقی که توسط سینگ و همکاران (Singh et al., 2003)، به منظور بررسی توزیع فلزات سنگین در رسوبات رودخانه گنگ (Gange) و ارزیابی تأثیرات فعالیت‌های انسانی بر روی آن انجام شد، مشخص گردید که غلظت‌های بالای عناصر لیتوفیل (Cr, Mn) در رسوبات این رودخانه به دلیل تأثیر سنگ‌های بازیک رخنمون یافته در منطقه هیمالیا است. این محققین ورود سرشاخه‌های فرعی را از علل تغییر در ویژگی‌های آب و جورشدهگی فیزیکی دانه‌های رسوب را عاملی مهم در ترکیب فلزات سنگین معرفی کردند.

نتایج تحقیق درباره تأثیر فعالیت‌های معدنی بر روی آب و رسوبات Kongjujeil کشور کره جنوبی، توسط لی (Lee, 2003) نشان داد که غنی‌شدگی فلزات سنگین در رسوبات بالاست و آب تحت تأثیر شرایط محلی است. آزمایش‌ها نشان داد همه نمونه‌های آب آلوده به زهاب معدنی، میزان فلزات سنگین بیشتری نسبت به استاندارد دارا می‌باشند.

اسمولدرز و همکاران (Smolders et al., 2003)، تأثیر فعالیت‌های معدنکاری را بر میزان فلزات سنگین در آب، رسوبات سطحی و بی‌مهرگان رودخانه پیلکومايو (Pilcomayo) در جنوب ایالات متحده آمریکا مورد بررسی قرار دادند. نتایج نشان دادند که بخش بالایی رودخانه به شدت توسط باطله‌های معدنی آلوده شده است به طوری که میانگین غلظت متوسط Zn, Cu, Cd, Pb در آب، رسوبات و بی‌مهرگان، هزار بار بیشتر از غلظت زمینه محلی است. این آلودگی شدید، باعث کاهش شدید تنوع بی‌مهرگان منطقه شده است. منشاء فلزات سنگین در رودخانه، هوازدهگی شیمیایی، فعالیت‌های صنعتی و سموم کشاورزی است و همچنین به معدنکاری و تولید زهاب اسیدی معدن نسبت داده شده است.

تیجانی و اوندرا (Tijani and Onodera, 2004) با نمونه‌برداری از ۴۰ نقطه، تأثیر شهرسازی و فعالیت‌های انسانی بر روی کیفیت آب و رسوبات بستر رودخانه واقع در شمال غرب نیجریه را مورد بررسی قرار دادند. با توجه به اینکه یکی از نشانه‌های تأثیر فعالیت‌های شهر بر کیفیت آب سطحی، غلظت نترات در آب

است مشخص شد که در ۸۵ درصد نمونه‌ها میزان این آلاینده از محدوده مجاز استاندارد جهانی بیشتر بوده که منبع آن فعالیت‌های کشاورزی در محدوده شهری در نظر گرفته شد. همچنین مشخص شد که دسترس‌پذیری عناصر سنگینی چون مس و روی در رسوبات بسیار بالا است.

بلوس و سویدیز (Bellos and Sawidis 2005)، تأثیر فعالیت‌های انسانی و عوامل محیطی فصلی را بر روی تغییر پارامترهای شیمیایی و فیزیکی چون، دما، سختی، pH، اکسیژن محلول و کربن آلی محلول آب رودخانه پینیوس (Pinios) در کشور یونان مورد بررسی داده و به این نتیجه رسیدند که علت افزایش دمای آب در نزدیک شهرها، آلودگی حرارتی ناشی از فاضلاب شهری و صنعتی است. همچنین در این مطالعه مشخص شد که میزان کربن آلی محلول در آب رودخانه، در محدوده‌های شهری و کشاورزی افزوده شده است. همچنین میزان بالای سختی و هدایت الکتریکی را به فعالیت‌های انسانی و نهشته‌های زمین‌شناسی مربوط دانستند.

به‌منظور ارزیابی سطح فلزات سنگین (Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Zn, Pb) در آب و رسوبات سطحی رودخانه هیاندون (Hindon) در شهر صنعتی قاضی‌آباد هند، ساتر و همکاران (Suthar et al., 2009)، ۶ محل نمونه‌برداری در بالادست و پایین‌دست رودخانه مذکور انتخاب کردند. با استفاده از شاخص‌های زمین‌انباشت (Igeo) و غنی‌شدگی (Ef) میزان آلودگی رسوبات ارزیابی شد. نتایج آلودگی شدید رسوبات رودخانه‌ای به فلزاتی چون کادمیم ($I_{geo} > 5$) و آلودگی متوسط به فلزات کروم و مس ($I_{geo} < 2$) بوده را نشان داده و منبع مهم فلزات سنگین نیز به تخلیه پساب‌های شهری و صنعتی منطقه، نسبت داده شد.

آلوز و همکاران (Alves et al., 2009) نیز تحقیقاتی را در زمینه ارزیابی آلودگی فلزات سنگین در رسوبات حوضه رودخانه اوه (Ave) در کشور پرتغال انجام دادند. نمونه‌برداری در دو فصل تر و خشک و در ۱۲ نقطه صورت گرفت. در این مطالعه ضمن اندازه‌گیری برخی پارامترهای فیزیکوشیمیایی آب و رسوب، با استفاده از روش BCR نیز جداسازی فلزات نیز انجام شد. نتایج نشان داد که ۸۵ درصد فلزات در فاز

باقیمانده و قابل اکسایش تمرکز دارند. رابطه‌ی بین فازهای جداسازی شده فلزات و پارامترهای فیزیکوشیمیایی رسوبات و نمونه‌های آب نیز مورد بررسی قرار گرفت.

۲-۵-۳- مطالعات انجام شده در محدوده مورد مطالعه

تاکنون چندین مطالعه بر روی رودخانه سیاهرود صورت گرفته است. این مطالعات بیشتر شامل جنبه‌هایی چون مدیریت رودخانه، مطالعات هیدرولوژیکی و کیفی آب رودخانه است که در سالیان گذشته بر روی این رودخانه انجام شده است که در زیر به این مطالعات اشاره می‌شود.

مطالعات هیدرولوژی و هیدروبیولوژی رودخانه سیاهرود در سال ۷۰-۱۳۶۹ توسط روشن طبری صورت گرفت. در بررسی‌های به عمل آمده ماهیان و جلبک‌ها و موجودات کفزی این رودخانه شناسایی شدند و همچنین کیفیت آب این رودخانه تعیین گردید.

کرباسی و همکاران (۱۳۷۹) با توجه به محل‌های تخلیه فاضلاب کارخانجات در ۱۰ ایستگاه در طول رودخانه، نمونه‌برداری کردند و ضمن بررسی خصوصیات فیزیکی و شیمیایی آب رودخانه سیاهرود، کیفیت و کمیت فاضلاب‌های صنعتی ورودی به این رودخانه، ضریب اکسیژن‌گیری و خودپالایی آن را تعیین کرده و با توجه به نتایج به دست آمده راهکارهای مدیریتی برای این رودخانه ارائه دادند.

رزاقی و همکاران (۱۳۸۱) نیز به بررسی آلودگی خاک در حوضه آبریز سیاهرود پرداختند و پی بردند که غلظت فلزات سنگین در حد پایین‌تر از مقادیر مجاز می‌باشد. نتایج آنها همچنین نشان داد که گرچه غلظت فلز کروم در منطقه پرچینک در حد آستانه مسمومیت گیاهان قرار دارد ولی منشاء این عنصر طبیعی است. همچنین غلظت عنصر آرسنیک در برخی مناطق، از حد مسمومیت گیاهان فراتر رفته است. غلظت عناصر در اکثر نمونه‌های خاک در مقایسه با نمونه شاهد افزایش یافته که این موضوع لزوم کنترل

بیشتر مصرف سموم و کودهای کشاورزی و هم چنین بررسی کیفیت پساب‌های خانگی و صنعتی در منطقه را جهت پیشگیری از آلودگی خاک، مشخص می‌سازد.

پوراصغر و همکاران (۱۳۸۷) نیز وضعیت کیفی ۶ رودخانه مازندران (نکارود، تجن، سیاهرود، تالار، بابلرود و هراز) را با استفاده از شاخص NSFQI بررسی کردند و به این نتیجه رسیدند که پایین‌دست رودخانه سیاهرود به‌علت تخلیه پساب از کارخانه‌های متعدد و بیمارستان و رواناب شهری، وضعیت بسیار بدتری را نسبت به سایر رودخانه‌ها دارا است.

فصل سوم

مواد و روش‌ها

۳-۱- مقدمه

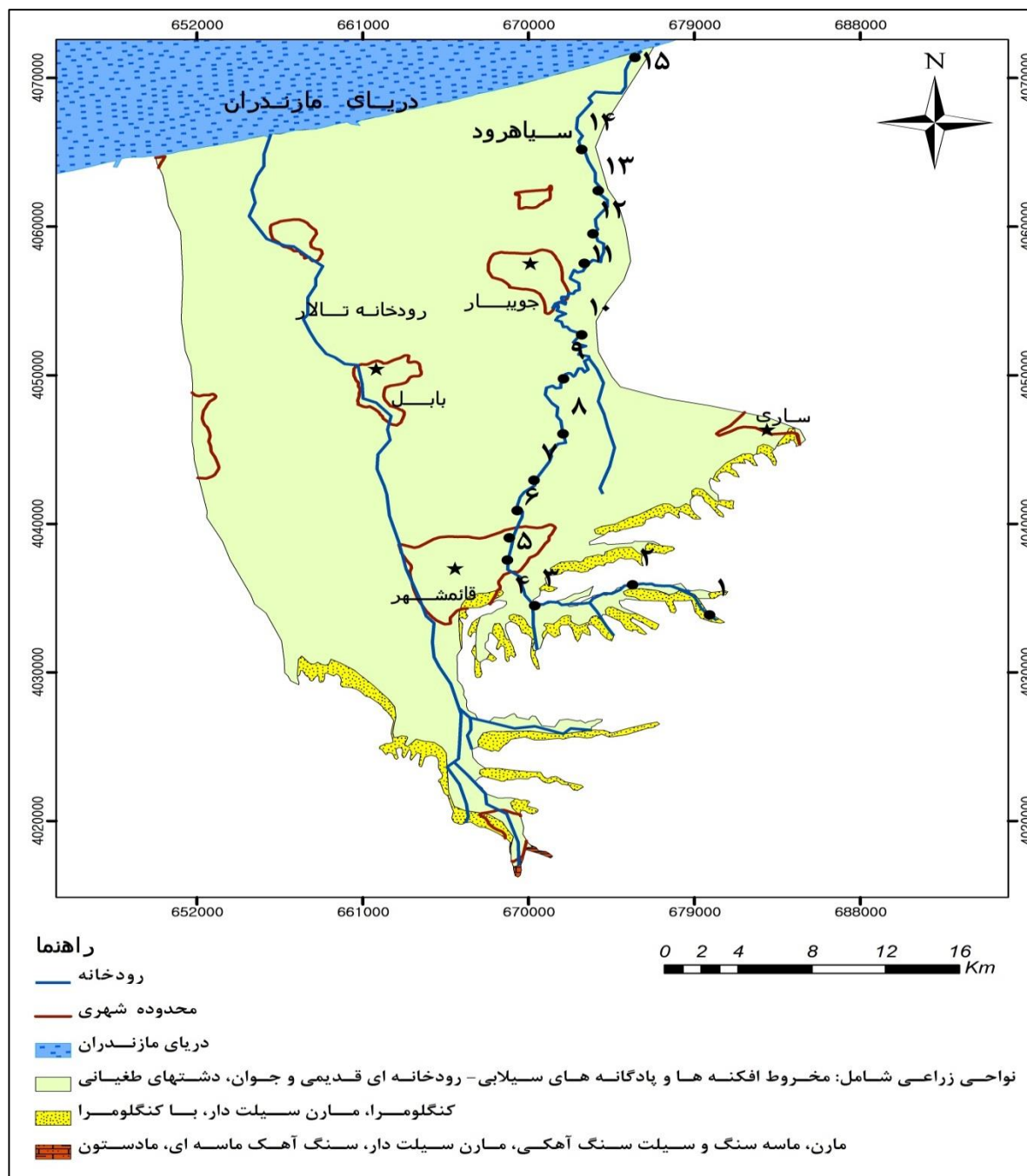
جهت انجام مطالعات میدانی و نمونه‌برداری از محیط، آشنایی با منطقه مورد مطالعه و محیط‌های متأثر ضروری است. در ابتدا نقشه‌های زمین‌شناسی و توپوگرافی، مورد بررسی قرار گرفت و پس از بازدید مقدماتی و تعیین راه‌های دسترسی، عملیات نمونه‌برداری از آب و رسوبات رودخانه، صورت پذیرفت. پس از جمع‌آوری نمونه‌ها، آزمایش‌های مختلفی جهت تعیین پارامترهای فیزیکوشیمیایی، چون تعیین مقدار مواد آلی، pH، دانه‌سنجی، تعیین غلظت عناصر سنگین در آب و اندازه‌گیری غلظت کل و جزء به جزء فلزات سنگین در رسوب، صورت پذیرفت. در این بخش کلیه مواد و روش‌های استفاده شده جهت نمونه‌برداری و آنالیز نمونه‌های برداشت شده (نمونه‌های آب و رسوب) از منطقه، تشریح می‌شود.

۳-۲- نمونه‌برداری

نمونه‌برداری صحیح، یکی از فاکتورهای مهم در ارزیابی‌های زیست‌محیطی است. بنا به تعریف، نمونه‌برداری شامل بخش مشخصی از یک محیط است، به گونه‌ای که نمونه‌های جمع‌آوری شده، ویژگی‌های کلی آن محیط را به نمایش بگذارند و هر نمونه، نشانگری از ویژگی‌های کلی محیط ارزیابی باشد. روش نمونه‌برداری باید به گونه‌ای باشد که ضمن در بر گرفتن کلیه اهداف نمونه‌برداری، از حداکثر دقت و درستی برخوردار باشد (Wilde et al., 1999).

به‌منظور بررسی مناطق متأثر از آلودگی در رودخانه سیاهرود، نقشه‌های زمین‌شناسی، توپوگرافی و راه‌های دسترسی به رودخانه، مورد بررسی قرار گرفتند. پس از بازدیدهای صحرائی اولیه و با توجه به کاربری اراضی و عوارض طبیعی، امکان دسترسی به رودخانه و ورود شاخه‌های فرعی، ایستگاه‌های نمونه‌برداری مشخص شده و نمونه‌برداری از آب و رسوب با رعایت استانداردهای موجود در آبان ماه سال ۱۳۹۰ صورت

پذیرفت. نقاط نمونه‌برداری در شکل ۳-۱-الف و ۳-۱-ب ذکر شده است، همچنین نمایی از رودخانه سیاهرود در شکل ۳-۱-ج آورده شده است.



شکل (۳-۱-الف) حوضه آبریز قائمشهر- جویبار و موقعیت نمونه‌برداری آب و رسوب



شکل (۳-۱-ب) موقعیت نقاط نمونه برداری رودخانه سیاهرود در دشت قائمشهر-جویبار.



شکل (۳-۱-ج) نمایی از رودخانه سیاهرود (رو به شمال)

۳-۲-۱- نمونه‌برداری از آب رودخانه

نمونه‌برداری از آب رودخانه در ۱۵ ایستگاه منتخب، از سرچشمه تا محل ورود آب رودخانه به دریا، صورت پذیرفت. نمونه‌ها در ظروف پلی‌اتیلن ۳۰۰ میلی لیتری و از عمق ۱۵ تا ۲۰ سانتیمتری از زیر سطح آب برداشت شدند. در هر محل قبل از نمونه‌برداری، بطری پلی‌اتیلنی دو بار با آب رودخانه شستشو داده شد. در هنگام نمونه‌برداری از هر نقطه، دو نمونه برداشت شد. یک سری نمونه جهت اندازه‌گیری یون‌های اصلی برداشت شدند. نمونه‌هایی که جهت آنالیز فلزات سنگین در نظر گرفته شده بودند ابتدا فیلتر گردیده و سپس با اسید نیتریک ۵۰ درصد اسیدی شدند تا در غلظت عناصر تغییری حاصل نشود و تا زمان انتقال نمونه‌ها به آزمایشگاه نیز در دمای ۴ درجه سانتیگراد نگهداری شدند. موقعیت‌های نمونه‌برداری توسط دستگاه GPS ثبت شده و در جدول ۳-۱ آورده شده است.

۳-۲-۲- نمونه‌برداری از رسوبات رودخانه

نمونه‌برداری از رسوبات رودخانه سیاهرود در ۱۵ ایستگاه منتخب و همزمان با نمونه‌برداری از آب انجام پذیرفت (جدول ۳-۱). در هر موقعیت پس از کنار زدن رسوبات سطحی توسط بیلچه فولادی، حدود ۲ کیلوگرم رسوب از عمق ۲۰ سانتی‌متری، در کیسه‌های پلی‌اتیلنی، جمع‌آوری و به آزمایشگاه منتقل شدند و در دمای آزمایشگاه خشک گردیدند. نمونه‌ها پس از پودر شدن توسط هاون دستی، از الک ۶۳ میکرون عبور داده شد و جهت آنالیز فلزات سنگین به روش ICP-OES به آزمایشگاه شرکت زرآرما ارسال گردیدند. شایان ذکر آنکه ذرات کوچکتر از ۶۳ میکرون، از نظر شیمیایی، فعال‌ترین و متحرک‌ترین فاز رسوب به حساب می‌آید که عمدتاً از ذرات سیلت و رس تشکیل شده و در حمل فلزات نقش مهمی ایفا می‌کنند (Akçay et al., 2003). مابقی نمونه‌ها جهت اندازه‌گیری میزان مواد آلی و دانه‌سنجی، آنالیز

استخراج ترتیبی و pH رسوبات در آزمایشگاه آب و محیط زیست دانشگاه صنعتی شاهرود، نگهداری شدند.

جدول (۳-۱) محل جغرافیایی ایستگاه‌های نمونه‌برداری از آب و رسوب در طول رودخانه سیاهرود

شماره ایستگاه	محل ایستگاه	عرض جغرافیایی (UTM)	طول جغرافیایی (UTM)
۱	امامزاده صالح	۴۰۳۳۸۷۱	۶۷۹۸۳۰
۲	پل ریکنده	۴۰۳۵۹۰۷	۶۷۵۶۴۳
۳	روستای کوتنا	۴۰۳۴۵۰۳	۶۷۰۳۲۵
۴	پل بیمارستان	۴۰۳۷۵۷۰	۶۶۸۸۸۱
۵	پل سیاهرود	۴۰۳۹۰۶۵	۶۶۸۹۴۰
۶	روستای پرچیکلا	۴۰۴۰۸۸۳	۶۶۹۴۰۹
۷	روستای لهمال	۴۰۴۲۹۲۹	۶۰۷۳۰۳
۸	روستای گیله کلا	۴۰۴۶۰۵۶	۶۷۱۸۸۳
۹	پل آزان	۴۰۴۹۷۶۸	۶۷۱۹۱۰
۱۰	روستای صفرخیل	۴۰۵۲۷۲۰	۶۷۲۹۸۱
۱۱	قوشچی محله	۴۰۵۷۵۴۹	۶۷۳۰۴۲
۱۲	ترک محله	۴۰۵۹۵۱۷	۶۷۳۴۹۷
۱۳	روستای کردخیل	۴۰۶۲۴۱۶	۶۷۳۷۹۳
۱۴	پل لاریم	۴۰۶۵۲۰۲	۶۷۲۸۹۶
۱۵	مصوب دریای خزر	۴۰۷۱۷۲۱	۶۷۵۷۸۳

۳-۳- ویژگی‌های فیزیکوشیمیایی نمونه‌های رسوب

ویژگی‌های رسوب شناختی که در این پژوهش اندازه‌گیری شدند عبارتند از: ، درصد رس (دانه‌سنجی)

pH، میزان ماده آلی (OM). در زیر به روش اندازه‌گیری هر یک از این پارامترها اشاره می‌شود.

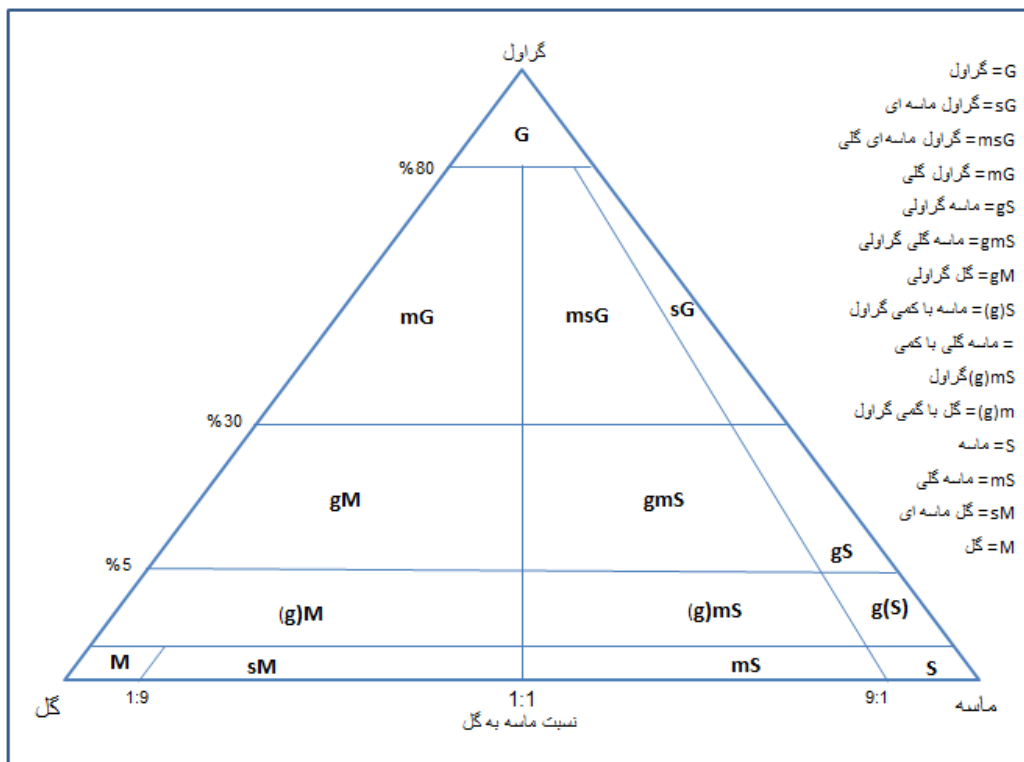
۳-۳-۱- دانه‌سنجی رسوبات (Sediment Granulometry)

مطالعات بافتی رسوبات، اطلاعاتی در مورد ویژگی‌های رسوبات و فرایندهای زمان تجمع رسوب فراهم

می‌آورد. بدیهی است که ذرات تشکیل دهنده رسوب نقش مهمی در جذب، نگهداشت و انتقال آلاینده‌ها در محیط‌های آبرگین ایفا می‌کنند (Filipeck and Owen, 1979) و لذا تعیین درصد این ذرات (اندازه‌گیری‌های دانه‌سنجی) در ارزیابی شدت آلودگی در این محیط‌ها از اهمیت زیادی برخوردار است.

۳-۱-۱-۳- تعیین درصد گل، ماسه و گراول نمونه‌ها

در روش استاندارد دانه‌سنجی به‌منظور جدا کردن دانه‌های گراول از ماسه، از الک مش ۵ و جهت تفکیک انواع ذرات ماسه (خیلی درشت، درشت، متوسط، ریز و خیلی ریز) به ترتیب از الک‌های مش ۱۰، ۱۸، ۳۵، ۶۰، ۱۲۰ و ۲۳۰ استفاده می‌شود. توسط الک مش ۲۳۰ نیز که به الک ۴ فی نیز معروف است، ذرات ماسه از لای (سیلت تا رس) جدا شده و ذرات عبوری از این الک در ظرفی ته بسته به نام Pan جمع می‌شوند. به‌منظور تفکیک انواع ذرات رسوب ابتدا حدود ۵۰۰ گرم از نمونه توسط هاون (به گونه‌ای که شکل و



شکل (۲-۳) رده‌بندی بافت رسوب بر اساس مثلث فولک (۱۹۵۴)

اندازه ذرات تغییری نکند) کوبیده شد، سپس به مدت ۱۵ دقیقه سری‌های الک بر روی دستگاه لرزاننده (Shaker) قرار داده شدند. بعد از گذشت این زمان و جدایش ذرات با اندازه‌های مختلف، الک‌ها خارج شده و ذرات ماسه‌ای روی هر الک وزن گردیدند. به این ترتیب انواع ذرات ماسه‌ای تفکیک و وزن هر نوع ذره مشخص گردید و سپس با توجه به مثلث فولک (۱۹۵۴)، بافت رسوبات مشخص شد (شکل ۳-۲).

۳-۱-۲- تعیین درصد رس در نمونه‌ها

بهترین روش برای جدا کردن و تعیین ذرات ریز در حد سیلت و رس، آزمایش هیدرومتری است. در این روش توزیع اندازه ذرات بر اساس آهنگ رسوب گذاری در یک محلول و بر پایه قانون استوک تعیین می‌شود. برای جدا کردن ذرات رس از سیلت، ابتدا ذرات عبور کرده از الک ۲۳۰مش که در Pan جمع شده، خشک و وزنی معادل ۳۰ تا ۴۰ گرم از آن انتخاب شد. برای پراکنده نمودن ذرات رس از محلول ۰.۴٪ هگزا متافسفات سدیم استفاده شده و پس از ۱۲ ساعت، نمونه توسط همزن به مدت ۶۰ ثانیه همزده شدند. گل مخلوط شده با این محلول در مرحله هیدرومتری به دقت دانه‌سنجی شد. بعد از انتقال این مخلوط به استوانه مدرج و قرار دادن هیدرومتر در آن، در فواصل مشخص ۱، ۲، ۴، ۸، ۱۵، ۳۰، ۶۰، ۱۲۰، ۲۴۰ و ۴۸۰ دقیقه هیدرومتر قرائت شد. عدد قرائت شده از روی هیدرومتر پس از محاسبات ریاضی و انجام تصحیحات و وارد کردن پارامترهایی از قبیل تصحیحات دمایی و تصحیحات چگالی برای رسم نمودار فراوانی تجمعی آماده شده و درصد رس و سیلت هر نمونه مشخص گردید. با قرار دادن درصد‌های حاصل شده از آزمایش الک و هیدرومتری در مثلث کلاسه بندی رسوب (Folk, 1954)، نمونه‌های رسوب نامگذاری شدند (شکل ۳-۲).

۳-۳-۲- تعیین pH رسوبات

منظور از pH بیان وضع غلظت یون‌های H^+ است که مقدار، فعالیت و تأثیر آن در محیط منجر به ایجاد

اسیدیته می‌شود. pH ، لگاریتم منفی غلظت یون‌های H^+ آزاد شده در محیط است. برای اندازه‌گیری pH رسوبات از روش D ۹۰۴۵ سازمان حفاظت محیط زیست آمریکا (USEPA 2004) استفاده شد. pH نمونه‌ها به وسیله یک دستگاه pH سنج کالیبره شده و در مخلوط ۱ به ۲ (آب-رسوب) اندازه‌گیری گردید. بر طبق این روش، ۲۰ گرم از پودر همگن نمونه رسوب در یک بشر ریخته شد و ۱۰ میلی‌لیتر آب مقطر به آن اضافه گردید. سپس به مدت ۳۰ دقیقه بر روی دستگاه لرزاننده قرار داده شده و مخلوط شد. بعد از این مرحله، بشر را به مدت یک ساعت رها کرده تا رس‌های معلق ته‌نشین شوند و بعد از شفاف شدن محلول، pH آن توسط pH متر (مدل Jenway 3510) اندازه‌گیری گردید.

۳-۳-۳- تعیین میزان ماده آلی

یکی از شاخص‌های غیرمستقیم و رایج در اندازه‌گیری مواد آلی، اندازه‌گیری افت متوالی وزن در اثر احتراق است. در این روش ابتدا وزن کروزه پلاتینی توسط ترازوی با دقت ۴ رقم اعشار اندازه‌گیری می‌شود و سپس ۱ گرم نمونه به کروزه اضافه شده و وزن آن اندازه گرفته می‌شود. کروزه‌های پلاتینی به مدت ۶ ساعت در دمای ۱۰۵ درجه سانتیگراد در آون قرار داده شد. پس از سرد شدن نمونه‌ها در دسیکاتور، وزن آن ثبت می‌شود. در این مرحله، کاهش وزن به‌عنوان مقدار رطوبت رسوب در نظر گرفته می‌شود. سپس نمونه‌ها در کوره قرار داده شده و به مدت ۴ ساعت در دمای ۵۵۰ درجه سانتیگراد قرار می‌گیرند. در این مرحله مواد آلی رسوب، به خاکستر و دی‌اکسیدکربن تبدیل می‌شود. پس از سرد شدن، نمونه‌ها وزن می‌شوند. اختلاف وزن حاصل در این مرحله به‌عنوان مقدار تقریبی ماده آلی در نظر گرفته شده و از رابطه زیر محاسبه می‌گردد (Heiri et al., 2001).

$$L.O.I550 = (DW105 - DW550 / DW105) \times 100 \quad \text{رابطه (۳-۱):}$$

که در آن L.O.I550 میزان درصد افت وزن در ۵۵۰ درجه سانتی‌گراد است.

۳-۴- تعیین غلظت کل و جزئی فلزات

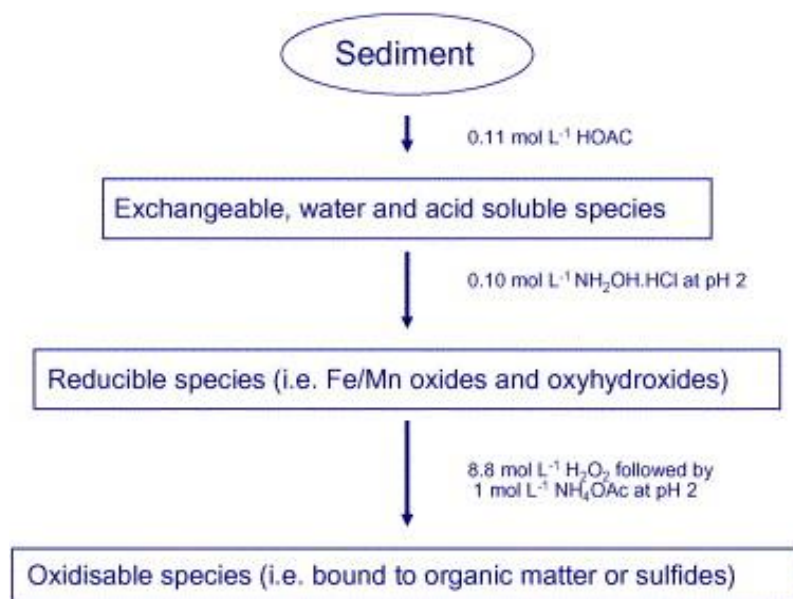
۳-۴-۱ تعیین غلظت کل (Total) عناصر در نمونه‌های رسوب

غلظت کل فلزات در نمونه‌های رسوب پس از هضم با اسیدهای HF-HNO₃-HClO₄ در آزمایشگاه زرآزما، توسط دستگاه ICP-MS اندازه‌گیری شد. ICP یا پلاسمای جفت شده القایی، یک سیستم آنالیز عنصری است که نوع طیف سنجی آن نشری است و روش اتم‌سازی آن از طریق پلازما صورت می‌گیرد. در این روش مقداری نمونه پودر شده در درون یک پلاسمای آرگونی القا شده با فرکانس بالا و درجه حرارت ۱۰۰۰۰ درجه کلوین، از طریق سوراخی که قطری معادل قطر سوزن دارد، به صورت ابر وارد می‌شود. نمونه‌ها تحت تأثیر این درجه حرارت تحریک می‌شوند و از خود نور ساطع می‌کنند. هر عنصر طیف مشخصی را از خود تولید می‌کند که با شدت نور ساطع شده و مقدار عنصر موجود در نمونه متناسب است. در روش ICP به غیر از گازها، تمامی عناصر پایدار جدول تناوبی قابل تشخیص هستند (محمدی و لک، ۱۳۸۸).

۳-۴-۲ استخراج ترتیبی عناصر در نمونه‌های رسوب

با آنکه اندازه‌گیری غلظت کل عناصر در یک محیط می‌تواند نشانه مناسبی از شدت آلودگی در آن محیط باشد، ولی نمی‌تواند اطلاعاتی در مورد دسترس پذیری فلزات در اختیار ما قرار دهد. در یک ارزیابی دقیق زیست‌محیطی باید علاوه بر اندازه‌گیری غلظت کل فلزات در محیط، محتوای زیست دسترس‌پذیر آنها و یا به طور کلی گونه‌سازی (شکل شیمیایی) فلزات نیز مورد بررسی قرار گیرد تا از این راه اثر آلاینده‌ها بر بخش‌های مختلف محیط و احتمال انتقال یا تحرک آنها در محیط پیش‌بینی شود. برای این منظور محققین از روش‌های استخراج ترتیبی چند مرحله‌ای استفاده می‌کنند که در آنها شکل‌های مختلف عناصر تشخیص داده می‌شود. در این مطالعه از روش استخراج ترتیبی BCR که توسط اتحادیه اروپا پیشنهاد

شده است (European Community Bureau of Reference) استفاده گردید (شکل ۳-۳). بدین منظور تعداد ۴ نمونه از نقاط مختلف برای انجام این آزمایش انتخاب گردید. این روش دارای ۴ مرحله بوده که در هر کدام از معرف‌های شیمیایی مخصوص جهت آزادسازی فلزات از فازهای مختلف (فاز محلول در اسید، فاز کاهشی، فاز اکسایشی و فاز باقیمانده) استفاده شد. در زیر به مراحل عملیاتی استخراج هر یک از این فازها اشاره می‌شود.



شکل (۳-۳) مراحل استخراج ترتیبی به روش BCR (Tokalioglu et al, 2001)

فاز ۱- جزء تبادل پذیر:

ابتدا در یک تیوب سانتریفیوژ از جنس پلی‌پروپیلن که حاوی ۱ گرم از نمونه خاک کاملاً پودر شده است مقدار ۴۰ میلی لیتر اسید استیک ۱۱٪، مول بر لیتر را اضافه می‌شود. مخلوط مورد نظر به مدت ۱۶ ساعت و در دمای ۲۲ درجه سانتیگراد بر روی دستگاه لرزاننده (شیکر) و با میزان ۴۰۰ دور در دقیقه قرار داده می‌شود. سپس به منظور جدایش عصاره محلول حاوی فلزات از فاز جامد، تیوب به مدت ۲۰ دقیقه درون

دستگاه سانتریفیوژ با میزان ۳۸۰۰ دور در دقیقه قرار داده می‌شود. در این مرحله عصاره به دست آمده، درون ظروف شیشه‌ای ریخته می‌شود. در انتها رسوب باقی مانده در ته تیوب، به وسیله آب مقطر شستشو داده شده و به مدت ۱۵ دقیقه بر روی دستگاه لرزاننده و سپس به مدت ۲۰ دقیقه درون دستگاه سانتریفیوژ قرار داده می‌شود. محلول باقی مانده بر روی رسوب در این مرحله، دور ریخته می‌شود.

فاز ۲- جزء متصل به اکسیدهای آهن و منگنز:

در این مرحله میزان ۴۰ میلی‌لیتر از هیدروکسید آمونیوم کلراید که pH آن توسط اسیدنیتریک به ۲ رسانده شده است، به رسوب باقی مانده از مرحله اول اضافه می‌شود. پس از قرار دادن تیوب در دستگاه لرزاننده به مدت ۱۵ دقیقه و سانتریفیوژ (به مدت ۲۰ دقیقه) در دمای ۲۲ درجه سانتی‌گراد، عصاره تجمع یافته بر روی رسوب، در ظروف شیشه‌ای ریخته می‌شود. در انتها رسوب باقی مانده، توسط آب مقطر شستشو داده شده و پس از قرار دادن آن بر روی دستگاه لرزاننده و سانتریفیوژ، محلول به دست آمده بیرون ریخته می‌شود.

فاز ۳- جزء متصل به ماده آلی و سولفیدها:

مقدار ۱۰ میلی‌لیتر پروکسید هیدروژن ۸/۸ مولار، به دو قسمت مساوی تقسیم شده و یک قسمت از این ماده به تیوب حاوی رسوب از مرحله قبل اضافه می‌شود. سپس تیوب را به مدت یک ساعت در دمای اتاق بر روی دستگاه لرزاننده قرار می‌دهیم. این عمل به منظور هضم بهتر رسوب موجود در تیوب انجام می‌شود. سپس تیوب را به مدت یک ساعت در حمام آب با دمای ۸۵ درجه سانتی‌گراد قرار داده تا از حجم محلول کاسته شود. در این مرحله، قسمت دوم محلول پروکسید هیدروژن به تیوب اضافه شده می‌گردد و تا نزدیکی خشک شدن محلول آن، دوباره در حمام آب قرار داده می‌شود. پس از خشک شدن نسبی، مقدار ۵۰ میلی‌لیتر محلول استات آمونیم ۱ مولار که pH آن توسط اسید نیتریک به ۲ رسیده است، به محلول

اضافه می‌شود. سپس تیوب را طبق مراحل پیشین، مجدداً در دستگاه لرزاننده و سانتریفیوژ قرار داده تا عصاره حاوی فلزات بر روی رسوب تجمع پیدا کند. عصاره این مرحله نیز در ظروف مخصوص ریخته و نام نمونه و شماره فاز مورد نظر، مطابق مراحل قبل بر روی آن یادداشت می‌شود.

فاز ۴- جزء متصل به اجزای اصلی خاک و یا فاز باقی مانده:

به‌منظور تجزیه فاز باقی مانده و استخراج فلزات نامحلول، از تیزاب سلطانی (Aqua Regia) استفاده شد. اسید مورد نظر از سه قسمت اسید کلریدریک و یک قسمت اسید نیتریک تشکیل می‌شود. در ابتدا میزان ۶ میلی لیتر آب مقطر به همراه ۱۵ میلی لیتر تیزاب سلطانی به رسوب باقی مانده از مرحله قبل اضافه شده و تیوب حاوی رسوب، داخل حمام آب قرار داده می‌شود. وقتی محلول تا مرحله خشک شدن پیش رفت، در مرحله بعد مجدداً ۱۰ میلی لیتر تیزاب سلطانی به آن اضافه شده و فرایند خشک کردن و تبخیر ادامه داده می‌شود. زمان مورد نیاز برای این فرایند نیز با توجه به نوع رسوب و شرایط آزمایشگاه متغیر است. پس از آن مقدار کمی از اسید نیتریک ۱ مولار به رسوب خشک شده اضافه کرده و دیواره‌های تیوب، به وسیله همان اسید شستشو داده می‌شود. محلول به دست آمده، از کاغذ صافی عبور داده می‌شود و عصاره استخراج شده در این مرحله نیز وارد ظرف‌های مخصوص شده و شماره نمونه و فاز مورد نظر نیز بر روی آن یادداشت می‌شود.

در نهایت غلظت چهار فلز سرب، روی، کادمیم و نیکل در محلول‌های به دست آمده در هر مرحله، توسط دستگاه ICP- OES در آزمایشگاه شیمی دانشگاه دامغان اندازه‌گیری شد.

۳-۵- تعیین غلظت آنیون‌ها و کاتیون‌ها، پارامترهای فیزیکوشیمیایی نمونه‌های آب

نمونه‌های آب برداشت شده جهت تعیین غلظت آنیون‌ها (CO_3^{2-} ، HCO_3^- ، Cl^- ، SO_4^{2-}) و کاتیون‌های اصلی (Mg^+ ، Ca^+ ، Na^+ ، K^+) و پارامترهای دیگری چون COD، NO_3^- و TH به آزمایشگاه شرکت سهامی آب منطقه‌ای مازندران منتقل شدند. ضمن آنکه اندازه‌گیری برخی ویژگی‌های فیزیکوشیمیایی نمونه‌های آب مانند pH و EC در محل نمونه‌برداری انجام گرفت. غلظت یون‌های سدیم و پتاسیم توسط دستگاه طیف‌سنجی شعله‌ای و غلظت سولفات و نیترات با روش اسپکتروفتومتری و غلظت یون‌های کلسیم، منیزیم، کبر و کربنات و بی‌کربنات نیز توسط روش تیتراسیون اندازه‌گیری شدند.

۳-۶- ارزیابی کمی شدت آلودگی رسوبات با استفاده از شاخص‌های مختلف

در مطالعات زیست‌محیطی، معمولاً برای ارزیابی کمی شدت آلودگی در محیط‌هایی چون خاک یا رسوب از شاخص‌ها یا اندیس‌های ژئوشیمیایی مختلف استفاده می‌شود. این شاخص‌ها از طریق محاسبه غلظت میانگین فلز در نمونه‌های برداشت شده نسبت به یک مقدار مرجع یا Reference جهانی به دست می‌آیند. در این مطالعه از شاخص‌هایی چون ضریب زمین‌انباشت (I_{geo}) و ضریب غنی‌شدگی (EF) برای این منظور استفاده گردید.

۳-۶-۱- ضریب زمین‌انباشت (Geo accumulation Index)

مولر در سال ۱۹۷۹ (Moller, 1979) شاخصی به نام ضریب زمین‌انباشت را برای بیان کمی شدت آلودگی فلزی در رسوبات رودخانه‌ای معرفی نمود که از رابطه زیر محاسبه می‌شود:

$$I_{\text{geo}} = \log_2 C_n / 1.5 \times B_n$$

رابطه (۳-۲):

در رابطه فوق، (I_{geo}) شاخص زمین‌انباشتگی یا شاخص شدت آلودگی، (Log_2)، لگاریتم در پایه دو، (Cn) غلظت فلز در رسوب یا خاک و (Bn) غلظت زمینه فلز مورد نظر (میانگین شیل) است. ضریب ۱/۵، به‌عنوان ضریب تصحیح اثر احتمالی ماتریکس زمینه در رابطه فوق گنجانده شده است (Muller, 1979). مولر بر اساس این شاخص، آلودگی در رسوبات را به هفت گروه تقسیم بندی نموده است (جدول ۳-۲). مطابق این رده‌بندی، ضریب غنی‌شدگی ۶، حدوداً ۱۰۰ برابر غنی‌شدگی، نسبت به زمینه نشان می‌دهد (Habes, 2006).

جدول (۲-۳) رده‌های مختلف ضریب زمین‌انباشت در تعیین آلودگی رسوبات (Muller, 1979)

شاخص زمین‌انباشتگی (I_{geo})	شدت آلودگی
کمتر یا مساوی صفر	غیر آلوده
۰ - ۱	غیر آلوده تا کمی آلوده
۱ - ۲	کمی آلوده
۲ - ۳	کمی آلوده تا خیلی آلوده
۳ - ۴	خیلی آلوده
۴ - ۵	خیلی آلوده تا شدیداً آلوده
بزرگتر از ۵	شدیداً آلوده

۳-۶-۲- ضریب غنی‌شدگی (Enrichment Factor)

یکی از روش‌های مناسب جهت تعیین منشأ طبیعی و انسان‌زاد آلودگی، محاسبه ضریب غنی‌شدگی است. این ضریب نشان می‌دهد که غلظت یک فلز در خاک، تا چه حد نسبت به مقدار زمینه محلی بالا رفته است (جدول ۳-۳). ضریب غنی‌شدگی فلزات سنگین به صورت نسبت غلظت عنصر مورد نظر در خاک یا رسوب مورد مطالعه به غلظت عنصر در ماده مرجع (پوسته) است. غلظت عنصر مورد نظر را باید با یک

عنصر مبنای که تغییرات اندکی در محیط داشته و غلظت آن متأثر از فعالیت‌های انسان‌زاد نباشد (Zoller et al., 1974) به‌نجار کرد. اسکاندینیم، منگنز، لیتیم و زیرکنیم، از مهمترین عناصر مرجع به حساب می‌آیند.

در این مطالعه عنصر Zr به‌عنوان عنصر مرجع در نظر گرفته شد. بر این اساس ضریب غنی‌شدگی از رابطه زیر محاسبه می‌شود:

$$EF = [(M/Zr)_{\text{sample}} / (M/Zr)_{\text{mane}}] \quad \text{رابطه (۳-۳):}$$

ماده مرجع در اینجا می‌تواند پوسته فوکانی و رسوبات غیر آلوده محلی باشد. رده‌های مختلف ضریب غنی‌شدگی در جدول ۳-۳ آورده شده است.

جدول (۳-۳) رده‌های مختلف شدت و ضرایب غنی‌شدگی معادل آن (Chen et al., 2007)

ضریب غنی‌شدگی (EF)	شدت غنی‌شدگی
$1 >$	بدون غنی‌شدگی
۱-۳	غنی‌شدگی اندک
۳-۵	غنی‌شدگی متوسط
۵-۱۰	غنی‌شدگی نسبتاً شدید
۱۰-۲۵	غنی‌شدگی شدید
۲۵-۵۰	غنی‌شدگی خیلی شدید
$50 <$	غنی‌شدگی بی‌نهایت شدید

۳-۷- روش‌های آماری تحلیل داده‌ها

آمار، علمی است که با جمع‌بندی، ارائه و تحلیل داده‌های عددی و کمی سروکار دارد. در مطالعات مربوط به ارزیابی‌های زیست‌محیطی از روش‌های آماری به‌طور کلی می‌توان در تعیین منشأ آلاینده‌ها، عوامل

مؤثر بر توزیع آنها و همچنین در توصیف و تحلیل مشخصات (کیفیت) کلی سامانه‌های زیست محیطی (خاک، آب، رسوب و غیره) استفاده کرد. آلودگی یکی از پدیده‌های زیست محیطی است که دارای ماهیت چند متغیره و کمی بوده و بدین علت می‌توان از روش‌های آماری در توصیف یا تحلیل آن استفاده نمود (Sielaff and Einax, 2007).

روش‌های آماری ضریب همبستگی (Correlation Coefficient)، تحلیل خوشه‌ای (Clustral Analysis) و تحلیل مؤلفه اصلی (Principle Component Analysis) از جمله روش‌های آماری دو یا چند متغیره هستند، که کاربردهای زیادی در بررسی ارتباط داده‌های چند متغیره و تقسیم‌بندی یا طبقه‌بندی مجموعه‌ایی از داده‌ها یا نمونه‌ها دارا هستند. با استفاده از این تکنیک‌ها همچنین می‌توان منابعی که ممکن است سیستم‌های آبی (آب یا رسوب) را تحت تأثیر قرار دهند، شناسایی کرد (Wang, 2010). در زیر به شرح مختصری از هر یک از این روش‌ها پرداخته می‌شود.

۳-۷-۱- تحلیل همبستگی داده‌ها (Correlation Analysis)

از ضریب همبستگی به طور کلی برای نشان دادن ارتباط خطی بین دو متغیر استفاده می‌شود. این رابطه می‌تواند اطلاعات مفیدی را در مورد منشاء، مسیر یا سرنوشت آلاینده‌ها در محیط زیست ارائه دهد (Liu et al., 2002). ضریب همبستگی را با r نشان داده و به گونه‌ای تعریف می‌شود که دامنه تغییرات آن بین -1 تا 1 باشد. مقادیر نزدیک به 1 نشان دهنده همبستگی مثبت، و مقادیر نزدیک به -1 بیانگر همبستگی و ارتباط منفی بین دو متغیر است. هر قدر مقدار r به صفر نزدیک‌تر شود، از شدت همبستگی بین دو متغیر کاسته می‌شود، به طوری که در نقطه صفر دو متغیر هیچ رابطه‌ای با یکدیگر نخواهند داشت. در تحلیل رابطه بین دو متغیر کمی، می‌باید بین مفهوم همبستگی و رابطه علت و معلولی تفاوت قائل شد. وقتی بین دو متغیر ارتباط وجود دارد، لازم نیست حتماً یکی از آنها علت دیگری باشد. به عبارت دیگر اگر همبستگی بین دو متغیر از نظر آماری معنی‌دار باشد، نشان دهنده‌ی رابطه قوی بین آنها است و

دلیلی بر رابطه علت و معلولی بین آنها نیست. در این مطالعه، پس از اطمینان از نرمال بودن توزیع داده‌ها و بررسی مقادیر خارج از رده، از روش همبستگی پیرسون برای تحلیل رابطه بین داده‌ها استفاده شد (Acosta et al., 2009).

۳-۷-۲- آنالیز خوشه‌ای (Cluster Analysis)

در تحقیقات ژئوشیمیایی به علت فراوانی داده‌ها و پراکندگی نسبتاً بالای آنها کسب اطلاعات ضروری و حیاتی از بین حجم وسیعی از اطلاعات کمی، بسیار با اهمیت است. روش تحلیل خوشه‌ای در حقیقت یک روش آماری چند متغیره است که داده‌های اولیه را به یک سری از گروه یا خوشه‌های اصلی طبقه‌بندی می‌کند. این روش مبتنی بر یک سری فرآیندهای طبقه‌بندی غیر کنترلی (Unsupervised) بوده و بر اساس اندازه‌گیری شباهت (Similarity) بین متغیرهای مختلف در یک نمونه (R-Mode Clustering) و یا بین نمونه‌های مختلف (Q-Mode Clustering) انجام می‌شود.

در این مطالعه، از روش تحلیل خوشه‌ای برای طبقه‌بندی متغیرهای اندازه‌گیری شده در آب و رسوب و تحلیل رابطه سببی (Casual) بین آنها استفاده گردید. نتایج این روش همچنین می‌تواند به‌عنوان مکمل روش تحلیل مؤلفه اصلی (PCA) مورد استفاده قرار گیرد.

۳-۷-۳- تحلیل مؤلفه اصلی (Principal Component Analysis)

روش تحلیل مؤلفه اصلی (PCA) یکی از روش‌های آماری چند متغیره با کاربرد گسترده در مطالعات زیست‌محیطی است. در این روش نیز در حقیقت رابطه همبستگی بین متغیرهای مختلف اندازه‌گیری می‌شود و در آن ضمن کاهش ابعاد داده‌ها، اطلاعات مفیدی از ساختار پیچیده مجموعه داده‌های اولیه استخراج می‌شود (Tijani and Onodera, 2005). فرض اساسی در این روش، وجود ارتباط بین

متغیرهاست که این ارتباط در قالب یک فاکتور یا مؤلفه اصلی، در یک مدل فرضی ظاهر می‌شود. به طور کلی هدف از این روش آماری تعیین متغیرهای کنترل کننده اصلی در بین یک سری داده‌ها، یا به عبارت دیگر، یافتن حداقل تعداد متغیرهایی است که بیشترین تغییرات (واریانس) مشاهده شده را در بین سری داده‌های موجود نشان می‌دهند. در این روش به مؤلفه‌هایی، که دارای بیشترین مقدار پراکندگی یا واریانس از واریانس کل هستند نمره (امتیاز Eigenvalue) بیشتر از ۱ اختصاص می‌یابد و برای تحلیل‌های بعدی در نظر گرفته می‌شوند (Kaiser, 1960). شایان ذکر آنکه متغیرهایی که در هر مؤلفه قرار می‌گیرند با یکدیگر همبستگی داشته و شدت این همبستگی از طریق ضرایب بارگذاری (Loading Factors) و با علامت منفی یا مثبت مشخص می‌شود ولیکن هر مؤلفه استخراج شده با مؤلفه‌های دیگر کاملاً غیرهمبسته است. برای اینکه هر مؤلفه از مؤلفه دیگر کاملاً مستقل باشد معمولاً اختلاف واریانس بین آنها از طریق چرخاندن متغیرهای اولیه، حول محور مختصات به حداکثر رسانده می‌شود (به این علت به این چرخش، چرخش Varimax گفته می‌شود). در نهایت متغیرهایی که در هر مؤلفه دارای بیشترین ضرایب بارگذاری هستند (معمولاً بیش از ۰/۵) به عنوان متغیرهای با اهمیت در آن مؤلفه در نظر گرفته شده و موقعیت آنها برای یک Loading plot (به صورت دو بعدی یا سه بعدی) نشان داده می‌شود.

در مطالعات ژئوشیمی زیست‌محیطی معمولاً از روش PCA برای تعیین منشأ آلاینده‌ها و یا عوامل مؤثر بر توزیع آنها در یک محیط (آب، خاک، رسوب) و یا به طور کلی برای گروه‌بندی داده‌های ژئوشیمیایی بر اساس یکسری صفات مشترک (مثلاً داشتن منشأ یا رفتار ژئوشیمیایی مشابه) بین آنها استفاده می‌شود (Miller and Miller, 2000).

فصل چهارم

ارزیابی کیفیت و آلودگی آب

رودخانه سیاهرود

۴-۱- مقدمه

ویژگی‌های کیفی آب و رسوبات یک رودخانه، نشانگر کلیه‌ی مواد شسته شده از سطح حوضه و تأثیر عوامل مختلف انسان‌زاد (از جمله رواناب‌های کشاورزی و یا آلودگی‌های شهری و صنعتی) و همچنین عوامل زمین‌زاد است. در این فصل ضمن ارائه نتایج حاصل از آنالیز نمونه‌های آب رودخانه سیاهرود، خصوصیات فیزیکوشیمیایی آب (تیپ و رخساره آن)، روند تغییرات فلزات سنگین و آنیون‌ها و کاتیون‌های اصلی در طول رودخانه مورد بررسی قرار گرفته و در کنار آن به رابطه آماری بین متغیرهای اندازه‌گیری شده، شاخص اشباع شدگی برخی کانیه‌های مهم و نسبت‌های یونی در نمونه‌های آب، اشاره می‌شود و در نهایت نیز به بررسی کیفیت آب از نظر مناسب بودن (Sutiability) برای استفاده در شرب و آبیاری اشاره خواهد شد.

۴-۲- پارامترهای فیزیکوشیمیایی نمونه‌های آب و روند تغییرات آن‌ها در طول

رودخانه سیاهرود

در جدول ۴-۱ و ۴-۲ به ترتیب مقادیر پارامترهای فیزیکوشیمیایی و غلظت یون‌های اصلی و غلظت فلزات سنگین اندازه‌گیری شده، ارائه شده است.

۴-۲-۱- pH

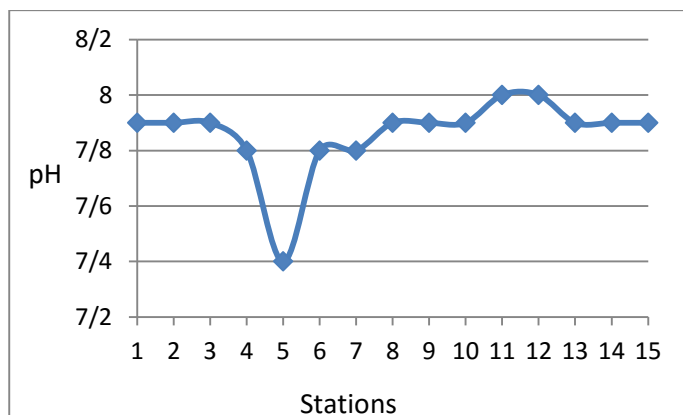
pH یکی از عوامل مؤثر در انحلال‌پذیری عناصر موجود در آب می‌باشد. سیستم کربنات-بی‌کربنات از کنترل‌کننده‌های اصلی pH آب‌های طبیعی است (Jang et al., 2010). pH آب‌های طبیعی معمولاً به علت تأثیر عوامل زمین‌شناسی و همچنین فعالیت‌های بیولوژیکی، قلیایی و یا کمی اسیدی است. به طور کلی کاهش pH انحلال‌پذیری و تحرک‌پذیری عناصر در آب را افزایش داده و جذب آنها را به وسیله

رسوبات کاهش می‌دهد. افزایش pH سبب کاهش غلظت کمپلکس‌های هیدراته و افزایش غلظت کمپلکس‌های کربناته در آب می‌شود (Bott, 1995).

جدول (۴-۱) مقادیر پارامترهای فیزیکوشیمیایی اندازه‌گیری شده در آب رودخانه سیاهرود

Stations	pH	EC ($\mu\text{mhos/cm}$)	TDS (mg/l)	TH (CaCO_3)	COD (mg/l)	Ca^{2+} (mg/l)	Mg^{2+} (mg/l)	Na^+ (mg/l)	K^+ (mg/l)	HCO_3^- (mg/l)	Cl^- (mg/l)	SO_4^{2-} (mg/l)	NO_3^- (mg/l)
۱	۷/۹	۵۳۳	۳۴۳	۲۴۵	۷/۲	۸۰	۱۰/۸	۶/۹	۱/۹۵	۲۴۷	۱۷	۴/۸	۹/۲
۲	۷/۹	۵۲۰	۳۳۴	۲۳۵	۵/۴	۷۸	۹/۶	۹/۲	۱/۹۵	۲۶۸	۱۷	۴/۸	۷/۵
۳	۷/۹	۵۷۴	۳۶۹	۲۵۵	۴/۴	۸۴	۱۰/۸	۱۱/۵	۱/۹۵	۲۹۸	۱۷	۴/۸	۱۱/۹
۴	۷/۹	۶۷۸	۴۵۲	۲۹۰	۵	۹۸	۱۰/۸	۲۵/۳	۲/۳۴	۳۲۹	۴۲	۹/۶	۸/۴
۵	۷/۴	۷۷۷	۵۰۵	۳۱۰	۵/۳	۱۰۰	۱۴/۴	۳۲/۲	۲/۷۳	۳۳۵	۴۹	۲۸/۸	۱۵/۴
۶	۷/۸	۷۷۳	۵۰۲	۳۰۵	۵/۵	۱۰۲	۱۲	۳۴/۵	۲/۷۳	۳۳۵	۴۹	۲۸/۸	۱۲/۳
۷	۷/۸	۷۵۵	۵۰۴	۳۰۵	۵/۸	۱۰۲	۱۲	۴/۵	۲/۷۳	۳۴۱	۴۹	۲۴	۱۵/۴
۸	۷/۹	۷۹۶	۵۱۷	۳۱۰	۶/۳	۱۰۰	۱۳/۲	۳۹/۱	۲/۷۳	۳۵۹	۵۳	۱۴/۴	۱۱
۹	۷/۹	۷۸۹	۵۱۳	۲۹۵	۷/۶	۱۰۰	۱۰/۸	۴۱/۴	۲/۷۳	۳۴۷	۶۰	۹/۶	۱۲/۷
۱۰	۷/۹	۹۲۶	۶۰۲	۳۰۵	۸/۲	۱۰۴	۱۰/۸	۶۹	۳/۵۱	۳۵۳	۱۰۶	۹/۶	۸/۴
۱۱	۸	۹۶۴	۶۲۷	۳۳۰	۸/۸	۱۱۲	۱۲	۶۶/۷	۳/۵۱	۳۷۲	۱۰۲	۱۹/۲	۱۱/۴
۱۲	۸	۹۸۲	۶۳۸	۳۲۵	۱۰/۵	۹۸	۱۹/۲	۷۳/۶	۳/۵۱	۳۶۶	۱۰۶	۲۸/۸	۸/۸
۱۳	۷/۹	۱۰۳۵	۶۷۳	۳۱۵	۱۲/۲	۱۰۶	۱۲	۸۷/۴	۴/۲۹	۳۷۲	۱۲۴	۲۴	۱۴/۵
۱۴	۷/۹	۱۱۱۵	۷۱۵	۳۰۰	۱۳/۵	۱۰۰	۱۲	۱۱۲/۹	۴/۲۹	۳۶۶	۱۵۹	۱۴/۴	۶/۲
۱۵	۷/۹	۲۵۸۰	۱۷۲۹	۳۰۰	۱۵/۶	۱۱۴	۱۳/۲	۴۳۲/۴	۴/۶۸	۳۱۱	۶۲۱	۱۴۴	۹/۷
Median	۷/۹	۷۸۹	۵۱۳	۳۰۵	۷/۲	۱۰۰	۱۲	۳۹/۱	۲/۷۸	۳۴۱/۶	۵۳	۱۴/۴	۱۱
Mean	۷/۸۶	۹۲۱	۶۰۱	۲۹۵	۸	۹۸	۱۲/۲	۷۱/۷	۳	۳۳۳	۱۰۵	۲۴/۶	۱۰/۸
SD	۰/۱۴	۴۹۲	۳۳۲	۲۸	۳/۴	۱۰/۴	۲/۲۷	۱۰۴/۲	۰/۸۸	۳۷/۶	۱۴۸	۳۴/۲	۲/۸
Max	۷/۴	۵۲۰	۳۳۴	۲۳۵	۴/۴	۷۸	۹/۶	۶/۹	۱/۹۵	۲۷۴	۱۷	۴/۸	۷/۵
Min	۸	۲۵۸۰	۱۷۲۹	۳۳۰	۱۵/۶	۱۱۴	۱۹	۴۳۲	۴/۶	۳۷۲	۶۲۱	۱۴۴	۱۵/۴

بر اساس اندازه‌گیری‌های انجام شده، pH نمونه‌های آب رودخانه سیاهرود از ۷/۴ تا ۸ تغییر می‌کند بنابراین نمونه‌های آب به طور کلی از نظر pH در محدوده قلیایی قرار می‌گیرند. در محل سرچشمه رودخانه سیاهرود، سنگ‌هایی با ترکیب مارنی-آهکی رخنمون دارد که pH بالا و قلیایی بودن نمونه‌های آب رودخانه را می‌توان به وجود این سنگها مربوط دانست. با توجه به شکل ۴-۱ تغییرات pH در طول رودخانه، روند تقریباً ثابتی نشان می‌دهد و تنها در ایستگاه شماره ۵ که محل عبور رودخانه از محدوده شهری قائمشهر است، کمی (به اندازه ۰/۵ واحد) کاهش می‌یابد. این کاهش pH می‌تواند در ارتباط با ورود روانابها و فاضلاب‌های شهری به رودخانه باشد. بر اساس استاندارد WHO (2011) (برای آب آشامیدنی)، pH نمونه‌های آب رودخانه سیاهرود به طور کلی در محدوده مجاز قرار می‌گیرد.

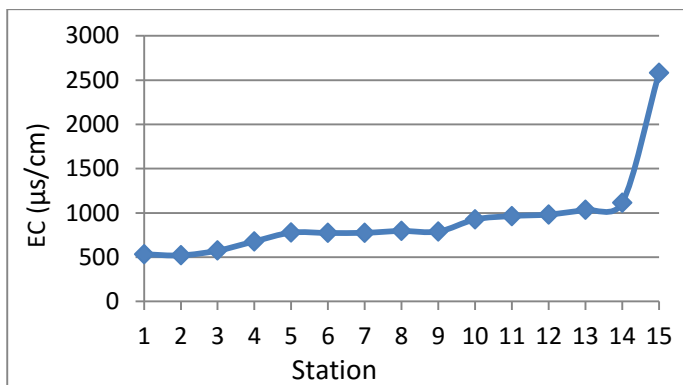


شکل (۴-۱) روند تغییرات pH در طول رودخانه.

۲-۲-۴- هدایت الکتریکی (EC)

هدایت الکتریکی شاخصی کلی برای اندازه‌گیری کیفیت آب است که در ارتباط مستقیم با مقدار محلول (TDS) در آب می‌باشد (Hounslow, 1995). در استاندارد کشاورزی سازمان حفاظت محیط زیست ایران (۱۳۷۳) مقدار استاندارد EC برای کشاورزی $6000 \mu\text{s/cm}$ تعیین شده است. روند تغییرات مقادیر EC در آب رودخانه در شکل ۴-۲ آورده شده است. به طور کلی از سرچشمه به سمت مصب رود،

روندی افزایشی در میزان EC مشاهده می‌شود. تغییر بافت خاک از حالت آبرفتی به لایه های ماسه‌ای و سنگین شدن خاک، شسته شدن نمک‌های حاصل از تبخیر آب‌های زیرزمینی در مناطق شمالی به دلیل کم شدن عمق سطح ایستابی توسط جریان‌ات سطحی و حتی تداخل آب‌های شور با آب سطحی می‌تواند از دلایل احتمالی افزایش کل مواد جامد محلول و EC در منطقه باشد. نمونه شماره ۱۵، به علت مخلوط شدن آب رودخانه و دریای خزر، دارای EC بالا (۲۵۸۰ $\mu\text{s/cm}$) می‌باشد. به طور کلی میزان هدایت الکتریکی در سیستم‌های آب زیرزمینی و سطحی، به سمت خروجی جریان، افزایش نشان می‌دهد. با افزایش میزان آنیون و کاتیون‌هایی نظیر سولفات، کلر، سدیم، پتاسیم، کلسیم و منیزیم در طول رودخانه، میزان هدایت الکتریکی نیز افزایش یافته و از کیفیت آب کاسته می‌شود (Van der Perk, 2006). همچنین ورود رواناب شهری، فعالیت‌های کشاورزی و به‌ویژه آبشویی کودهای شیمیایی، تأثیر زیادی بر روی میزان EC آب رودخانه می‌گذارد (Bellos and Sawidis, 2005).

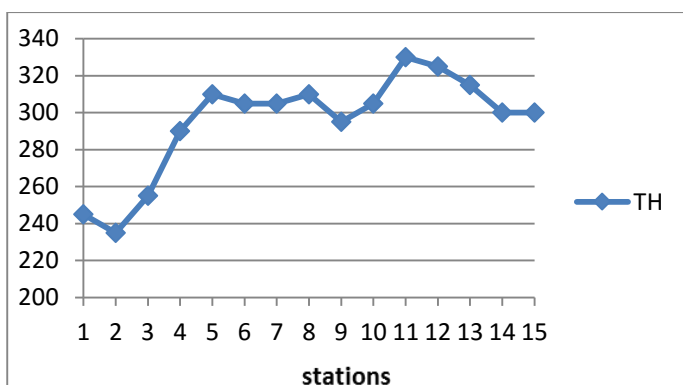


شکل (۲-۴) روند تغییرات EC در طول رودخانه.

۳-۲-۴- سختی کل (TH)

سختی آب کیفیتی است که بر اثر وجود بیش از اندازه نمک‌های محلول کلسیم و منیزیم و تا اندازه‌ای آهن، منگنز، آلومینیوم و روی در آب پدید می‌آید و سبب می‌شود که مصرف آب به طور کلی و به‌ویژه در

مصارف صنعتی با دشواری‌هایی همراه باشد. تغییرات مواد آلی محلول نیز یکی از منابع مهم تغییرات سختی آب است (Moller et al, 2008). همچنین آبشویی کودهای شیمیایی در زمین‌های کشاورزی توسط آب باران، می‌تواند باعث بالا رفتن سختی آب شود (Bellose and Sawidis, 2005). در آب رودخانه سیاهرود از آنجا که غلظت یون کلسیم و منیزیم، به سمت خروجی رودخانه افزایش می‌یابد، بنابراین سختی نیز روندی صعودی نشان می‌دهد (شکل ۳-۴). به طور کلی آب رودخانه سیاهرود در رده کاملاً سخت قرار می‌گیرد. عموماً آب‌های سخت برای آشامیدن و سلامتی ضرری ندارند ولی برای مصارف صنعتی محدودیت ایجاد می‌کنند.

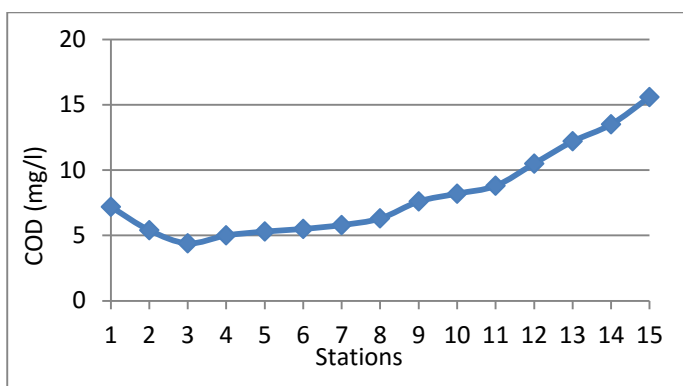


شکل (۳-۴) روند تغییرات سختی کل (TH) در طول رودخانه.

۴-۲-۴ COD

منظور از COD، میزان اکسیژن مورد نیاز برای اکسیداسیون کلیه مواد آلی و قابل اکسیداسیون موجود در آب است. هرچه میزان مواد آلی در آب بیشتر باشد میزان COD نیز افزایش می‌یابد. فاضلاب شهری، پساب صنایع و رواناب‌های کشاورزی می‌توانند باعث بالا رفتن COD در آب رودخانه شوند (Bellose and Sawidis, 2005). در طول رودخانه سیاهرود بر میزان COD افزوده می‌شود (شکل ۴-۴). در ایستگاه اول، به علت وجود مرغداری و تخلیه فاضلاب آن به داخل رودخانه، میزان COD آب بالا است.

در ایستگاه‌های بعدی با اتصال سرشاخه‌های فرعی به رودخانه از میزان آن کاسته شده و سپس با عبور از مناطق شهری و ورود فاضلاب‌ها و پساب‌ها به رودخانه مجدداً بر میزان آن افزوده شده است. ترکیبات آلی با دارا بودن گروه‌های عاملی می‌توانند با کاتیون‌های عناصر کمیاب تشکیل کمپلکس پایدار دهند (Eby, 2004) و از این نظر نقش مهمی در انتقال و ته‌نشینی فلزات در محیط‌های آبرگین ایفا می‌کنند.



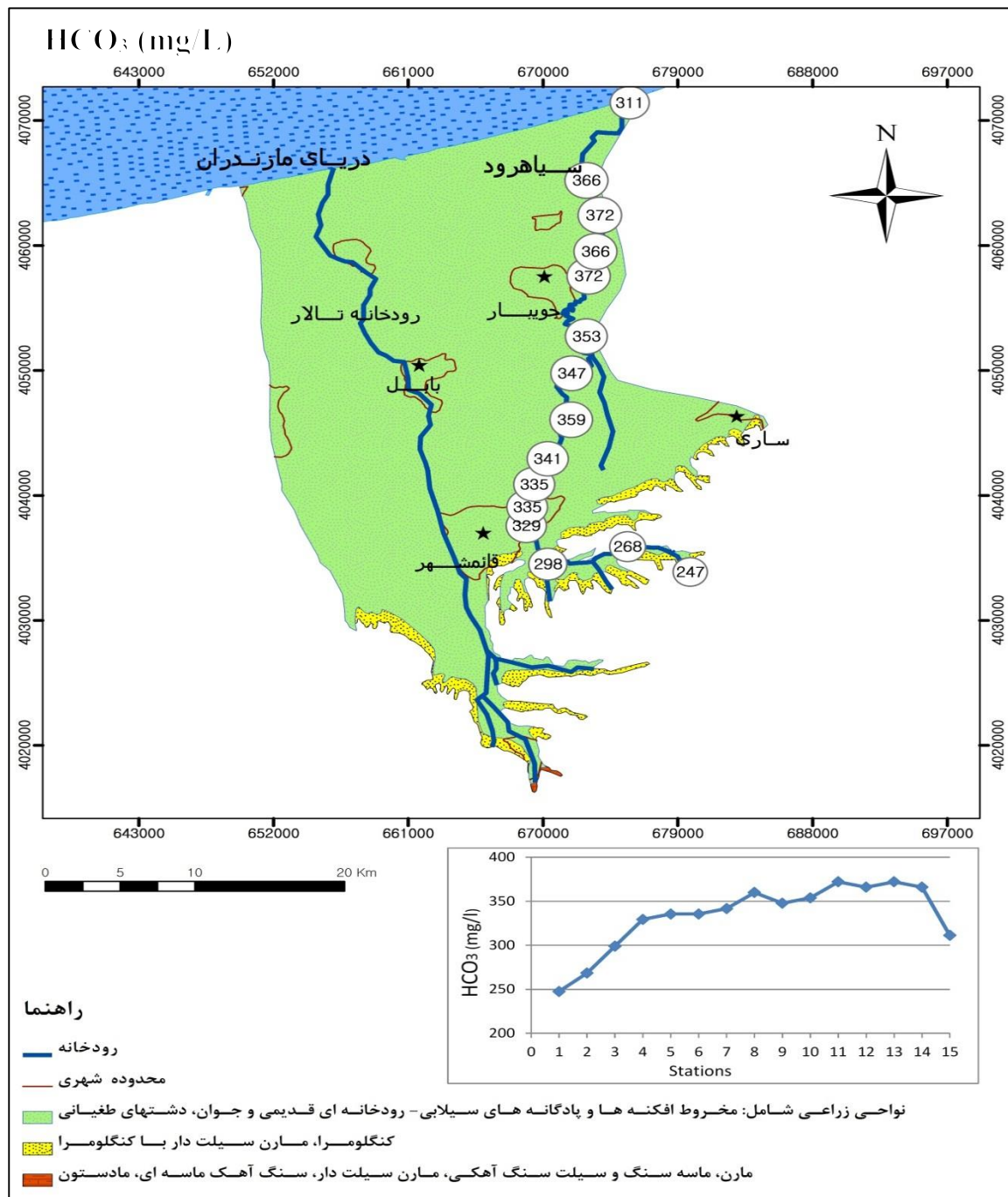
شکل (۴-۴) روند تغییرات COD در طول رودخانه.

۳-۴- غلظت آنیون‌ها و کاتیون‌های اصلی در آب رودخانه و روند تغییرات آنها

۳-۴-۱- آنیون‌های اصلی

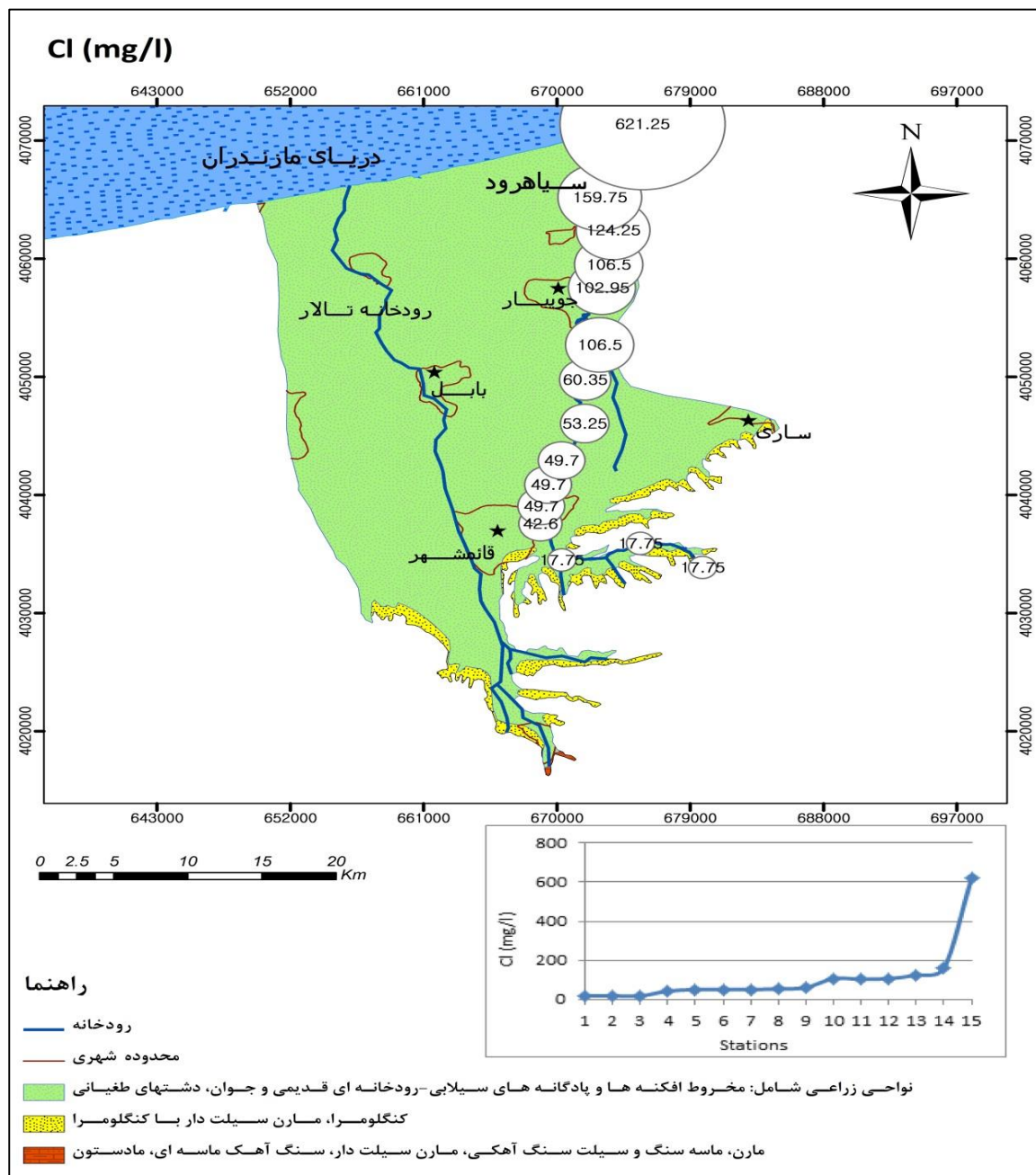
میزان بی‌کربنات (HCO_3^-) در آب رودخانه سیاهرود از 247 mg/l در ایستگاه اول تا 311 mg/l در ایستگاه آخر تغییر می‌کند و در ایستگاه ۱۱ و ۱۳ به حداکثر میزان خود (370 mg/l) می‌رسد (شکل ۴-۶). یون بی‌کربنات در اثر انحلال سنگهای کربناته و یا در اثر واکنش آب با دی‌اکسید کربن ایجاد می‌شود (Hounslow, 1995). ظاهراً فرسایش و انحلال نهشته‌های آهکی که در سرچشمه رودخانه وجود دارند، سبب ورود یون بی‌کربنات محلول به آب رودخانه شده است همچنین روندی افزایشی در میزان بی‌کربنات در طول رودخانه مشاهده می‌شود. یون کربنات در pH های بالاتر از ۸/۲ در آب پدیدار

می‌شود، با توجه به اینکه میزان pH آب رودخانه از ۸/۲ کمتر است، یون کربنات در مقادیر بسیار ناچیز در آب وجود دارد.



شکل (۴-۵) روند تغییرات بی کربنات در طول رودخانه

میزان یون کلراید در آب رودخانه سیاهرود از مقدار حداقل ۱۷ mg/l در ایستگاه اول به بیش از ۶۰۰ mg/l در ایستگاه آخر افزایش می‌یابد (شکل ۴-۵)، که علت آن مخلوط شدن آب رودخانه با آب دریا با نزدیک شدن به ایستگاه‌های انتهایی است.



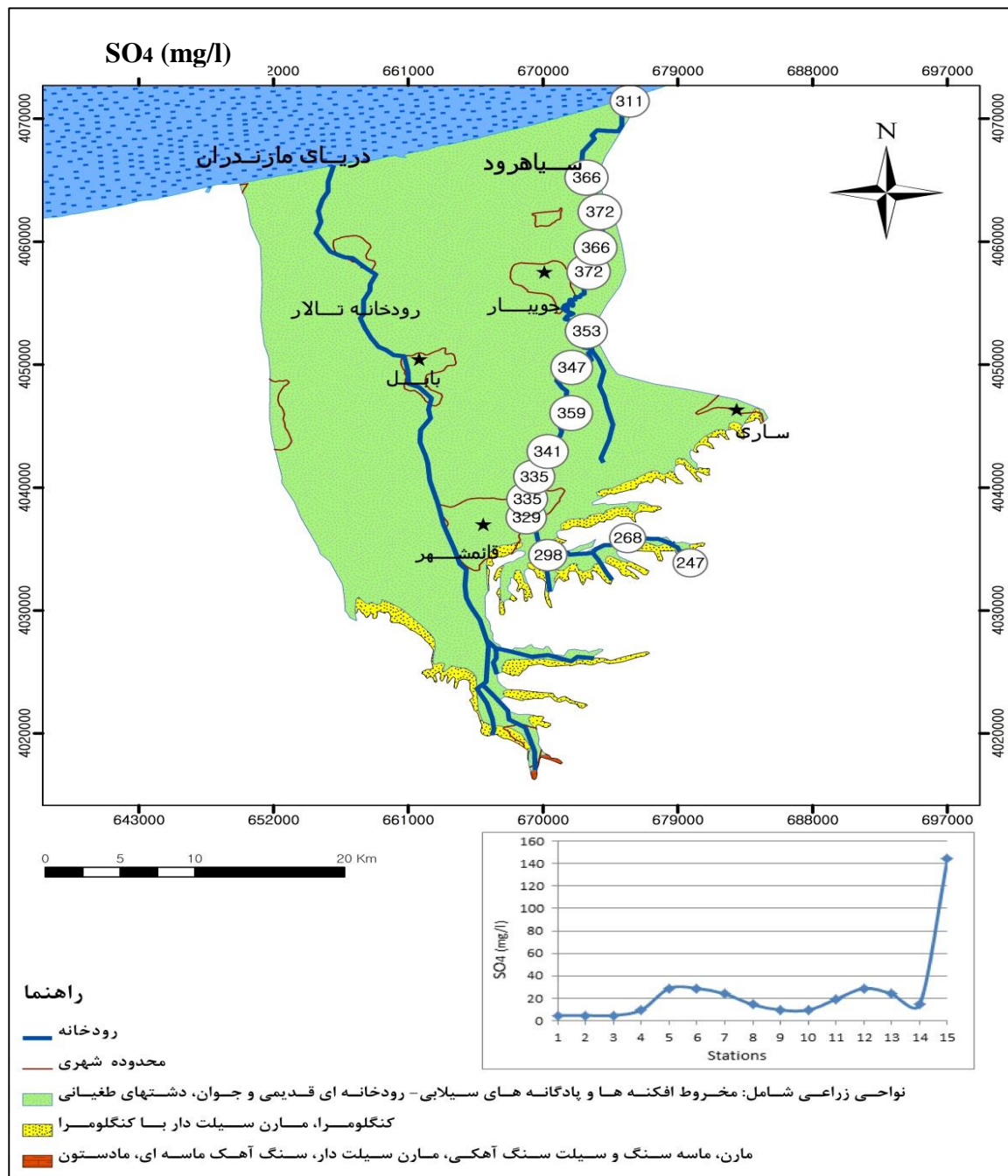
شکل (۴-۶) روند تغییرات کلر در طول رودخانه

WHO (2011) حداکثر میزان کلراید برای آب شرب را ۲۵۰ ppm و استاندارد آب کشاورزی در ایران نیز، میزان ۶۰۰ mg/l را برای این آنیون مجاز می‌دانند. بنابراین به‌جز ایستگاه آخر، کیفیت آب در رودخانه سیاهرود از نظر میزان کلر برای کشاورزی و شرب مناسب است (شکل ۴-۶). به طور کلی در آب‌های طبیعی کلر از انحلال مستقیم کانیهای چون هالیت و یا به طور غیر مستقیم از اقیانوس‌ها توسط بارندگی منشاء می‌گیرد (Hounslow, 1995).

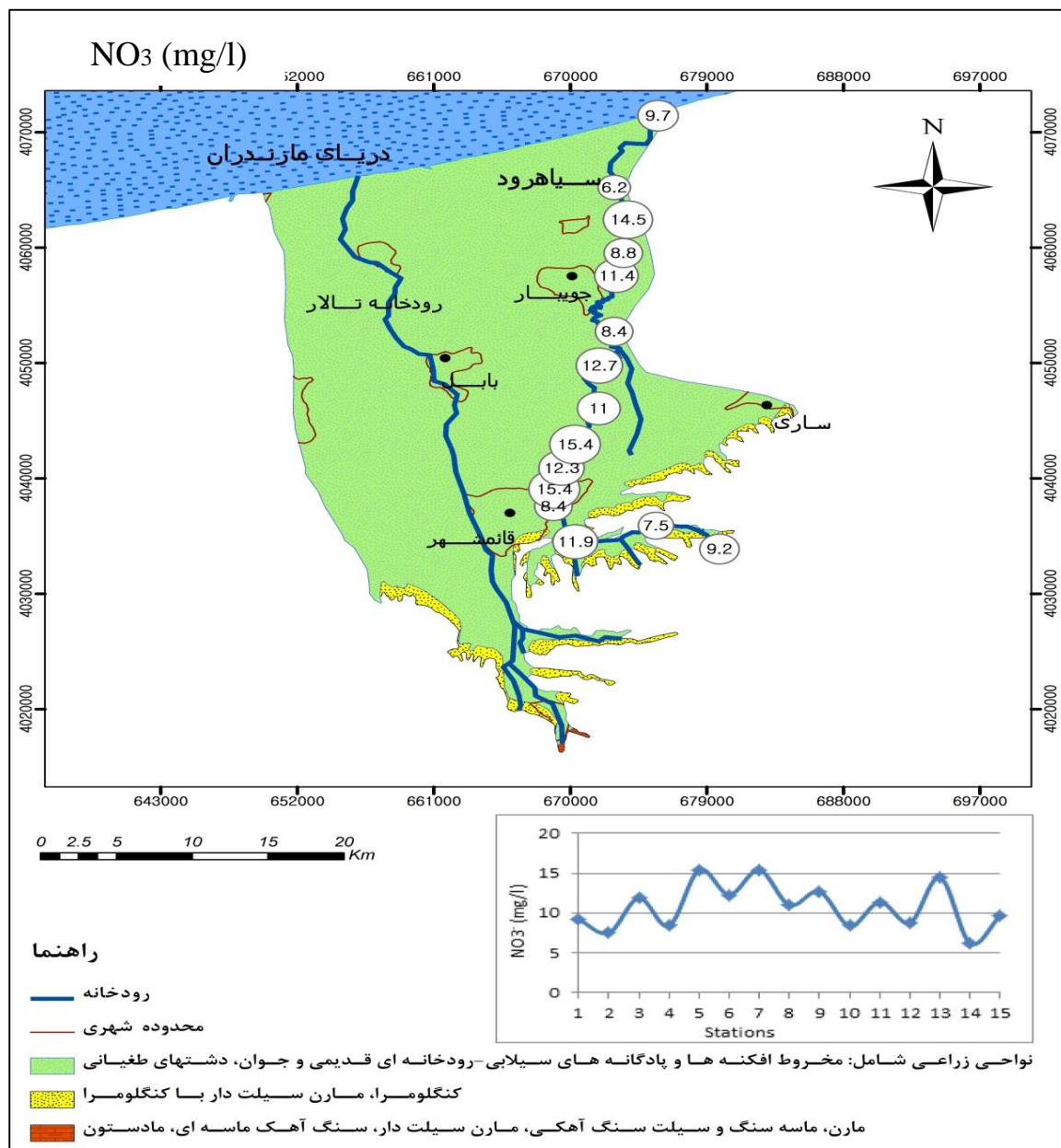
غلظت یون سولفات در نمونه‌های آب از حدود ۴ تا ۱۴۴ mg/l تغییر می‌کند و روندی افزایشی در میزان آن مشاهده می‌شود. سولفات عمدتاً در نتیجه انحلال کانیهای تبخیری ژئوپس، انیدریت و همچنین توسط مواد آلی وارد منابع آبی می‌گردد (Hounslow, 1995; Zakaria et al., 2012). WHO (2008) مقدار ۲۵۰ ppm را حد مجاز سولفات در آب شرب در نظر گرفته است. با توجه به شکل ۴-۷ میزان سولفات در آب رودخانه، در حد مجاز برای شرب و کشاورزی قرار می‌گیرد. از آنجا که نمک سولفات یکی از یون‌های متداول در آب دریا است، با اختلاط آب رودخانه و آب دریا در ایستگاه ۱۵، میزان سولفات به طور چشمگیری افزایش یافته است. در مناطق خروجی رودخانه‌ها در نواحی شمالی، احیایی شدن رسوبات نیز موجب افزایش یون سولفات در آب می‌شود.

همانطور که در شکل ۴-۷ مشاهده می‌شود یون نترات در آب رودخانه سیاهرود، روندی نوسانی دارد. کمترین غلظت نترات در ایستگاه ۱۰ (۸ mg/l) و بیشترین مقدار آن در ایستگاه ۷ (۱۵ mg/l) مشاهده شده است. نترات یکی از شاخص‌های آلودگی انسان‌زاد آب محسوب می‌شود (مقادیر بیش از ۱۰ mg/l می‌تواند به‌عنوان شاخص آلودگی انسان‌زاد در نظر گرفته شود (Hounslow, 1995). حضور این یون عمدتاً ناشی از تخلیه فاضلاب‌های شهری و پساب‌های کشاورزی به داخل رودخانه است (Hounslow, 1995; Bhardwaj et al., 2010). WHO (2008) مقدار نترات مجاز برای آب آشامیدنی را

۵۰ ppm در نظر گرفته است، بنابراین با توجه به مقادیر به دست آمده، آب رودخانه سیاهرود نسبت به نیترات در وضعیت آلوده قرار ندارد.



شکل (۴-۷) روند تغییرات سولفات در طول رودخانه

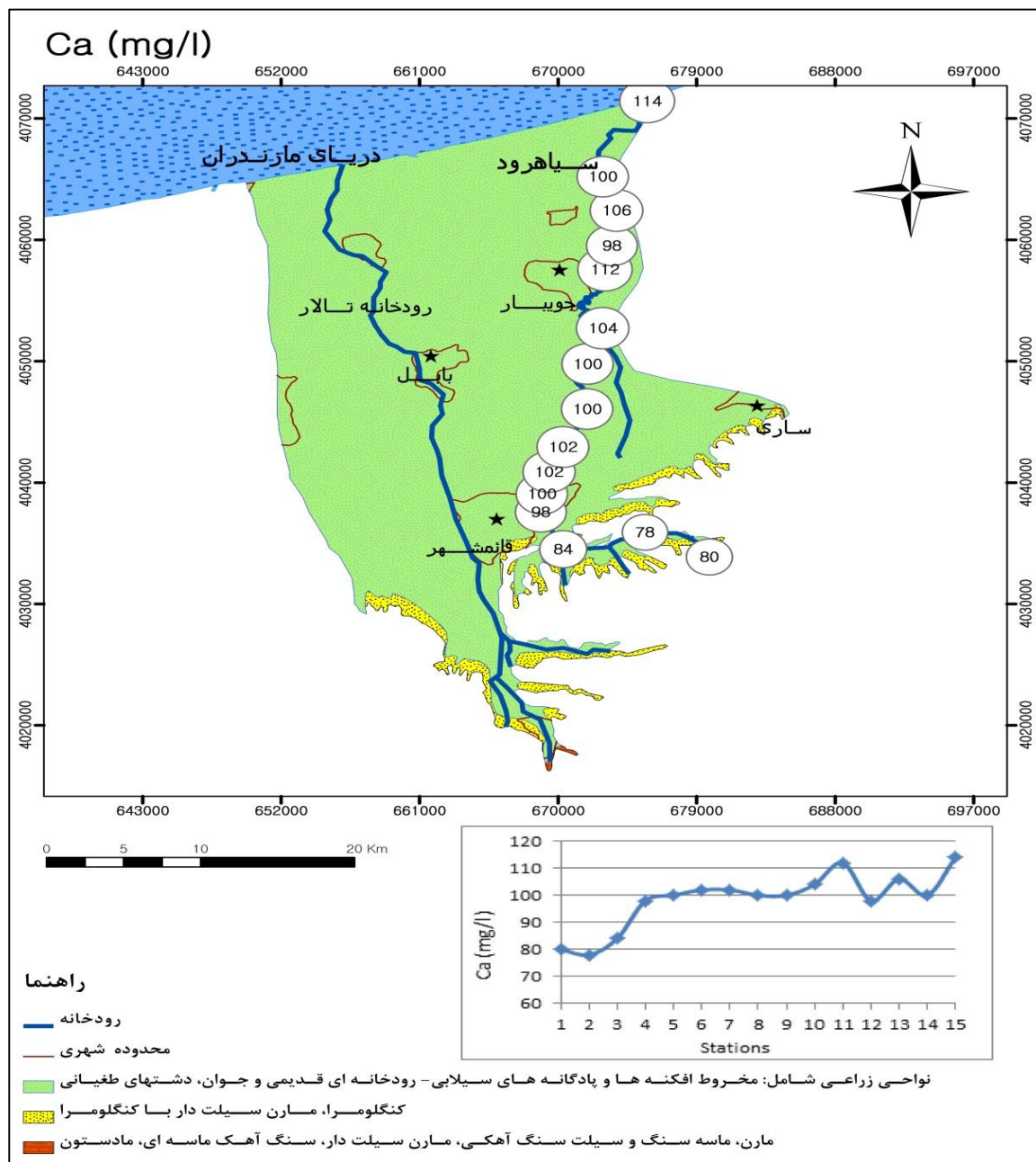


شکل (۴-۸) روند تغییرات نیترات در طول رودخانه

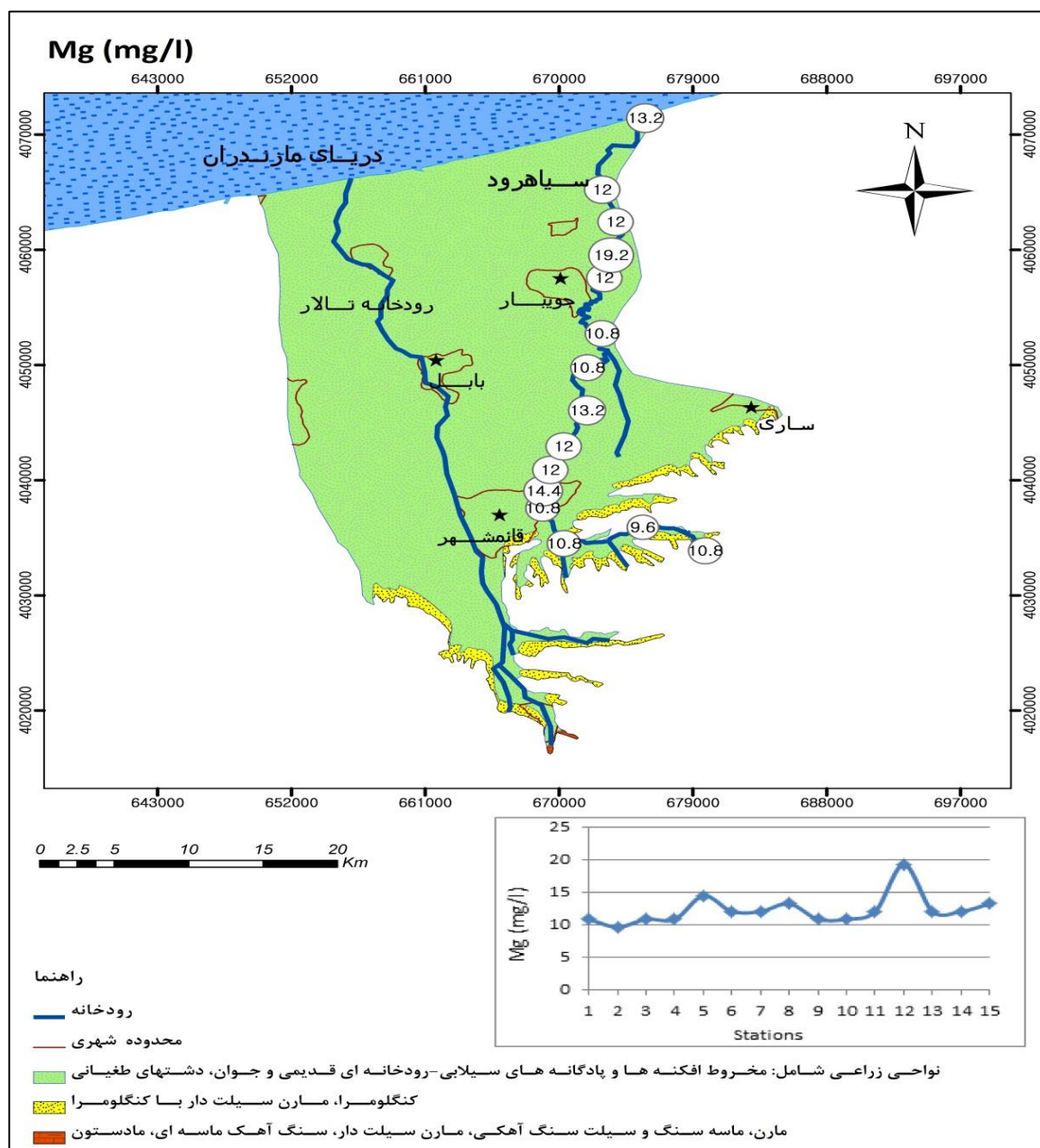
۴-۳-۲- کاتیون‌های اصلی

غلظت یون Ca^{2+} در نمونه‌های آب رودخانه سیاهرود از 80 mg/l در ایستگاه اول تا 114 mg/l در ایستگاه آخر تغییر می‌کند. منبع اصلی کلسیم، انحلال و هوازدگی کلسیت، آراگونیت و ژیپس است. با توجه به شکل ۴-۹ غلظت کلسیم در طول رودخانه روندی افزایشی دارد. علت این روند احتمالاً انحلال سنگهای

آهکی در بالادست رودخانه و همچنین اضافه شدن کلسیم توسط آب دریا در ایستگاه‌های انتهایی است. بر طبق استاندارد سازمان حفاظت محیط زیست ایران حد مجاز کلسیم در آب‌های کشاورزی حدود mg/l ۲۰۰ در نظر گرفته شده است که غلظت کلسیم در نمونه‌های آب رودخانه از این مقدار کمتر است.



شکل (۴-۹) روند تغییرات کلسیم در طول رودخانه.



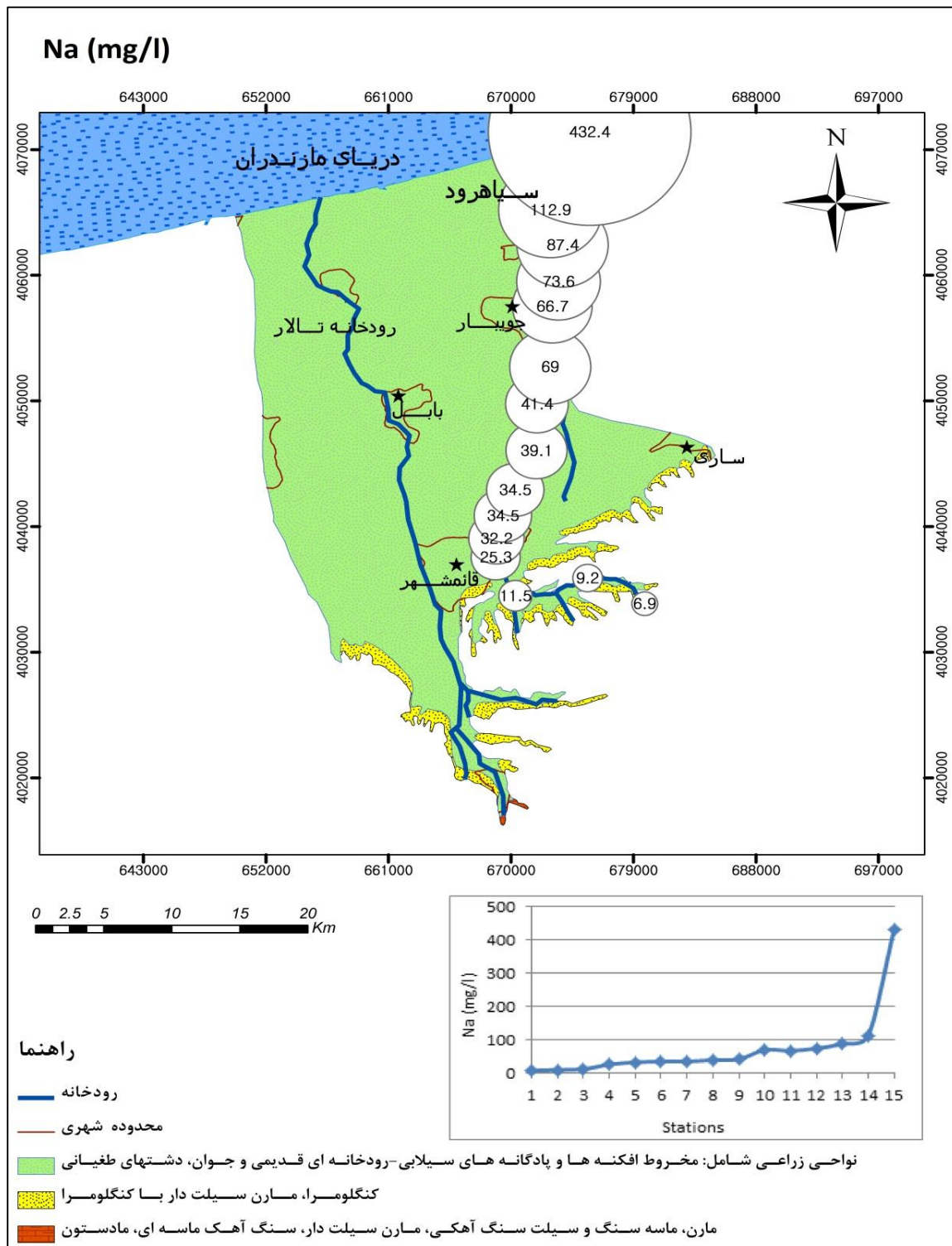
شکل (۴-۱۰) روند تغییرات منیزیم در طول رودخانه

میانگین غلظت منیزیم در نمونه‌های آب رودخانه سیاهرود حدود 12 mg/l بوده و بیشترین غلظت مربوط به نمونه شماره ۱۲ (19 mg/l) است (شکل ۴-۱۰). با این حال روند تغییرات این عنصر در طول رودخانه نسبتاً یکنواخت است. غلظت کم یا متوسط منیزیم در نمونه‌های آب و همچنین روند تغییرات یکنواخت

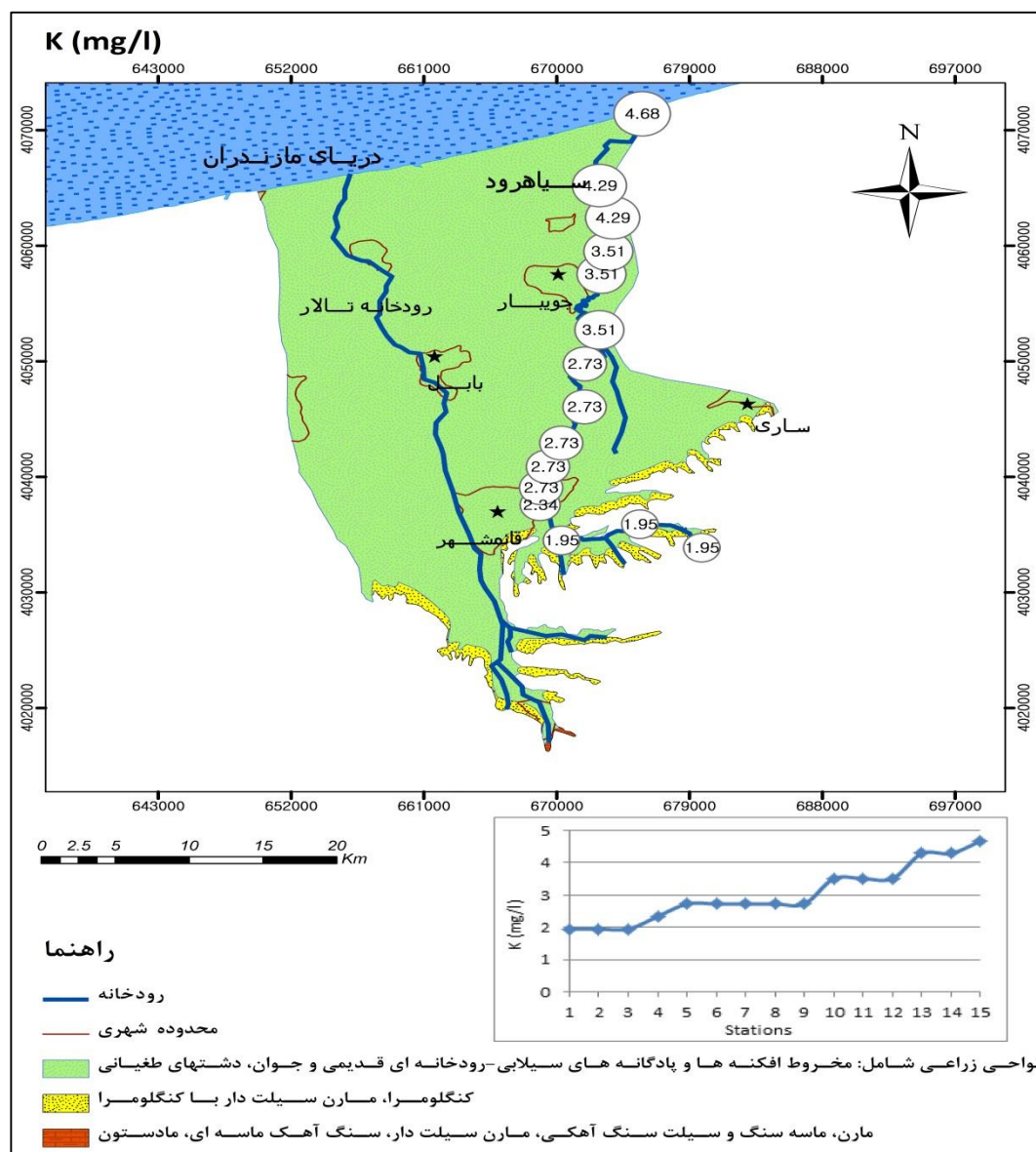
آن نشان می‌دهد که یا کانیهای حاوی این عنصر در سنگهای منطقه وجود ندارد و یا آب رودخانه هنوز نسبت به این کانیها به حالت اشباع نرسیده است (Deutsch, 1997). مقادیر بالایی از یون منیزیم، معمولاً به صورت کربنات منیزیم و هیدروکسید منیزیم رسوب کرده و تنها در شرایط بسیار قلیایی ($\text{pH} > 10$) در آب حل می‌شود (Charles et al., 2012). EPA(2006) برای مقدار منیزیم آب آشامیدنی حد 50 ppm و اداره حفاظت محیط زیست ایران برای آب‌های کشاورزی 150 ppm را به‌عنوان استاندارد در نظر گرفته‌اند. بنابراین آب رودخانه سیاهرود برای استفاده در کشاورزی و شرب، از نظر مقادیر منیزیم ($9-19$ میلی‌گرم در لیتر) محدودیتی نخواهد داشت.

غلظت یون Na^+ در نمونه‌های آب رودخانه سیاهرود بین 7 mg/l در نمونه ایستگاه اول تا 430 mg/l در ایستگاه ۱۵ تغییر می‌کند. غلظت یون K^+ نیز بین $1/9 \text{ mg/l}$ در ایستگاه اول تا $4/6 \text{ mg/l}$ در آخرین ایستگاه تغییر می‌کند. در ایستگاه‌های ابتدایی میزان یون سدیم و پتاسیم در نمونه‌های آب نسبتاً کم یا متوسط است (شکل ۴-۱۱ و ۴-۱۲)، اما در طول رودخانه بر غلظت آنها به تدریج افزوده می‌شود تا اینکه در ایستگاه شماره ۱۵ به‌علت تداخل آب رودخانه و آب دریا، بر غلظت هر دو کاتیون (به‌ویژه سدیم) به‌نحو چشمگیری افزوده می‌شود به‌نحوی که غلظت آنها از محدوده مجاز برای آب‌های آشامیدنی (200 mg/l) برای سدیم و 12 mg/l برای پتاسیم) فراتر می‌رود. از منابع طبیعی یون سدیم در آب می‌توان به انحلال هالیت، آلبیت (پلاژیوکلازهای سدیک) و اضافه شدن شورابه‌ها (مانند آب دریا) اشاره کرد. همچنین سدیم می‌تواند در اثر تبادل یونی بین کانیهای رسی و محلول‌های آبی آزاد شده و وارد ترکیب آب شود.

مثلاً رس مونتموریلونیت سدیم‌دار می‌تواند سدیم موجود در سطح خود را با کلسیم و منیزیم محیط مبادله کرده و بدین ترتیب یون سدیم وارد محیط آب می‌شود (Hounslow, 1995; Gupta et al., 2009; Bhardwaj et al., 2010). بنابراین افزایش میزان یون سدیم به سمت مصب رودخانه، می‌تواند با افزایش کانیهای رسی در رسوبات ریز دانه پایین‌دست رودخانه سیاهرود، نیز در ارتباط باشد.



شکل (۴-۱۱) روند تغییرات سدیم در طول رودخانه



شکل (۴-۱۲) روند تغییرات پتاسیم در طول رودخانه

پتاسیم نیز عمدتاً از هوازدگی فلدسپات‌های پتاسیم‌دار، میکا و تا حدی سیلویت منشاء می‌گیرد. رس‌ها و گیاهان به میزان زیادی پتاسیم را جذب می‌کنند. مقدار مجاز سدیم و پتاسیم در آب آشامیدنی به ترتیب ۲۰۰ و ۱۲ mg/l است. در ایستگاه‌های ابتدایی میزان یون سدیم و پتاسیم در محدوده مجاز واقع شده

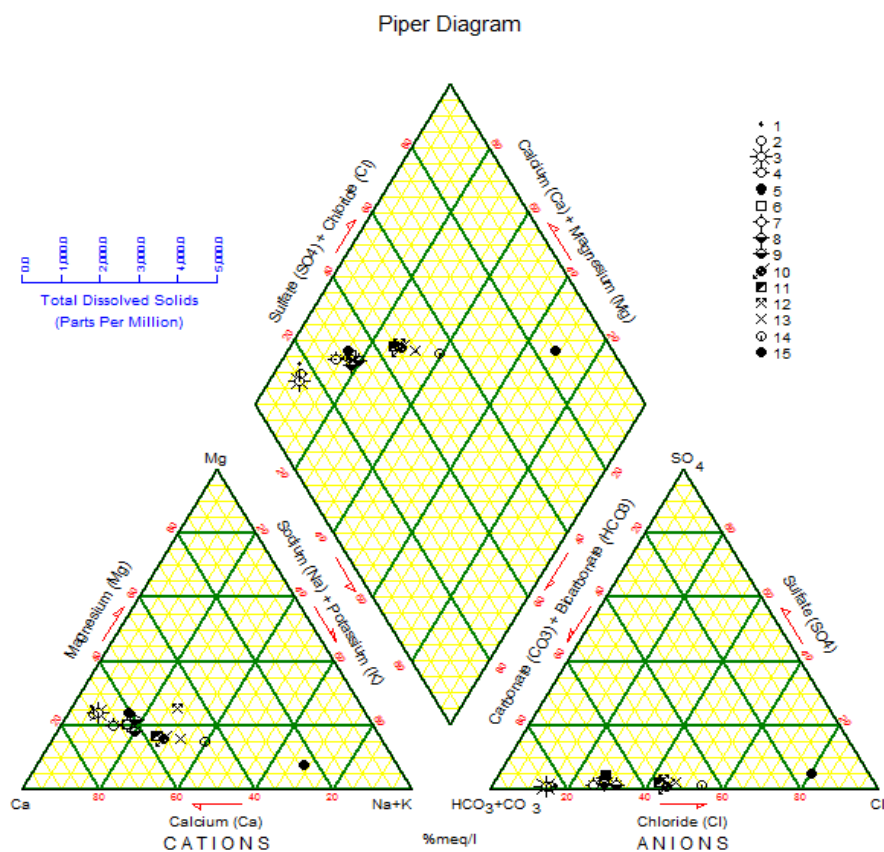
است. تنها در ایستگاه شماره ۱۵ به علت تداخل آب رودخانه و آب دریا، میزان سدیم، از میزان محدوده مجاز تجاوز کرده است.

۴-۴- تیپ و رخساره هیدروشیمیایی نمونه‌های آب رودخانه سیاهرود

در این مطالعه برای تعیین تیپ و رخساره هیدروشیمیایی نمونه‌های آب از نمودار پایپر استفاده گردید (Piper, 1944). در این نمودار تیپ آب بر اساس غلظت آنیون‌ها و رخساره آب بر اساس اولویت غلظت کاتیون‌ها تعیین می‌گردد. موقعیت نمونه آب بر روی دیاگرام پایپر می‌تواند منشاء آب مورد مطالعه را نشان دهد. با استفاده از این نمودار علاوه بر تعیین تیپ و رخساره نمونه‌های آب، می‌توان وقوع فرایندهایی چون ته‌نشینی یا انحلال، اختلاط آب‌ها و تبادل یونی (Hounslow, 1995) را نیز پیش‌بینی کرد. نمودار پایپر، آب‌ها را بر اساس محل قرارگیری و نزدیکی نمونه‌ها به گوشه‌های مثلث، به چهار نوع اصلی تقسیم می‌کند. آب‌هایی که در بالای مثلث قرار می‌گیرند، غلظت $Ca+Mg$ و $Cl+SO_4$ بالایی دارند و از نوع آب‌های با سختی دائمی هستند. آب‌هایی که نزدیک گوشه سمت چپ قرار می‌گیرند از نظر $Ca+Mg$ و HCO_3 غنی بوده و سختی موقت دارند. نمونه‌هایی که در پایین گوشه مثلث رسم می‌شوند آلکالی کربنات هستند ($Na+K$ و $HCO_3^- + CO_3^{2-}$). همچنین نمونه‌هایی که در گوشه سمت راست مثلث قرار گرفته‌اند احتمالاً شور هستند ($Na+K$ و $Cl+SO_4$) (Hounslow, 1995). رسم داده‌های شیمیایی نمونه‌های آب رودخانه سیاهرود بر روی نمودار پایپر نشان می‌دهد که موقعیت نمونه‌ها در گوشه سمت چپ قرار دارد و حاوی بی‌کربنات و کلسیم بالا هستند. فرسایش و انحلال نهشته‌های آهکی-مارنی که در سرچشمه رودخانه رخنمون دارند، سبب ورود یون بی‌کربنات محلول و کلسیم به آب رودخانه شده است. بر اساس نتایج به‌دست آمده و بر اساس این نمودار (شکل ۴-۱۳)، تیپ آب رودخانه سیاهرود بی‌کربناته و رخساره آن کلسیک است و تنها در ایستگاه ۱۵ که محل ورود آب رودخانه به دریا است، تیپ آب کلروره و رخساره آن سدیک می‌شود (جدول ۴-۲).

۴-۵- فرایندهای کنترل کننده ترکیب شیمیایی آب رودخانه

نوع (تیپ) آبها و به طور کلی ترکیب آنیون‌ها و کاتیون‌های اصلی در آب‌های سطحی (و یا زیرزمینی) در یک منطقه، تحت تأثیر فرایندهای هیدروشیمیایی حاکم بر آنها است. در این پژوهش به منظور تعیین این فرایندها از محاسبه شاخص اشباع‌شدگی، با استفاده از نرم افزار PHREEQC استفاده گردید. همچنین با محاسبه برخی نسبت‌های یونی و ترسیم موقعیت نمونه‌ها بر روی نمودارهای چون نمودار Durov و نمودار گیبس (Gibbs, 1970) اثر فرایندهای احتمالی بر ترکیب شیمیایی آب‌ها به طور دقیق‌تر مورد بررسی قرار گرفت.



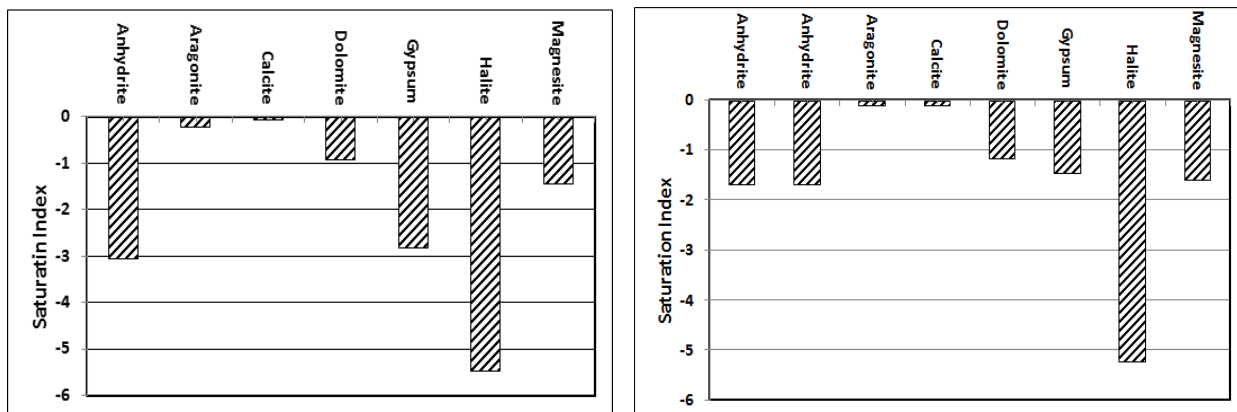
شکل (۴-۱۳) نمودار پایپر برای نمونه‌های آب رودخانه

جدول (۴-۲) تیپ، رخساره و توالی آنیون‌ها و کاتیون‌های اصلی منابع آب منطقه

شماره نمونه	غلظت آنیونها	غلظت کاتیونها	تیپ و رخساره
۱	HCO ₃ > Cl > SO ₄	Ca > Mg > Na+K	بی کربناته کلسیک
۲	HCO ₃ > Cl > SO ₄	Ca > Na+K > Mg	بی کربناته کلسیک
۳	HCO ₃ > Cl > SO ₄	Ca > Na+K > Mg	بی کربناته کلسیک
۴	HCO ₃ > Cl > SO ₄	Ca > Na+K > Mg	بی کربناته کلسیک
۵	HCO ₃ > Cl > SO ₄	Ca > Na+K > Mg	بی کربناته کلسیک
۶	HCO ₃ > Cl > SO ₄	Ca > Na+K > Mg	بی کربناته کلسیک
۷	HCO ₃ > Cl > SO ₄	Ca > Na+K > Mg	بی کربناته کلسیک
۸	HCO ₃ > Cl > SO ₄	Ca > Na+K > Mg	بی کربناته کلسیک
۹	HCO ₃ > Cl > SO ₄	Ca > Na+K > Mg	بی کربناته کلسیک
۱۰	HCO ₃ > Cl > SO ₄	Ca > Na+K > Mg	بی کربناته کلسیک
۱۱	HCO ₃ > Cl > SO ₄	Ca > Na+K > Mg	بی کربناته کلسیک
۱۲	HCO ₃ > Cl > SO ₄	Ca > Na+K > Mg	بی کربناته کلسیک
۱۳	HCO ₃ > Cl > SO ₄	Ca > Na+K > Mg	بی کربناته کلسیک
۱۴	HCO ₃ > Cl > SO ₄	Na+K > Ca > Mg	بی کربناته سدیک
۱۵	Cl > HCO ₃ > SO ₄	Na+K > Ca > Mg	کلروره سدیک

نرم افزار PHREEQC (Parkhurst and Appelo, 1999) در حقیقت یک مدل انتقال جرم (Mass Transfer) است که در آن ضمن تعیین گونه‌های مختلف عناصر، اثر فرایندهای انتقال جرم (مانند انحلال، ته‌نشینی، تبادل یونی و جذب) مورد بررسی قرار می‌گیرد (Eby, 2004). در این مدل‌ها پتانسیل انحلال یا ته‌نشینی فازها با استفاده از ضریب اشباع شدگی (SI) ارزیابی می‌شود. این ضریب در حقیقت رابطه محصول فعالیت یونی یک فاز (IAP) را با محصول انحلال‌پذیری آن (K_{SP}) در یک محلول نشان می‌دهد.

در این صورت اگر $SI > 0$ باشد محلول از نظر ترمودینامیکی نسبت به فاز جامد (کانی)، فوق اشباع (Supersaturation) بوده و در نتیجه ته‌نشینی آن رخ می‌دهد. اگر $SI < 0$ باشد محلول نسبت به فاز جامد اشباع نشده (Undersaturation) است و احتمال انحلال کانی وجود دارد و بالاخره اگر $SI = 0$ باشد فازهای محلول و جامد نسبت به یکدیگر در حال تعادل (Equilibrium) بوده و در نتیجه انحلال یا ته‌نشینی کانی همزمان رخ می‌دهد. در حالت اخیر در حقیقت محلول نسبت به فاز جامد (کانی) اشباع بوده و ترکیب شیمیایی آن توسط کانیه‌ها (سنگها) کنترل می‌شود (Deutsch, 1997). برای محاسبه ضرایب اشباع شدگی (SI) در این رساله از پایگاه اطلاعاتی MINTeq استفاده گردید. شکل ۴-۱۴ مقادیر میانگین ضریب اشباع شدگی (SI) نمونه‌های آب را نسبت به برخی از گونه‌های کانیهایی (جامد) واکنش‌پذیر نشان می‌دهد. همانطور که مشاهده می‌شود ترکیب آب رودخانه سیاه‌رود (در همه نمونه‌ها) نسبت به کلسیت و (تا حدی آراگونیت) حالت نزدیک به اشباع و نسبت به سایر کانیه‌ها حالت تحت اشباع دارد. نزدیک بودن به حالت اشباع برای کانیهایی چون کلسیت نشان می‌دهد که ترکیب شیمیایی آب رودخانه عمدتاً توسط کانیه‌های کربناته کلسیتی کنترل می‌شود. ترکیب عمدتاً بی‌کربناته-کلسیک بیشتر نمونه‌های آب نیز مؤید این موضوع است. با این حال تحت اشباع بودن بیشتر نمونه‌های نسبت به سایر کانیه‌ها نشان می‌دهد که یا این کانیه‌ها و سنگ‌های حاوی آنها در منطقه حضور ندارد و یا این که در صورت حضور این کانیه‌ها، آب رودخانه هنوز نسبت به آنها به حالت اشباع نرسیده است (که یک دلیل آن می‌تواند زمان ماندگاری کم آب در رودخانه باشد) (Deutsch, 1997). در مورد دو نمونه آخر (با تیپ غالب بی‌کربناته سدیک و کلروره سدیک) به نظر می‌رسد که مخلوط‌شدگی با آب دریا فرایند کنترل‌کننده اصلی ترکیب شیمیایی این آب‌ها باشد چرا که شاخص اشباع شدگی کانیهایی چون هالیت در این نمونه‌ها بسیار پایین‌تر از سایر نمونه‌ها است که این مبین حالت تحت اشباع آب دریا نسبت به کانیه‌های انحلال‌پذیر است (به طور کلی محلول‌هایی با قدرت یونی بالا مانند آب دریا، نسبت به ترکیبات یونی مانند هالیت و ژپس حالت تحت

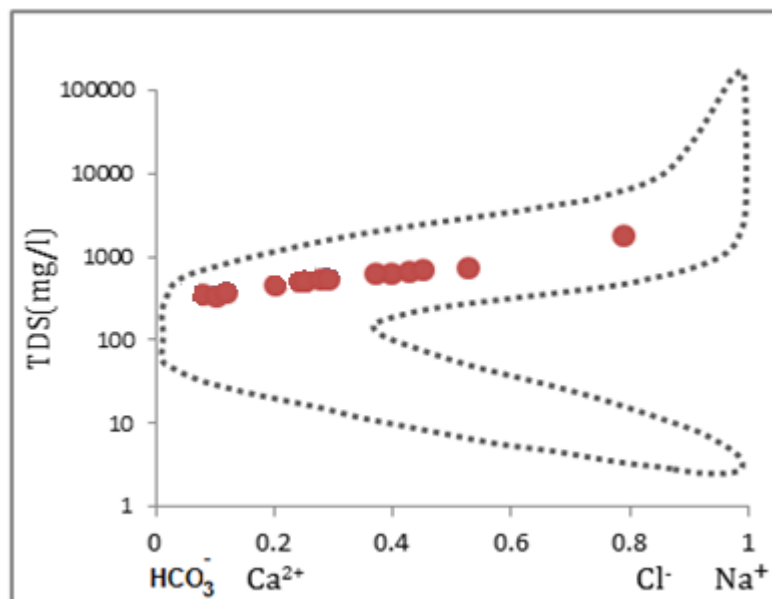


شکل (۴-۱۴) میانگین شاخص اشباع شدگی برای نمونه‌های آب رودخانه سیاهرود

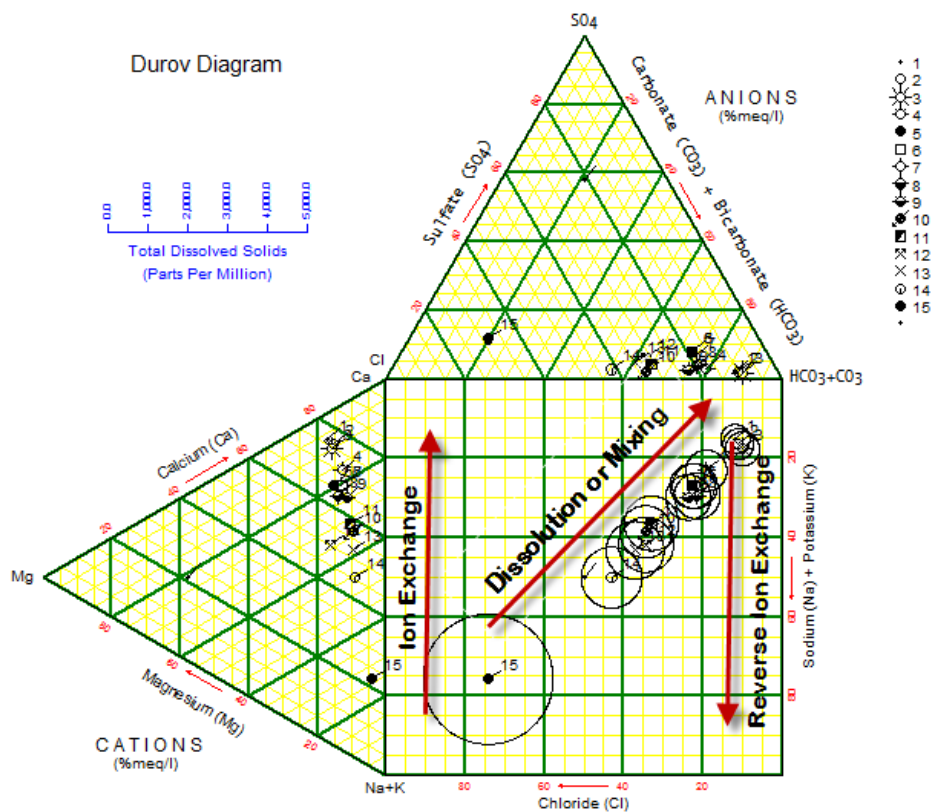
اشباع دارند) (Leeder, 2010).

از مدل گیبس (Gibbs, 1970) نیز می‌توان به صورت گرافیکی برای تشخیص فرایندهای طبیعی کنترل کننده ترکیب شیمی آب رودخانه‌ها استفاده کرد. گیبس با نمونه‌برداری وسیع از آب‌های سطحی زمین (اقیانوس‌ها، دریاچه‌ها و رودخانه‌ها) و ترسیم تغییرات وزنی $Na/(Na+Ca)$ به کل مواد جامد محلول (TDS) سه فرایند طبیعی بارش، هوازگی سنگ و تبخیر را به‌عنوان کنترل‌کننده‌های اصلی ترکیب شیمیایی آب‌های سطحی در نظر گرفت (Eby, 2004). چنانچه پارامترهای فوق را برای نمونه‌های آب رودخانه سیاهرود محاسبه کرده و آنها را بر روی نمودار گیبس نشان دهیم (شکل ۴-۱۵) خواهیم دید که ۱۴ نمونه ابتدایی رودخانه، در بخش هوازگی سنگها (برهم کنش آب با سنگ یا Rock Dominance) و دو نمونه آخر (محل برخورد رودخانه سیاهرود با آب دریای خزر) نیز در بخش تبخیر (Evaporation Dominance) نمودار قرار می‌گیرند. این نتیجه‌گیری با نتایج حاصل از محاسبه شاخص‌های اشباع شدگی به‌دست آمده برای کلسیت و همچنین با توجه به زمین‌شناسی منطقه (سنگهای کربناته در بالادست رودخانه) و تیپ تعیین شده برای بیشتر نمونه‌های آب (بی کربناته-کلسیک) قابل توجیه است. دو نمونه آخر که در نزدیک بخش تبخیر نمودار قرار می‌گیرند نشان‌دهنده مخلوط‌شدگی و یا نفوذ آب شور دریا بوده و بدین علت نسبت غلظت $Na/(Na+Ca)$ در آنها بالا است.

برای تبیین و بررسی دقیق‌تر فرایندهای احتمالی کنترل‌کننده شیمی آب رودخانه سیاهرود و دستیابی به شواهد بیشتر در این زمینه، موقعیت نمونه‌ها بر روی نمودار Durov نیز ترسیم شد. این نمودار بر اساس درصد یون‌های اصلی (آنیون‌ها و کاتیون‌ها بر حسب میلی‌اکی‌والان بر لیتر) رسم می‌شود (Heathcoat and Lloyd, 1985). همانطور که از شکل ۴-۱۶ مشخص است، بیشتر نمونه‌های آب رودخانه سیاهرود به‌نحو جالبی بر روی روند مربوط به فرایند "انحلال یا مخلوط‌شدگی" قرار می‌گیرند که مؤید این نتیجه‌گیری است که ترکیب آب رودخانه سیاهرود عمدتاً توسط انحلال سنگ‌ها یا بر همکنش سنگ-آب کنترل شده و در مورد دو نمونه آخر نیز مخلوط‌شدگی (با آب شور دریای خزر) فرایند اصلی تعیین‌کننده ترکیب شیمیایی آب‌ها است. اما با کمی دقت در نمودار مشاهده می‌شود که سه نمونه اول کمی جهت یافتگی با روند "تبادل یونی معکوس" نشان می‌دهند که بیانگر این است که فرایند مذکور نیز می‌تواند تا حدی بر ترکیب شیمیایی نمونه‌های آب (حداقل در نمونه‌های بالادستی رودخانه) اثرگذار باشند.



شکل (۴-۱۵) نمودار گیبس (Gibbs 1970) و محل قرارگیری نمونه‌های آب رودخانه سیاهرود.



شکل (۴-۱۶) نمودار Durov و موقعیت نمونه‌های آب رودخانه سیاهرود بر روی آن

۴-۵-۱- نسبت‌های یونی

بررسی اجزای محلول و ارتباط بین آنیون‌ها و کاتیون‌های اصلی آب رودخانه، می‌تواند منشأ یون‌های اصلی و بسیاری از فرایندهای کنترل کننده ترکیب شیمیایی آب رودخانه را مشخص سازد (Singh and Hasnain, 1998). در طول هوازدگی سنگ‌ها Ca , Mg , SO_4 , HCO_3 , SiO_2 ... به آب اضافه می‌شوند و مقدار این یون‌ها به کانی‌شناسی سنگها بستگی دارد. ته‌نشینی کانیها، تبادل یونی و تبخیر می‌تواند ترکیب یونی آب را تغییر دهد (Nwankwoala and Udom, 2011). بنابراین از ویژگی شیمیایی یون‌های اصلی در آب می‌توان برای تشخیص ترکیب کانی‌شناسی سنگ‌ها استفاده کرد.

هانسلو (Hounslow, 1995) با محاسبه نسبت‌های یونی و در نظر گرفتن برخی پارامترهای فیزیکی مانند pH و TDS به بررسی منشاء و عوامل مؤثر بر ترکیب آب پرداخته است (جدول ۴-۳). همچنین می‌توان با استفاده از نمودارهای پراکنش (Scatter Diagram) که در حقیقت تغییرات یک یا مجموعه‌ای از یون‌ها را نسبت به یکدیگر نشان می‌دهد به تحلیل رابطه آنها پرداخت. در ادامه به برخی نسبت‌های یونی (جدول ۴-۴) محاسبه شده و نمودارهای پراکنش (شکل ۴-۱۷) آنیون‌ها و کاتیون‌های اصلی محلول در آب رودخانه سیاهرود اشاره می‌شود.

رابطه سدیم-کلرید، اغلب برای تشخیص مکانیسم شوری در آب رودخانه استفاده می‌شود (Jalali, 2007; Dixon and Chiswell, 1992). منشاء عمده کلر در آب، NaCl است، سدیم نیز همانطور که قبلاً گفته شد از انحلال هالیت، پلاژیوکلازهای سدیک و تبادل یونی منشاء می‌گیرد. بنابراین اگر $Cl > Na$ باشد احتمالاً ترکیب آب ناشی از نفوذ آب‌های شور است و تبادل یونی معکوس یا سختی‌گیری (Softening) طبیعی معکوس رخ داده است و در صورتی که $Na > Cl$ باشد مشخص می‌شود Na، منشایی غیر از هالیت، مانند هوازدگی سیلیکات‌ها دارد (Hounslow, 1995; Zakaria et al., 2012). همچنین اگر نسبت سدیم به کلر برابر باشد منشاء این یون‌ها احتمالاً انحلال NaCl است (Zakaria et al., 2012). با توجه اینکه غلظت سدیم در همه نمونه‌ها کمتر از غلظت کلر است بنابراین ترکیب آب رودخانه سیاهرود (از نظر سدیم و کلر) احتمالاً توسط دو فرایند تبادل یونی معکوس (در مورد نمونه‌های ابتدای رودخانه) و نفوذ آب شور (ایستگاه‌های انتهایی رودخانه) کنترل می‌شود.

یون سولفات در آب به طور کلی از انحلال مستقیم ژیپس (یا انیدریت) و یا خنثی شدن آب‌های اسیدی توسط کلسیت یا دولومیت ناشی می‌شود. اگر غلظت یون سولفات در آب بیشتر از غلظت کلسیم باشد، نشان‌دهنده اکسیداسیون پیریت، حذف کلسیم (در اثر ته‌نشین‌ی کلسیت) و یا سختی‌گیری طبیعی است (Hounslow, 1995). اگر غلظت کلسیم بیشتر از سولفات باشد در این صورت کلسیم در آب احتمالاً از

جدول (۳-۴) برخی از مهمترین نسبت‌های یونی در آب‌های طبیعی و تعیین ترکیب سنگ-منشاء بر اساس آنها (Hounslow, 1995).

پارامترها	مقادیر	نتایج
SiO_2 (mmol/l)	> 0.5	احتمالاً شیشه‌های آتشفشانی و یا آب‌های هیدروترمال
$\text{HCO}_3^- / \text{SiO}_2$	> 10 $5 < 10$ < 5	هوازدگی کربنات‌ها نامشخص هوازدگی سیلیکات‌ها
$\text{SiO}_2 / \text{Na}^+ + \text{K}^+ - \text{Cl}^-$	< 1 > 1 و < 2 > 2	تبادل کاتیونی هوازدگی آلبیت کانیهای فرومنیزین
$\text{Na}^+ + \text{K}^+ - \text{Cl}^- / \text{Na}^+ + \text{K}^+ - \text{Cl}^- + \text{Ca}^{2+}$	> 0.2 و < 0.8 < 0.2 یا > 0.8	احتمالاً هوازدگی پلاژیوکلازها به طور غیر محتمل هوازدگی پلاژیوکلازها
$\text{Na}^+ / \text{Na}^+ + \text{Cl}^-$	> 0.5 $= 0$ < 0.5 و $\text{TDS} > 500$ < 0.5 و $\text{TDS} < 500$ و > 50 < 0.5 و $\text{TDS} < 50$	سدیم از منبعی غیر از حالیت مانند آلبیت، تبادل یونی انحلال حالیت آب دریا، فرایند سختی گیری طبیعی خطای آزمون آب باران
$\text{Mg}^{2+} / \text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$	$\text{HCO}_3^- / \text{SiO}_2 > 10$ $= 0.5$ < 0.5 > 0.5 $\text{HCO}_3^- / \text{SiO}_2 < 5$ > 0.5 < 0.5	هوازدگی کربنات هوازدگی دولومیت هوازدگی سنگ آهک- دولومیت انحلال دولومیت، ته‌نشینی کلسیت و یا آب دریا هوازدگی سیلیکات‌ها کانیهای فرومنیزین هوازدگی گرانیت
$\text{Ca}^{2+} / \text{Ca}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$	$= 0.5$ < 0.5 pH < 5.5 < 0.5 > 0.5	انحلال ژیپس اکسیداسیون پیریت حذف کلسیم- تبادل یونی یا ته‌نشینی کلسیت کلسیم از منبعی غیر از ژیپس مانند کربنات یا سیلیکات
$\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} / \text{SO}_4^{2-}$	> 0.8 و < 1.2	دولومیت زدایی
TDS	> 500 < 500	هوازدگی کربنات، لب شور یا آب دریا هوازدگی سیلیکات
$\text{Cl}^- / \text{Sum Anions}$	> 0.8 TDS > 500 > 0.8 TDS < 100 < 0.8	آب دریا، شورابه یا تبخیر آب باران هوازدگی سنگها
$\text{HCO}_3^- / \text{Sum Anions}$	> 0.2 < 0.8 < 0.8	هوازدگی سیلیکات یا کربناتها انحلال ژیپس آب دریا یا شورابه
شاخص اشباع	مثبت ۰ منفی	فوق اشباع نسبت به کلسیت اشباع نسبت به کلسیت تحت اشباع نسبت به کلسیت

منبعی غیر از ژئوپس (مثلاً از کلسیت) ناشی شده است. در نمونه‌های آب رودخانه سیاهرود میزان کلسیم بسیار بیشتر از یون سولفات است و میانگین نسبت $Ca/Ca+SO_4$ در آنها حدود ۰/۹۵ است (جدول ۴-۴). پس می‌توان نتیجه گرفت که Ca موجود در آب بیشتر از انحلال کانیهای چون کلسیت ناشی شده است.

جدول (۴-۴) برخی نسبت‌های یونی در آب رودخانه سیاهرود (بر حسب میلی‌اکی‌والان بر لیتر).

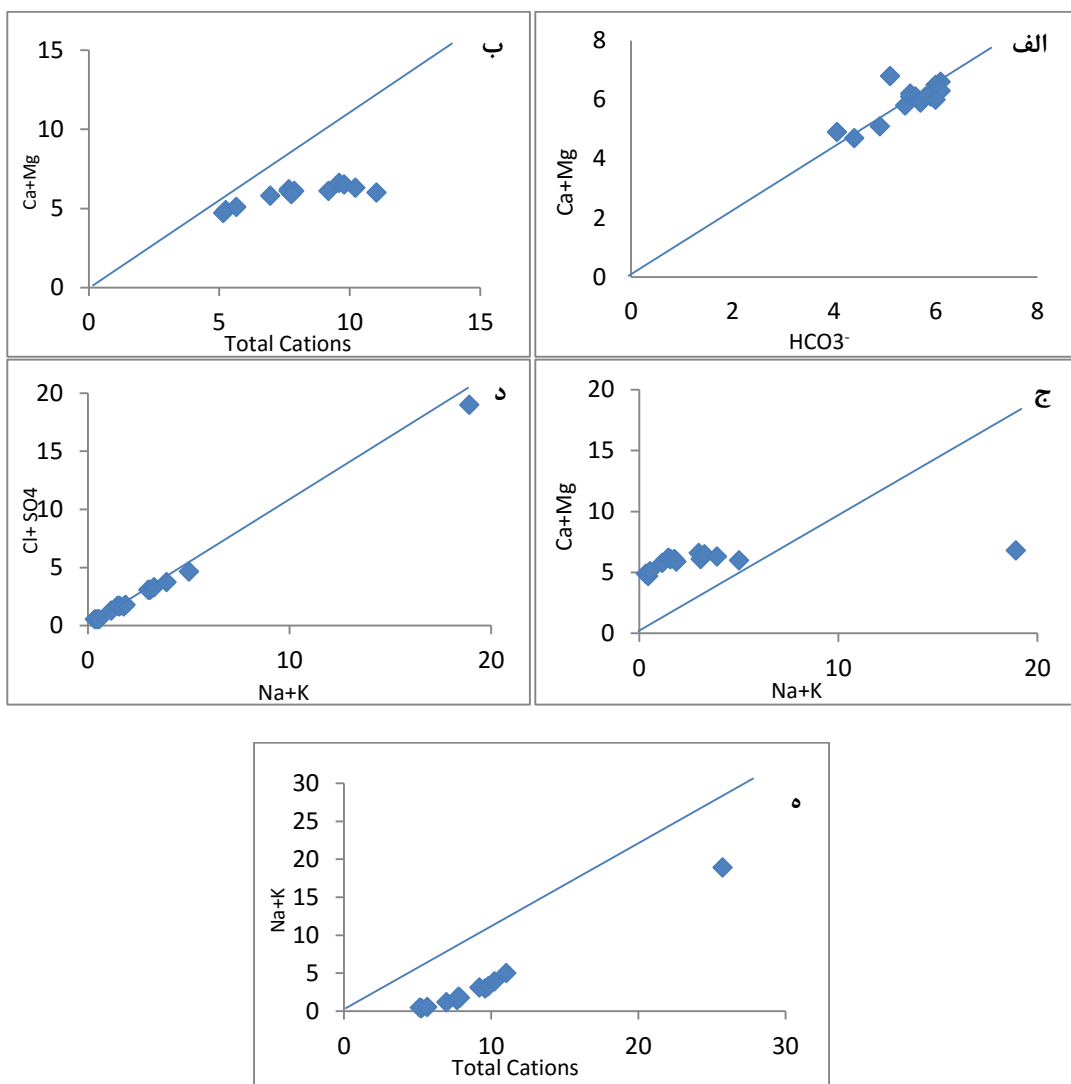
$\frac{Na}{Na+Cl}$	$\frac{Ca}{Ca+SO_4}$	$\frac{Ca+Mg}{TC}$	$\frac{Cl+SO_4}{Na+K}$	$\frac{Ca+Mg}{Na+K}$	$\frac{HCO_3}{\sum Anions}$	Stations
۰/۳۷	۰/۹۸	۰/۹۳	۱/۵۷	۱۴	۰/۸۷	۱
۰/۴۴	۰/۹۸	۰/۹۱	۱/۲۲	۱۰/۴	۰/۸۷	۲
۰/۴۹	۰/۹۸	۰/۹۰	۱	۹/۲	۰/۸۹	۳
۰/۴۷	۰/۹۸	۰/۸۳	۱/۱۲	۵	۰/۷۹	۴
۰/۵	۰/۹۴	۰/۸۰	۱/۱۵	۴/۲۱	۰/۷۹	۵
۰/۵۱	۰/۹۴	۰/۷۹	۱/۰۸	۳/۸۸	۰/۷۳	۶
۰/۵۱	۰/۹۵	۰/۷۹	۱/۰۵	۳/۸۸	۰/۷۴	۷
۰/۵۳	۰/۹۷	۰/۷۷	۰/۹۳	۳/۴۴	۰/۷۶	۸
۰/۵۱	۰/۹۸	۰/۷۵	۰/۹۶	۳/۱۵	۰/۷۴	۹
۰/۵	۰/۹۸	۰/۶۶	۱	۱/۹۷	۰/۶۴	۱۰
۰/۵	۰/۹۶	۰/۶۸	۱	۲/۲	۰/۶۴	۱۱
۰/۵۱	۰/۹۴	۰/۶۶	۱	۱/۹۷	۰/۶۲	۱۲
۰/۵۲	۰/۹۵	۰/۶۱	۰/۹۵	۱/۶	۰/۶	۱۳
۰/۵۲	۰/۹۷	۰/۵۴	۰/۹۲	۱/۱۹	۰/۵۵	۱۴
۰/۵۱	۰/۷۹	۰/۲۶	۱	۰/۳۵	۰/۱۹	۱۵
۰/۴۹	۰/۹۵	۰/۷۳	۱/۰۶	۴/۴۴	۰/۶۹	میانگین

افزایش در میزان آلکالی‌ها (Na+K) با افزایش $Cl+SO_4$ مطابقت دارد (شکل ۴-۱۷-د) که احتمالاً نشان‌دهنده منشاء مشترک این یون‌ها است (Nwankwoala and Udom, 2011).

ترسیم داده‌های مربوط به نسبت $Ca+Mg/Total\ Cations$ نشان می‌دهد که داده‌های شیمیایی دور از خط تقسیم و بالای آن قرار می‌گیرند (شکل ۴-۱۷-ب) که افزایش مشارکت و سهم کلسیم و منیزیم را در

مجموع کاتیون‌ها نشان می‌دهد (Bhardwaj et al., 2010).

با توجه به میانگین بالای نسبت $Ca+Mg/Na+K$ (شکل ۴-۱۷-ج) و مقادیر پایین $Na+K/TC$ (شکل ۴-۱۷-ه) در آب رودخانه (جدول ۴-۴)، مشخص می‌گردد هوازدگی کربنات‌ها منبع اولیه کاتیون‌های اصلی آب رودخانه سیاهرود است (Nwankwoala and Udom, 2011).



شکل (۴-۱۷) نمودار پراکنش برخی نسبت‌های یونی در آب رودخانه سیاهرود

محاسبه نسبت بی‌کربنات به مجموع آنیون‌ها ($\text{HCO}_3/\text{Sum Anions}$) نیز نشان می‌دهد که نسبت مذکور برای نمونه‌ها، در طول رودخانه به تدریج کاهش می‌یابد (جدول ۴-۴) و بر این اساس می‌توان نتیجه گرفت که برای نمونه‌های نزدیک به منشاء انحلال سنگهای کربناته و برای نمونه‌های نزدیک به دریا (با توجه به غلظت بالای سولفات) نفوذ یا مخلوط‌شدگی با آب دریا، بر ترکیب آنیونی آب تأثیرگذار بوده است.

۴-۶- ارزیابی کیفیت آب رودخانه سیاهرود از نظر استفاده در کشاورزی

در این مطالعه برای تعیین کیفیت آب رودخانه سیاهرود از نظر استفاده در کشاورزی (آبیاری)، از روش طبقه‌بندی ولیکوکس (Wilcox, 1955) استفاده شد. از نمودار ولیکوکس به آن علت استفاده می‌شود که سدیم به تنهایی نمی‌تواند معیار کیفی آب به لحاظ استفاده در آبیاری باشد، لذا از این نمودار که در آن شوری کل آب در نظر گرفته می‌شود استفاده می‌گردد (شاپان ذکر آنکه شوری (Salinity) شامل کلیه نمک‌های محلول در آب است که باعث افزایش فشار اسمزی می‌شود). در رده‌بندی آب‌ها از نظر کشاورزی دو عامل هدایت الکتریکی و نسبت جذب سدیم (SAR) اهمیت بیشتری دارد. هدایت الکتریکی (EC) نشان دهنده مجموع کل نمک‌های موجود در آب و نسبت جذب سدیم (SAR) به معنی جذب یون سدیم محلول در آب و تبادل کاتیونی آب و خاک است (که به ازای افزایش یا کاهش کاتیون‌های کلسیم و منیزیم می‌باشد) و از رابطه زیر به دست می‌آید:

$$\text{SAR} = \text{Na} / \left[\left(\frac{\text{Ca} + \text{Mg}}{2} \right)^{\frac{1}{2}} \right] \quad \text{رابطه (۴-۱):}$$

غلظت‌های یونی بر اساس meq/L بیان می‌گردد. با توجه به رابطه فوق به ازای افزایش کاتیون‌های کلسیم و منیزیم در آب، قدرت جذب سدیم در خاک کاهش یافته و با کاهش این کاتیون‌ها قدرت جذب سدیم در خاک افزایش می‌یابد. افزایش میزان سدیم خاک در نتیجه تبادل کاتیونی، سبب سخت شدن خاک و

کاهش جذب توسط ریشه گیاهان می‌شود. از طرف دیگر کاهش جذب سدیم و افزایش کلسیم و منیزیم سبب افزایش قابلیت و استعداد خاک برای کشاورزی می‌شود. شوری بالا در آب‌ها (EC) می‌تواند ناشی از وجود واحدهای سنگی تبخیری باشد. درحالی‌که محتوای سدیم بالا (SAR)، بیشتر ناشی از خاک و رسوبات قلیایی موجود در آن است (Ibrahim 2002).

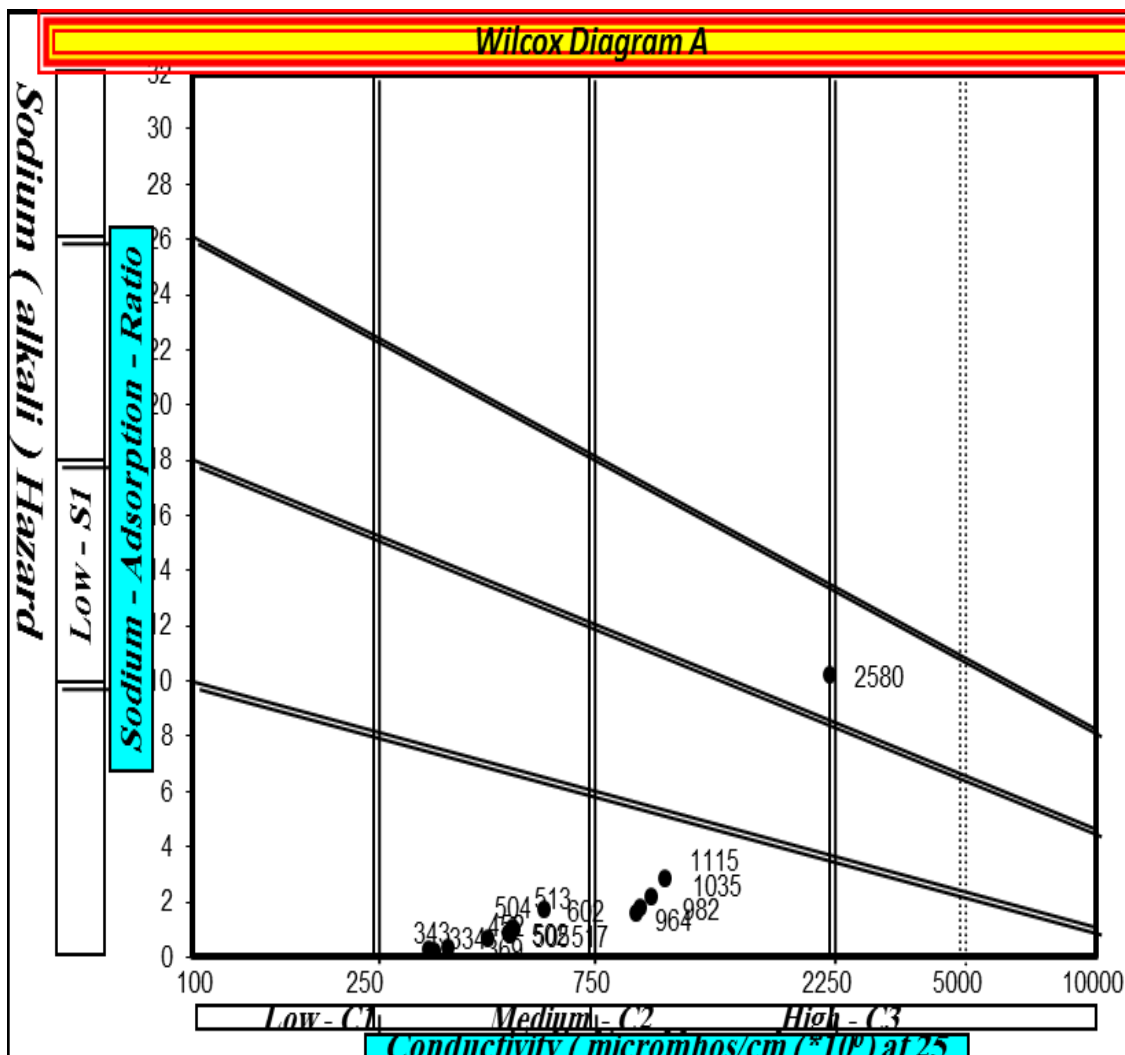
در نمودار ویلکاکس، C معرف شوری و S، معرف SAR می‌باشد. بر اساس این طبقه‌بندی آب‌های خیلی خوب همگی دارای EC کمتر از ۲۵۰ میکروموس بر سانتیمتر بوده و در گروه C1S1 قرار می‌گیرند، آب‌های خوب در گروه آب‌های C1S2، C2S1، C2S2، آب‌های متوسط در کلاس C3S3 و C3S2، C2S3، C1S3، C3S1، قرار گرفته و بقیه آب‌ها نامناسب هستند بر اساس نتایج به‌دست آمده (جدول ۴-۵ و شکل ۴-۱۸) بیش از ۶۸ درصد نمونه‌ها در رده C2-S1 نمودار ویلکاکس قرار می‌گیرند (مناسب برای کشاورزی) و تنها در یک نقطه که از نظر آماری ۶ درصد نمونه‌ها را به خود اختصاص و در محل ایستگاه شماره ۱۵ (ورود رودخانه به دریا) قرار دارد، کیفیت آب رودخانه برای کشاورزی مناسب به نظر نمی‌رسد.

میزان سدیم آب از پارامترهای مهم برای استفاده از آب در کشاورزی محسوب می‌شود. وجود سدیم در آب، نفوذپذیری خاک را کاهش می‌دهد (Ibrahim, 2002). درصد سدیم مطابق معادله زیر محاسبه می‌شود و مقادیر آن در جدول ۴-۶ بیان شده است:

$$Na\% = \frac{Na+K}{Ca+Mg+Na+K} * 100 \quad \text{رابطه (۴-۲):}$$

میزان RSC یا کربنات سدیم ته‌نشین شده، برای نشان دادن اثر غلظت یون‌های کربنات و بی‌کربنات، بر روی کیفیت آب کشاورزی، مورد استفاده قرار می‌گیرد. RSC به صورت زیر محاسبه می‌شود که در آن غلظت‌ها به صورت meq/l است.

$$RSC = (CO_3 + HCO_3) - (Ca + Mg) \quad \text{رابطه (۴-۳):}$$



شکل (۴-۱۸) نمودار ویلکاکس جهت ارزیابی منابع آب جهت کشاورزی.

جدول (۴-۵) رده بندی کیفیت آب جهت کشاورزی.

درصد نمونه‌های آب	نوع آب برای کشاورزی	رده آب
۶۸	کمی شور- مناسب برای کشاورزی	C2-S1
۲۶	شور- قابل استفاده برای کشاورزی	C3-S1
۶	خیلی شور- برای کشاورزی نامناسب	C4-S3

آب‌هایی که دارای مقادیر بیشتر از ۲/۵ meq/l، کربنات کلسیم ته‌نشین شده هستند برای آبیاری مناسب نمی‌باشند، درحالی‌که آب‌های با ۱/۲۵ - ۲/۵ meq/l RSC، برای استفاده در آبیاری نسبتاً مناسب هستند. آب‌هایی نیز که دارای کمتر از ۱/۲۵ RSC می‌باشند، برای استفاده در کشاورزی مناسب به حساب می‌آیند (Celik, 2007). با توجه به جدول ۴-۶ میزان RSC در آب رودخانه سیاهرود کمتر از ۱/۲۵ meq/l است، که می‌توان نتیجه گرفت آبیاری زمین‌های کشاورزی مجاور رودخانه توسط این آب‌ها مانعی ندارد.

برای تعیین تأثیر افزایش کاتیون یا آنیون روی ویژگی‌های خاک آبیاری شده، از نسبت آنیون و کاتیونی نیز استفاده می‌شود (Ibrahim, 2002). نسبت Ca/Mg در آب رودخانه (جدول ۴-۶) بین ۳ تا ۵/۷ است که نشان می‌دهد کلسیم نسبت به منیزیم یونی غالب است. میزان بالای کلسیم نه تنها برای آبیاری

جدول (۴-۶) پارامترهای محاسبه شده کیفی آب از نظر استفاده در کشاورزی.

Stations	Na %	RSC meq/l	SAR	Ca/Mg meq/l	Cl/SO4 meq/l
۱	۶/۶	-۰/۸	۰/۱۹	۴/۴۴	۱۰
۸۲	۸/۷	-۰/۳	۰/۲۶	۴/۸۷	۱۰
۳	۹/۷	-۰/۲	۰/۳۱	۴/۶۶	۱۰
۴	۱۶/۶	-۰/۴	۰/۶۴	۵/۴۴	۱۲
۵	۱۹/۱	-۲/۷	۰/۷۹	۴/۱۶	۴/۶
۶	۲۰/۴	-۰/۶	۰/۸۵	۵/۱	۴/۶
۷	۲۰/۴	-۰/۵	۰/۸۵	۵/۱	۵/۶
۸	۲۲/۲	-۰/۲	۰/۹۶	۴/۵۴	۱۰
۹	۲۴	-۰/۲	۱/۰۴	۵/۵۵	۱۷
۱۰	۳۳/۶	-۰/۳	۱/۷۱	۵/۷۷	۳۰
۱۱	۳۱/۱	-۰/۵	۱/۵۹	۵/۶	۱۴/۵
۱۲	۳۳/۶	-۰/۵	۱/۷۷	۳/۰۶	۱۰
۱۳	۳۸	-۰/۲	۲/۱۴	۵/۳	۱۴
۱۴	۴۵	.	۲/۸۲	۵	۳۰
۱۵	۷۳/۵	-۱/۷	۱۰/۱	۵/۱۸	۱۱/۶۶

مشکلی ایجاد نمی‌کند بلکه موجب بهبود کیفیت خاک می‌شود. نسبت Cl/SO_4^{2-} حدود ۴ تا ۳۰ بوده است و تغییرات زیادی نشان می‌دهد. آبیاری با آب‌هایی که دارای نسبت بالاتری از Cl/SO_4^{2-} هستند، می‌تواند کلر بخش محلول خاک را افزایش داده و کلر سمی در گیاهان ایجاد کند.

۷-۴- ارزیابی کیفیت آب رودخانه از نظر استفاده شرب

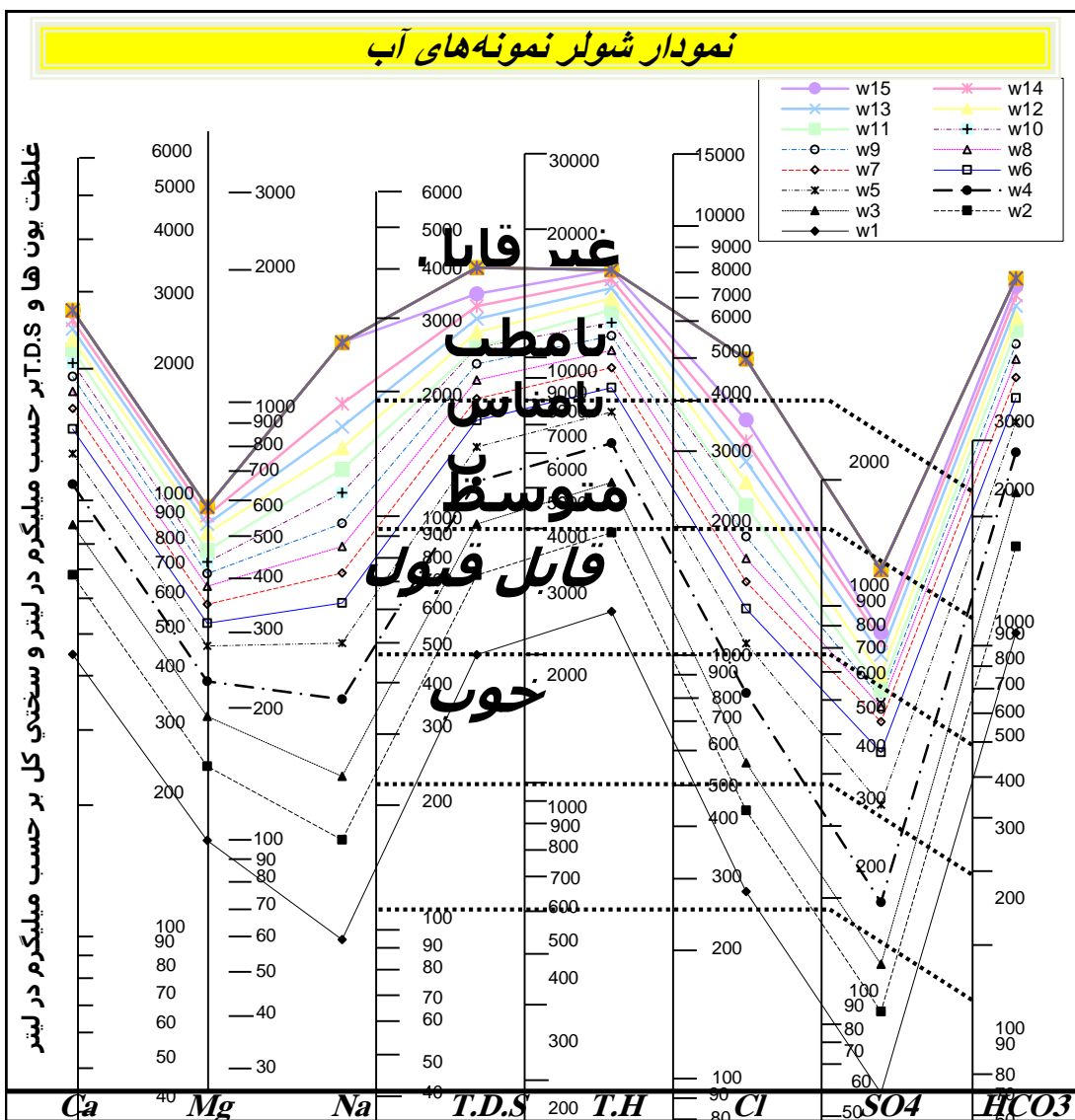
معمولاً برای تعیین امکان استفاده از آب (سطحی یا زیرزمینی) برای مصارف شرب از دیاگرام شولر (Schoeller, 1955) استفاده می‌شود. این دیاگرام با توجه به دارا بودن مقیاس نیمه-لگاریتمی، از نظر سرعت عمل، سهولت مقایسه و نمایش تعداد زیادی نمونه، نمایش غلظت یون‌ها بر حسب میلی‌گرم بر لیتر، از اهمیت خاصی برخوردار است. در این نمودار کیفیت بر اساس غلظت کاتیون‌ها و آنیون‌های اصلی نظیر: Ca^{+2} , Mg^{+2} , Na^+ , Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- و پارامتر TDS مورد ارزیابی قرار می‌گیرد.

با توجه به شکل ۴-۱۹ و کلاس‌های رده‌بندی شولر (جدول ۴-۷)، بیشتر نمونه‌ها از نظر pH در رده خوب تا متوسط قرار می‌گیرند. ۲۵ درصد نمونه‌های آب رودخانه به‌علت میزان بالای کلر (Cl) و سدیم (Na)، و

جدول (۷-۴) درصد هر یک از کلاس‌ها برای رده بندی شولر در کل محدوده.

SO ₄ %	Cl %	Na %	pH %	TH %	TDS %	طبقه بندی آب
۳۹/۱۳	۳۹/۱۳	۳۹/۱۳	۳۰/۴۳	۸/۷	۲۱/۷۴	خوب
۱۷/۳۹	۲۱/۷۴	۱۷/۳۹	۳۴/۷۸	۴۳/۴۸	۳۰/۴۳	قابل قبول
۱۳/۰۴	۱۳/۰۴	۱۷/۳۹	۳۴/۷۸	۲۶/۰۹	۱۳/۰۴	متوسط
۲۶/۰۹	۱۷/۳۹	۱۷/۳۹	۰	۱۷/۳۹	۲۶/۰۹	نامناسب
۴/۳۵	۸/۷	۷,۸	۰	۴/۳۵	۸/۷	کاملاً نامطبوع
۰	۰	۰	۰/۰۱	۰	۰	غیر قابل شرب

۳۰ درصد نمونه‌ها نیز به دلیل میزان سولفات (SO_4) و ۲۱ درصد نمونه‌ها به علت سختی بالا (TH) در رده نامناسب و کاملاً نامطبوع قرار دارند. همچنین با توجه به موقعیت قرارگیری نمونه‌ها بر روی نمودار شولر، نقاط ابتدایی نمونه‌برداری و نزدیک به سرچشمه، از نظر شرب در محدوده قابل قبول قرار گرفته و هر چه به سمت محل ورود رودخانه به دریا نزدیک می‌شویم، نمونه‌های آب در محدوده نامطلوب‌تری قرار می‌گیرند.



شکل (۴-۱۹) نمودار شولر نمونه‌های آب جهت ارزیابی مصارف شرب

۸-۴- بررسی تغییرات غلظت فلزات سنگین در آب رودخانه سیاهرود

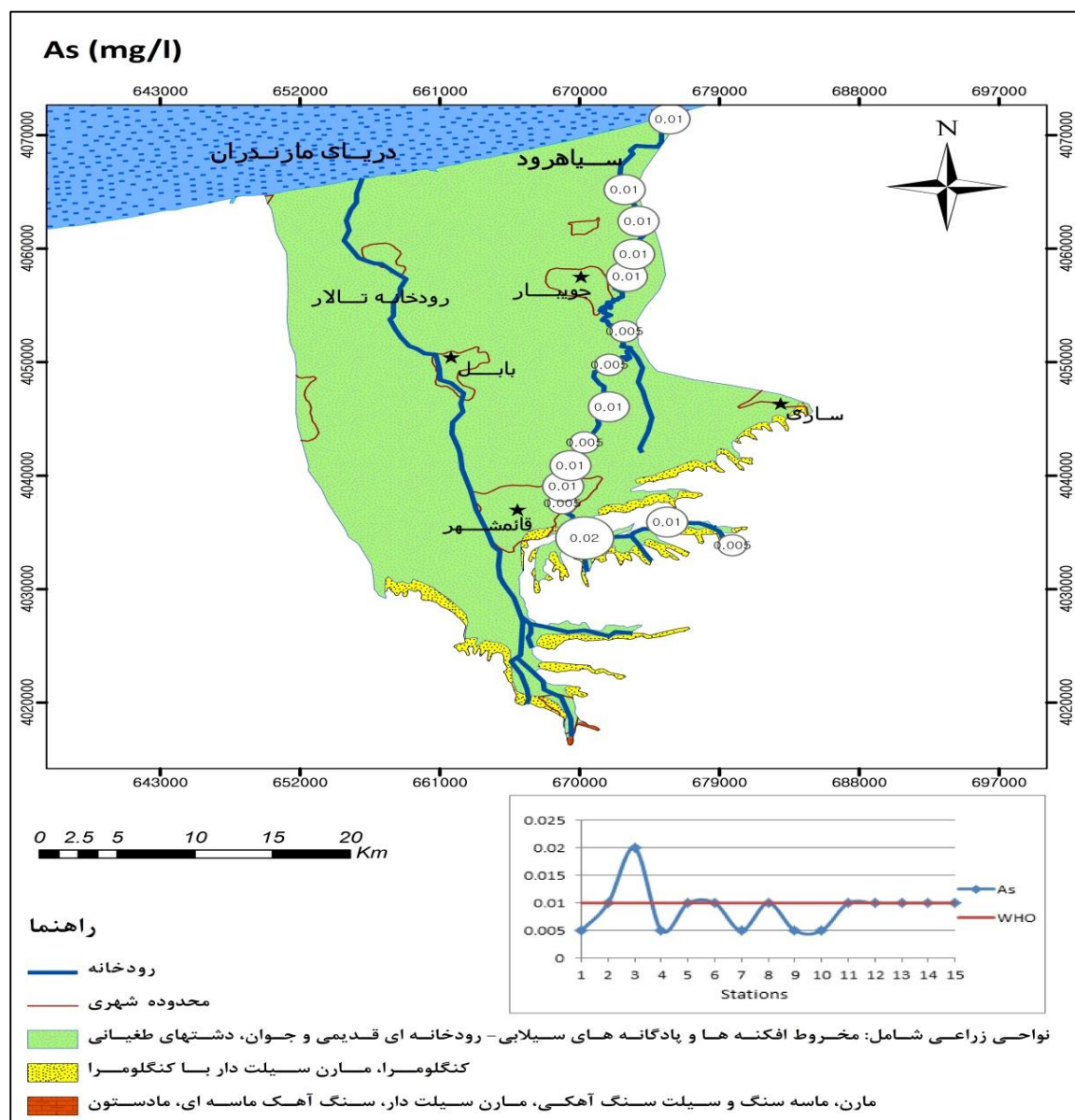
علاوه بر غلظت کاتیون‌ها و آنیون‌های اصلی، غلظت عناصر کمیاب (فلزات سنگین) نمونه‌های آب نیز با استفاده از دستگاه ICP-OES اندازه‌گیری شد. متأسفانه به دلیل بالا بودن حد آشکارسازی دستگاه مورد استفاده (که برای بیشتر عناصر ۰/۵ میلی‌گرم بر لیتر گزارش گردیده است)، غلظت اکثر عناصر نمونه‌های آب پایین‌تر از این حد آشکارسازی به دست آمد (جدول ۸-۴). با این حال به تغییرات سه فلز آرسنیک، روی و سرب که غلظتی بالاتر از حد آشکار سازی داشتند در اینجا اشاره می‌شود.

جدول (۸-۴) غلظت برخی فلزات سنگین در نمونه‌های آب رودخانه سیاهرود (بر حسب mg/l)

Stations	As	Zn	Pb	Ni	Cu	Cd	Cr
۱	۰/۰۱	۰/۰۸	۰/۰۰۵	۰/۰۱	<۰/۰۵	<۰/۰۳	<۰/۰۱
۲	۰/۰۲	۰/۲۱	۰/۰۲	<۰/۰۱	<۰/۰۵	<۰/۰۳	<۰/۰۱
۳	۰/۰۰۵	۰/۰۵	۰/۰۱	۰/۰۱	<۰/۰۵	<۰/۰۳	<۰/۰۱
۴	۰/۰۱	۰/۰۸	۰/۰۱	۰/۰۱	<۰/۰۵	<۰/۰۳	۰/۰۳
۵	۰/۰۱	۰/۰۶	۰/۰۱	۰/۰۱	<۰/۰۵	<۰/۰۳	<۰/۰۱
۶	۰/۰۰۵	۰/۰۷	۰/۰۲	۰/۰۱	<۰/۰۵	<۰/۰۳	<۰/۰۱
۷	۰/۰۱	۰/۰۴	۰/۰۲	<۰/۰۱	<۰/۰۵	<۰/۰۳	<۰/۰۱
۸	۰/۰۰۵	۰/۰۴	۰/۰۰۵	<۰/۰۱	<۰/۰۵	<۰/۰۳	<۰/۰۱
۹	۰/۰۰۵	۰/۱۲	۰/۰۰۵	۰/۰۱	<۰/۰۵	<۰/۰۳	<۰/۰۱
۱۰	۰/۰۱	۰/۰۴	۰/۰۱	۰/۰۱	<۰/۰۵	<۰/۰۳	<۰/۰۱
۱۱	۰/۰۱	۰/۰۶	۰/۰۲	<۰/۰۱	<۰/۰۵	<۰/۰۳	<۰/۰۱
۱۲	۰/۰۱	۰/۰۲	۰/۰۱	<۰/۰۱	<۰/۰۵	<۰/۰۳	<۰/۰۱
۱۳	۰/۰۱	۰/۰۴	۰/۰۱	<۰/۰۱	<۰/۰۵	<۰/۰۳	<۰/۰۱
۱۴	۰/۰۱	۰/۰۴	۰/۰۱	<۰/۰۱	<۰/۰۵	<۰/۰۳	<۰/۰۱
۱۵	۰/۰۱	۰/۰۴	۰/۰۱	۰/۰۱	<۰/۰۵	<۰/۰۳	<۰/۰۱

۴-۸-۱- آرسنیک

غلظت آرسنیک در نمونه‌های آب رودخانه سیاهرود از ۰/۰۰۵ تا ۰/۰۲ میلی‌گرم بر لیتر تغییر می‌کند. مطابق شکل ۴-۲۰ روند تغییرات آرسنیک در طول رودخانه حالت نوسانی دارد و تنها در ایستگاه شماره ۳ از محدوده استاندارد WHO (2008) تجاوز می‌کند. منشاء اصلی ورود آرسنیک به داخل رودخانه

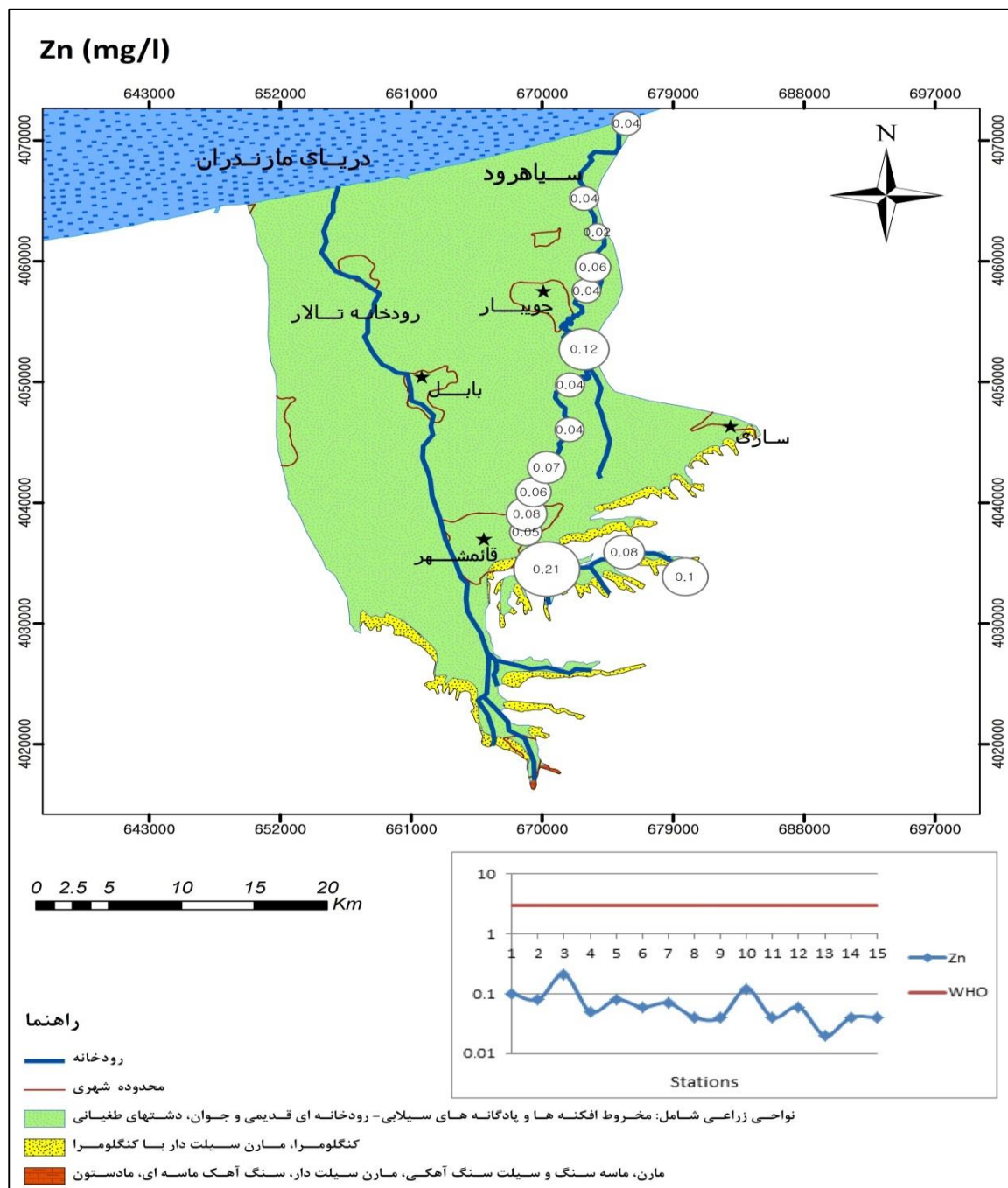


شکل (۴-۲۰) تغییرات آرسنیک در آب رودخانه (مقادیر بر حسب ppm)

سیاهرود، احتمالاً فعالیت‌های کشاورزی در زمین‌های اطراف رودخانه است که در آن‌ها از آفت‌کش‌ها یا حشره‌کش‌ها با ترکیبات آرسنات کلسیم استفاده می‌شود. ترکیبات آرسنیک در آب نامحلول هستند، بنابراین آلوده شدن آب به آرسنیک به سادگی امکان‌پذیر است (Selinus and Alloway., 2005). افزایش pH آب می‌تواند باعث واجذب آرسنیک از سطح رسوبات شده و تحرک‌پذیری آن را در محیط افزایش دهد. در نمونه‌های آب رودخانه سیاهرود با pH قلیایی چنین فرایندی می‌تواند بر غلظت آرسنیک در آب تأثیرگذار باشد.

۴-۸-۲- روی

روی از جمله فلزاتی است که می‌تواند به وسیله منابع آلاینده شهری وارد محیط آب شود. میانگین غلظت این فلز در نمونه‌های آب رودخانه سیاهرود حدود ۰/۰۷ میلی‌گرم بر لیتر به دست آمد و روند تغییرات این فلز در نمونه‌های آب رودخانه نیز نشان می‌دهد که بیشترین غلظت روی در ایستگاه شماره ۳ (محدوده شهری قائمشهر) و ایستگاه شماره ۱۰ (محدوده شهر جویبار) دیده می‌شود (شکل ۴-۲۱). علت بالا بودن نسبی غلظت فلز Zn نسبت به دیگر فلزات سنگین در نمونه‌های آب به اعتقاد نگارنده می‌تواند ناشی از ورود رواناب‌های شهری به داخل رودخانه باشد. فلز روی معمولاً در ساخت پوشش لاستیک اتومبیل‌ها به کار می‌رود. این فلز می‌تواند در اثر ترمز و تماس لاستیک با سطح زمین آزاد شده و پس از شستشو توسط رواناب‌های ناشی از بارندگی وارد آب رودخانه شود (Davis et al. 2001). از طرف دیگر روی از جمله معدود فلزاتی است که می‌تواند حتی در pH های خنثی تا قلیایی در آب به صورت کمپلکس نشده یا به صورت یون آزاد در محلول باقی بماند (Bradl 2005) که این می‌تواند علت بالا بودن غلظت روی (نسبت به فلزات دیگر) در آب رودخانه سیاهرود باشد.

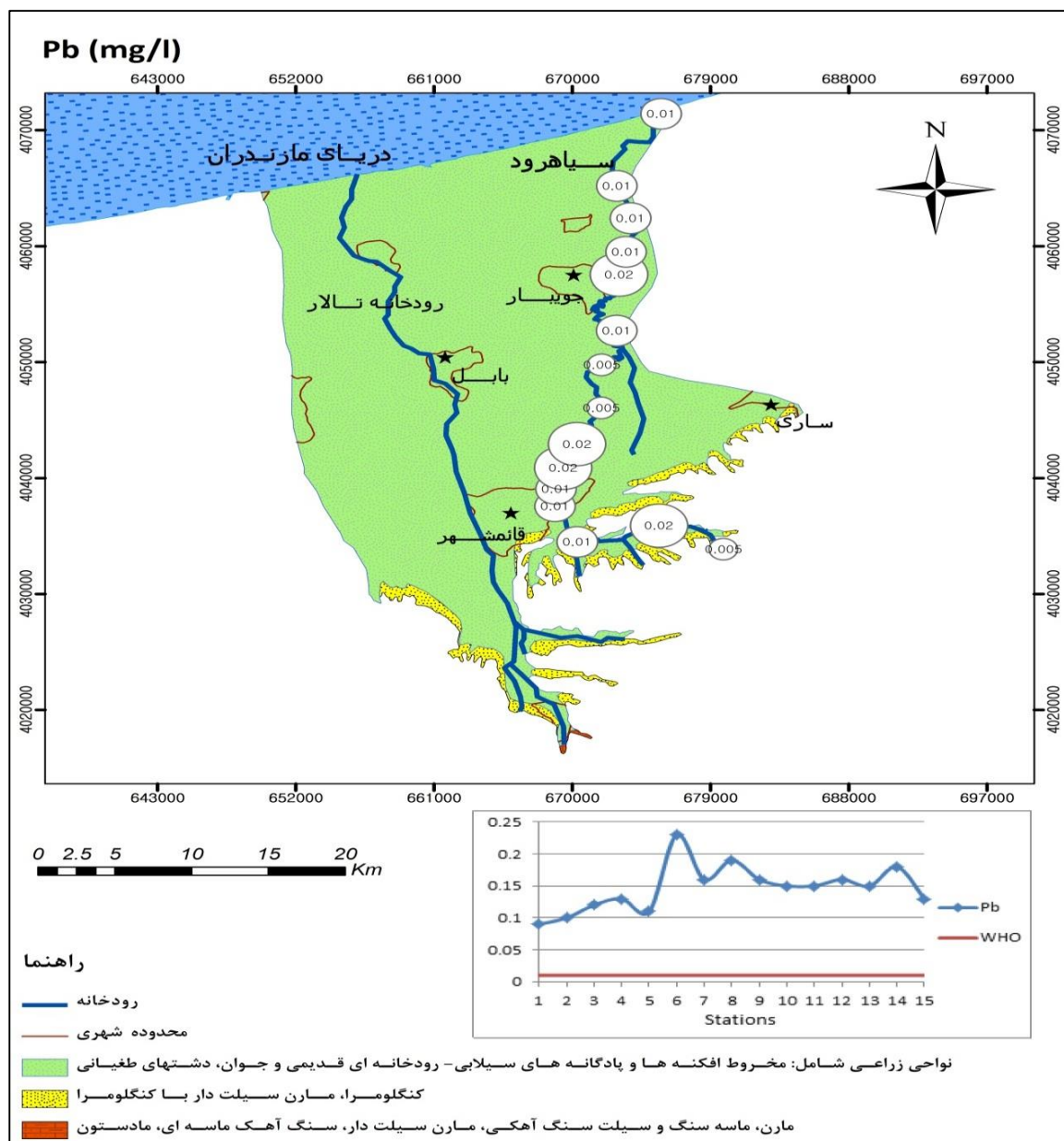


شکل (۴-۲۱) تغییرات فلز روی در طول رودخانه (مقادیر بر حسب ppm)

۴-۸-۳- سرب

بنا بر استاندارد سازمان جهانی بهداشت (WHO, 2008)، غلظت سرب در آب آشامیدنی به ۰/۰۱ mg/L

محدود شده است. طبق استاندارد آب آشامیدنی ایران، حد مجاز سرب در آب آشامیدنی 0.05 mg/L است. غلظت سرب در تمامی ایستگاه‌ها بیش از استاندارد (2008) WHO است (شکل ۴-۲۲). سرب به طور طبیعی در محیط زیست وجود دارد ولی در اکثر موارد حاصل فعالیت‌های بشری از قبیل کاربرد در



شکل (۴-۲۲) تغییرات فلز سرب در طول رودخانه (مقادیر بر حسب ppm)

تولید بنزین می‌باشد. نمک‌های سرب از راه آگزوز اتومبیل‌ها وارد محیط زیست شده و خاک، آب و هوا را آلوده می‌کند. مقادیر عنصر سرب در محیط‌های آبگین به میزان زیادی به pH و نمک‌های محلول در آب وابسته است. در سیستم‌های آب شیرین، سرب معمولاً به صورت $(\text{PbCO}_3)_2^{2-}$ در pH بین ۶ تا ۸ ته‌نشین می‌شود و به این علت انحلال‌پذیری آن در آب‌های طبیعی بسیار پایین است. جذب به وسیله مواد آلی یا هیدروکسیدهای آهن و منگنز از دیگر فرایندهای کمپلکس‌کننده سرب در آب‌های شیرین است. جذب به وسیله ماده آلی مهمترین عامل نگهداشت سرب در بافت رسوب است. با توجه به افزایش میزان مواد رسی و ماده آلی رسوبات به سمت پایین دست رودخانه به‌نظر می‌رسد فلز سرب جذب رسوبات شده است و غلظت آن در آب کاهش یافته است. این نتایج با افزایش میزان سرب در رسوبات، در طول رودخانه مطابقت دارد. در رسوباتی که دارای اندکی ماده‌ی آلی هستند Pb^{2+} عمدتاً جذب کانیهای رسی یا هیدروکسیدهای آهن و منگنز می‌شود، که میزان این جذب به pH بستگی دارد.

فصل پنجم

ارزیابی کیفیت و آلودگی رسوبات

بستر رودخانه سیاهرود

۵-۱- مقدمه

رسوبات حامل اصلی فلزات در چرخه آب‌شناختی به حساب می‌آیند (Salmons and Forstner 1984) و بسته به شرایط محیطی، به عنوان منشأ یا مصرف‌گاه فلزات عمل می‌کنند. در ارزیابی‌های زیست‌محیطی، تجزیه رسوبات از اهمیت زیادی برخوردار است (Meiggs 1980; Salmons and Forstner 1980). چرا که به علت داشتن قابلیت بالا در نگهداشت آلاینده‌ها (فلزات)، آلودگی در آنها بهتر از محیط آب قابل ردیابی و ارزیابی است. شدت یا میزان آلودگی فلزی و یا نگهداشت آلاینده‌ها در رسوبات علاوه بر بزرگی منبع آلودگی به خواص فیزیکوشیمیایی رسوب نیز بستگی دارد (قشلاقی، ۱۳۸۸). این خواص به طور مستقیم بر غلظت فلزات در ستون آب اثر می‌گذارند. بنابراین ابتدا به مهمترین خواص فیزیکی-شیمیایی رسوبات بستر رودخانه اشاره شده و سپس به ارزیابی میزان آلودگی فلزی در آنها اشاره خواهد شد. در این فصل علاوه بر تعیین شدت آلودگی رسوبات، تغییرات غلظت فلزات سنگین و پارامترهای آن در طول رودخانه نیز مورد بررسی قرار گرفته و با تحلیل آماری داده‌ها، منشاء احتمالی فلزات آلاینده تعیین خواهد شد. در انتها نیز به نتایج حاصل از انجام آنالیز استخراج ترتیبی بر روی برخی نمونه‌های رسوب اشاره می‌شود.

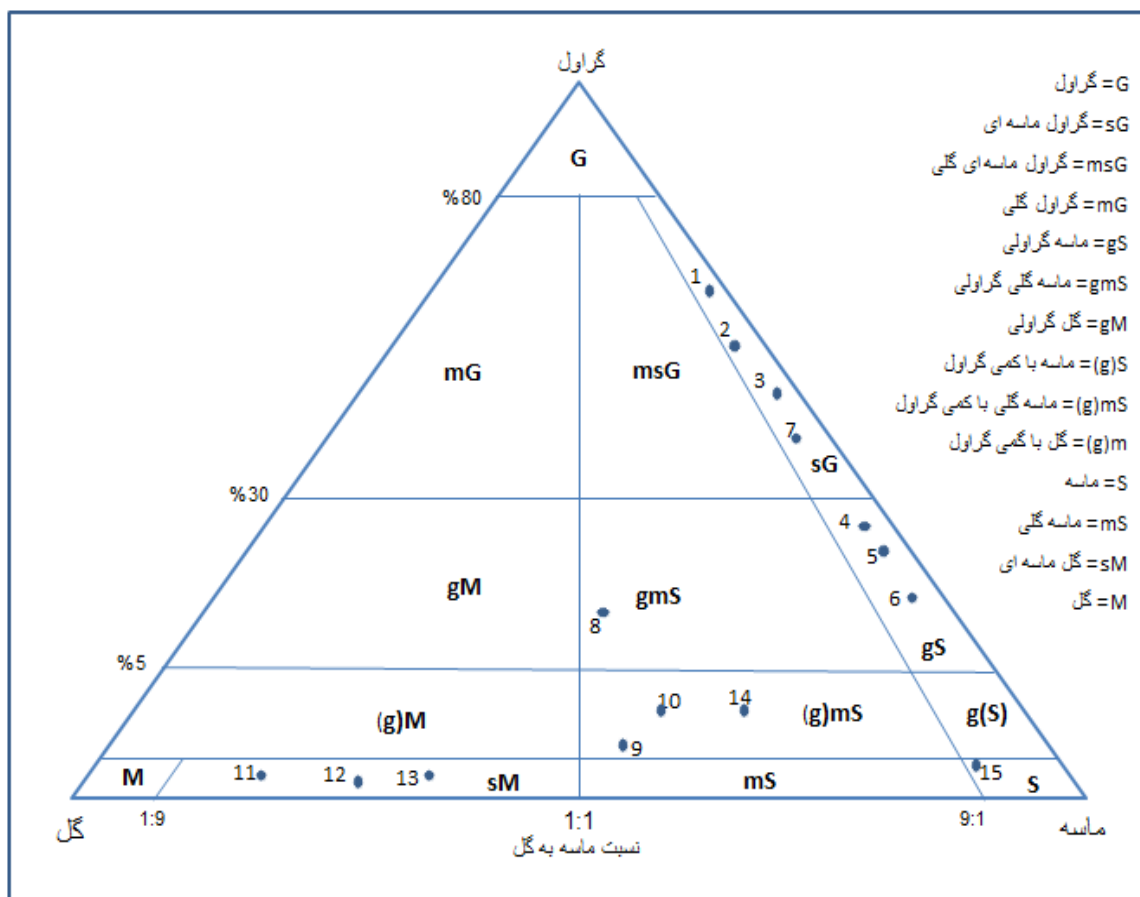
۵-۲- خصوصیات رسوب شناختی بستر رودخانه

در جدول ۵-۱ مهمترین خواص فیزیکوشیمیایی اندازه‌گیری شده در رسوبات به همراه پارامترهای آماری آنها (میانگین، میانه و انحراف معیار) آورده شده است.

۵-۲-۱- بافت نمونه‌های رسوب:

با استفاده از مثلث فولک (۱۹۵۴)، و بر اساس میزان درصد گل، ماسه و گراول، رسوبات نامگذاری و طبقه‌بندی شدند (شکل ۵-۱). با توجه به این طبقه‌بندی رسوبات بستر رودخانه در ایستگاه‌های ۱، ۲ و ۳

که در ابتدا و بالادست رودخانه قرار گرفته‌اند، دارای بافت دانه درشت و از نوع گراول ماسه‌ای هستند. در ایستگاه‌های ۴، ۵ و ۶ بافت رسوبات ماسه گراولی است. در ایستگاه ۷ رسوبات گراول ماسه‌ای و در نقاط ۸، ۹ و ۱۰ از نوع ماسه گلی با کمی گراول طبقه‌بندی می‌شوند. در ایستگاه‌های ۱۱ و ۱۲ که عرض رودخانه نسبت به دیگر نقاط رودخانه بیشتر بوده و شیب بستر و سرعت جریان آب کم می‌باشد، رسوبات از نوع گل ماسه‌ای می‌باشند. در ادامه با ورود شاخه‌های فرعی بر میزان رسوبات دانه درشت افزوده شده و بافت رسوبات، در رده ماسه گلی با کمی گراول قرار می‌گیرد. در ایستگاه انتهایی نیز با نزدیک شدن رودخانه به مصب و جریان‌های ساحلی، بافت رسوبات کاملاً ماسه‌ای است.



شکل (۵-۱) نامگذاری بافت رسوب توسط مثلث فولک (۱۹۵۴)

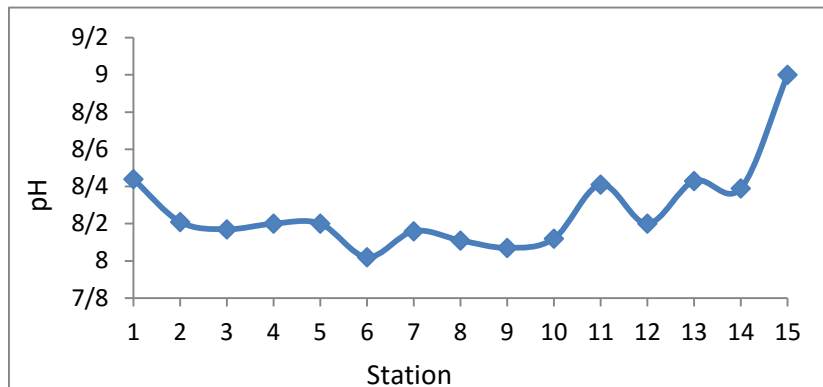
جدول (۵-۱) پارامترهای فیزیکوشیمیایی اندازه‌گیری شده در نمونه‌های رسوب

Stations	pH	OM (%)	Clay (%)	Silt (%)	Sand (%)
۱	۸/۴۴	۲/۹	۳	۴	۹۳
۲	۸/۲۱	۲/۳۸	۵	۲	۹۳
۳	۸/۱۷	۱/۹۵	۵	۳	۹۲
۴	۸/۲	۲/۰۱	۴	۲	۹۴
۵	۸/۲	۱/۷۱	۵	۴	۹۱
۶	۸/۰۲	۲/۱۸	۶	۴	۹۰
۷	۸/۱۶	۱/۶۸	۶	۴	۹۰
۸	۸/۱۱	۲/۷۸	۱۰	۳۰	۶۰
۹	۸/۰۷	۳/۸۲	۱۶	۳۸	۴۶
۱۰	۸/۱۲	۴/۲۲	۳۰	۴۰	۳۰
۱۱	۸/۴۱	۶/۱	۴۰	۴۲	۱۸
۱۲	۸/۲	۱۰/۶	۳۸	۴۱	۲۱
۱۳	۸/۴۳	۵/۰۱	۳۴	۴۵	۲۱
۱۴	۸/۳۹	۴/۲۳	۳۰	۳۸	۳۲
۱۵	۹	۰/۰۱	۱۵	۱۸	۶۷
Median	۸/۲	۲/۷۸	۱۰	۱۸	۶۷
Mean	۸/۲۷	۳/۴۳	۱/۴۶	۲۱	۶۲/۵
SD	۰/۲۴	۲/۵	۱۳/۸۵	۱۸/۲۲	۳۱/۳۴
Min	۸/۰۲	۰/۰۱	۳	۲	۱۸
Max	۹	۱۰/۶	۴۰	۴۵	۹۴

۵-۲-۲ - pH نمونه‌های رسوب:

pH همه نمونه‌های رسوب از ۸/۲ تا ۹ تغییر می‌کند و بدین ترتیب همه نمونه‌های رسوب از نظر pH در محدوده قلیایی قرار می‌گیرند (شکل ۵-۲). رخنمون واحدهای کربناتی در منطقه را می‌توان دلیل این pH قلیایی دانست. به طور کلی به سمت مصب، افزایش در مقدار pH مشاهده می‌شود به طوری که در ایستگاه شماره ۱۵، pH به بیشترین میزان خود می‌رسد که علت آن احتمالاً مخلوط شدن آب رودخانه و آب دریا

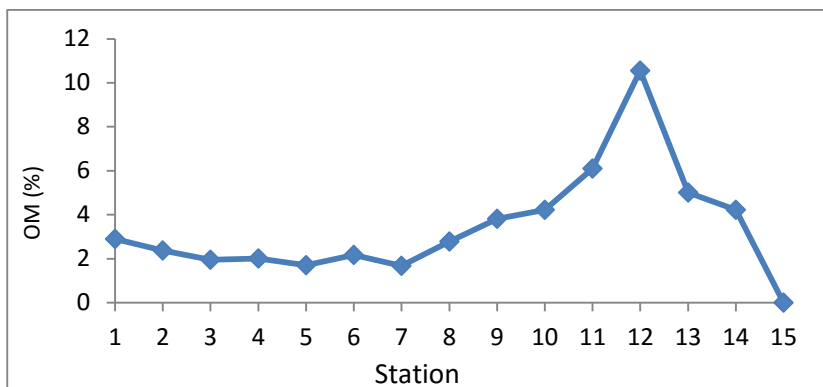
و تأثیر این اختلاط بر رسوبات است. از سرچشمه به سمت نقاط شهری pH نمونه‌ها (ایستگاه‌های ۵ و ۶) کمی کاهش نشان می‌دهد که می‌تواند به علت ورود فاضلاب‌های شهری به داخل رودخانه باشد.



شکل (۲-۵) روند تغییرات pH رسوبات در طول رودخانه

۲-۵-۳- میزان مواد آلی (OM):

میزان ماده آلی در نمونه‌های رسوب (OM) به طور میانگین ۳/۴۳ درصد است. با توجه به شکل (۳-۵) میزان این پارامتر از بالادست به سمت پایین دست رودخانه (ایستگاه شماره ۱۲) افزایش نسبی می‌یابد که از این نظر روندی کاملاً مشابه با میزان رس در رسوبات دارد. در دو ایستگاه ۱۱ و ۱۲ بیشترین مقادیر مواد آلی در رسوبات مشاهده می‌شود که رسوبات این دو ایستگاه دارای بیشترین محتوای رسی نیز می‌باشند. به طور کلی در مناطق مرطوب (مانند شمال کشور) هوموس (ماده آلی) در خاک و رسوبات به طور طبیعی بالا است. با این حال بالا بودن بیش از حد ماده آلی در برخی ایستگاه‌ها (به‌ویژه ایستگاه‌های شماره ۱۱ و ۱۲) می‌تواند به دلیل فعالیت‌های کشاورزی (شالیزارهای برنج) در زمین‌های مجاور این ایستگاه‌ها باشد. فعالیت‌های کشاورزی می‌توانند با شدت بخشیدن به نرخ فرسایش خاک و همچنین تجزیه و فساد مواد گیاهی، میزان ماده آلی در رسوبات را افزایش دهند (Owens et al., 2005).



شکل (۳-۵) روند تغییرات درصد ماده آلی رسوبات در طول رودخانه

۳-۵- تغییرات غلظت فلزات سنگین

در جدول ۲-۵ غلظت فلزات سنگین (As, Cu, Cr, Cd, Ni, Zn, Pb) و برخی شاخص‌های آماری مربوط به آنها (مد، میانه و انحراف معیار) آورده شده است. همچنین غلظت فلزات سنگین در رودخانه سیاهرود با غلظت میانگین رسوبات جهانی (World Mean Sediments) W.M.S مقایسه شده است (Bowen, 1979).

۳-۵-۱- آرسنیک

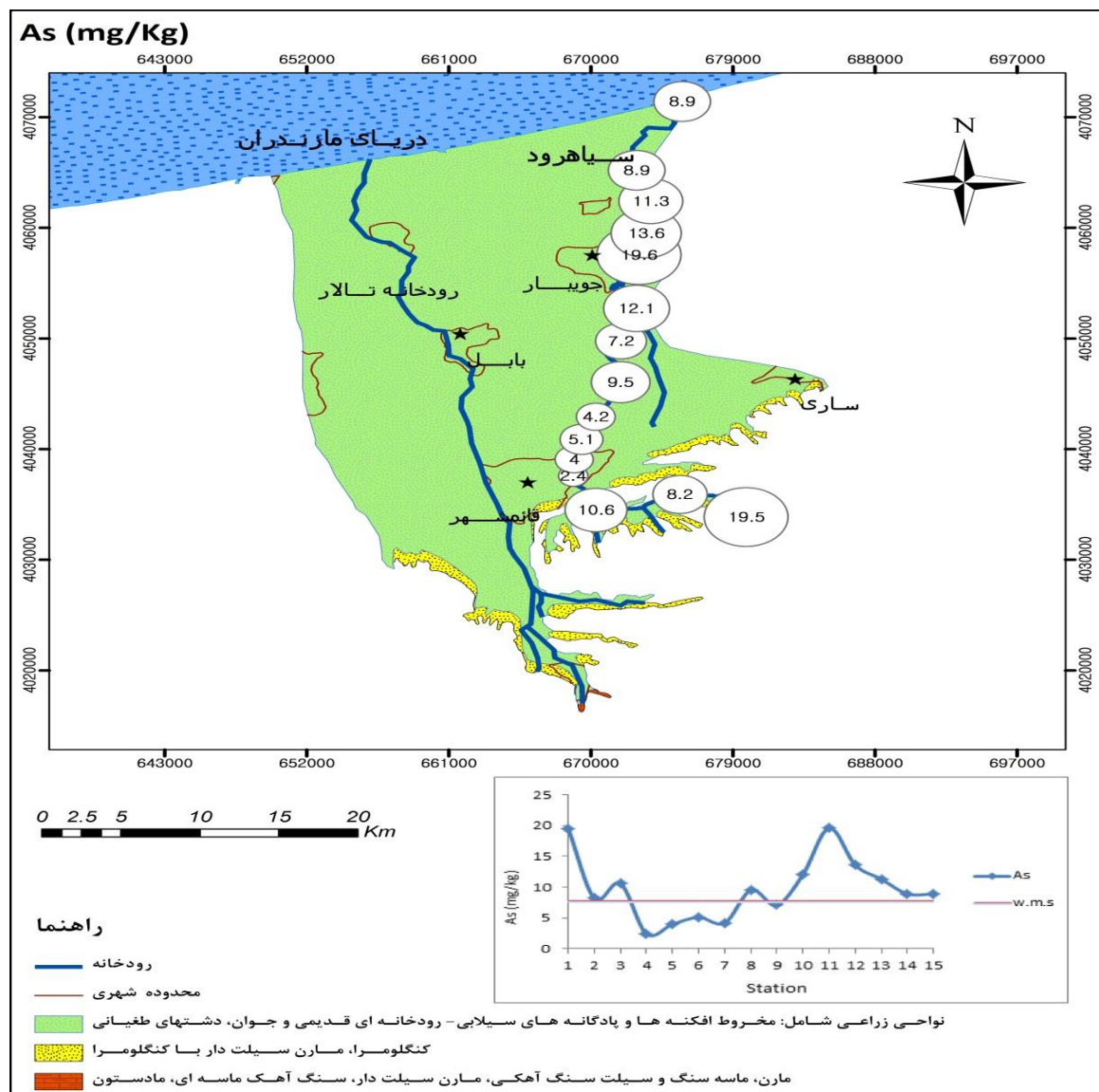
میانگین غلظت آرسنیک در رسوبات رودخانه سیاهرود $9/66 \text{ mg/l}$ برآورد گردید. با توجه به تغییرات میزان آرسنیک در رسوبات (شکل ۴-۵)، غلظت این فلز در ۱۰ ایستگاه بیش از W.M.S است. بیشترین مقادیر آرسنیک در ایستگاه‌های ۱ و ۱۱ مشاهده شد. این فلز می‌تواند در اثر عوامل زمین‌زاد و یا انسان‌زاد وارد محیط‌های طبیعی شود (Barringer et al., 2011). استفاده از کودهای شیمیایی، حشره‌کش‌ها و آبیاری با آب‌های حاوی این عنصر در کشاورزی (به‌ویژه در مزارع برنج)، از منابع وارد کننده آرسنیک به داخل محیط محسوب می‌شوند (Bhattacharya et al., 2002; Barringer et al., 2011). علت بالا بودن

جدول (۵-۲) غلظت فلزات سنگین اندازه‌گیری شده نمونه‌های رسوب

Stations	As mg/kg	Cd mg/kg	Cu mg/kg	Pb mg/kg	Zn mg/kg	Cr mg/kg	Ni mg/kg
۱	۱۹/۵	۰/۴	۲۲	۵۱	۴۹	۵۴	۳۷
۲	۸/۲	۰/۲۸	۱۴	۲۸	۲۶	۳۰	۱۶
۳	۱۰/۶	۰/۴	۱۰	۲۰	۲۲	۱۷	۱۲
۴	۲/۴	۰/۲۶	۲۶	۴۴	۷۱	۱۰۲	۱۶
۵	۴	۰/۲۸	۳۴	۱۸	۴۴	۳۴	۱۵
۶	۵/۱	۰/۲۵	۱۶	۳۱	۴۵	۹۴	۲۱
۷	۴/۲	۰/۲۸	۱۵	۱۷	۴۱	۲۲۰	۱۷
۸	۹/۵	۰/۲۷	۱۳	۱۴	۴۵	۵۲	۲۲
۹	۷/۱	۰/۲۸	۲۸	۲۴	۹۱	۸۶	۳۱
۱۰	۱۲/۱	۰/۲۶	۳۷	۲۷	۱۱۲	۱۱۶	۴۵
۱۱	۱۹/۶	۰/۲۷	۳۷	۲۰	۹۶	۱۲۲	۵۲
۱۲	۱۳/۶	۰/۲۷	۳۸	۲۷	۱۱۲	۱۳۱	۵۳
۱۳	۱۱/۳	۰/۲۶	۳۳	۲۳	۸۳	۹۷	۴۳
۱۴	۸/۹	۰/۲۷	۳۶	۲۶	۸۳	۱۱۰	۴۴
۱۵	۸/۹	۰/۲۶	۷	۱۰	۳۵	۳۴	۲۰
میانه	۸/۹	۰/۲۷	۷	۱۰	۳۵	۳۴	۲۰
میانگین	۹/۶۶	۰/۲۸	۲۵	۲۵	۶۳/۶	۸۶/۶	۲۹/۶
انحراف معیار	۵/۱۱	۰/۰۴	۱۰	۱۰	۳۰	۵۲	۱۴
کمترین	۲/۴	۰/۲۵	۷	۱۰	۲۲	۱۷	۱۲
بیشترین	۱۹/۵	۰/۴	۳۸	۵۱	۱۱۲	۲۲۰	۵۳
W.M.S*	۷/۷	۰/۱۷	۳۳	۱۹	۹۵	۷۲	۵۲

WMS*: Bowen (1979)

غلظت آرسنیک در ایستگاه شماره ۱ احتمالاً به وجود یک واحد مرغداری در نزدیکی این ایستگاه مربوط می‌باشد چرا که اساساً کودهای مرگی می‌توانند حاوی غلظت بالایی از آرسنیک باشند. غلظت بالای آرسنیک در ایستگاه شماره ۱۱ را نیز می‌توان به وجود زمین‌های کشاورزی وسیع (به‌ویژه برنج‌کاری) در اطراف این ایستگاه نسبت داد.

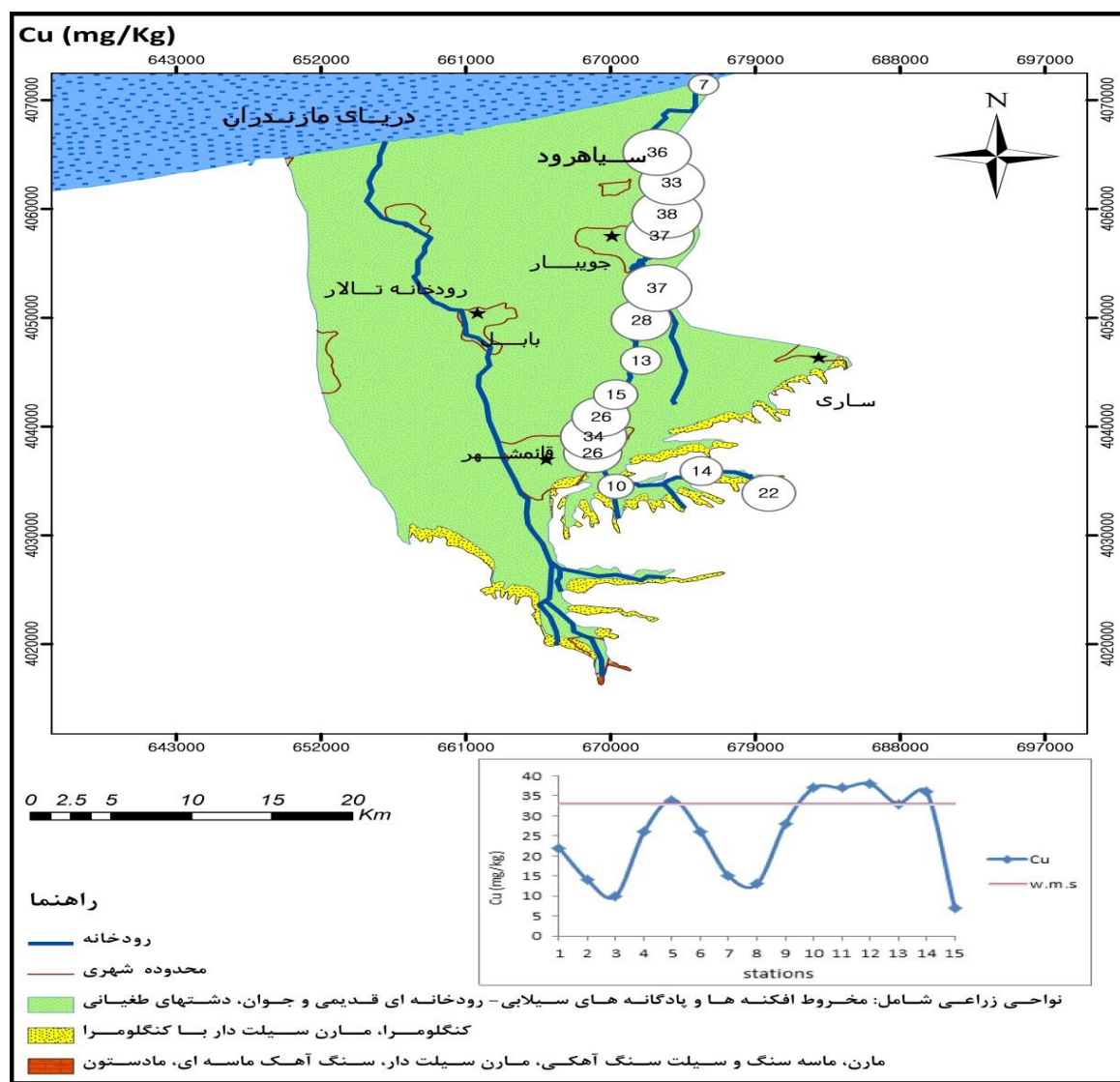


شکل (۴-۵) روند تغییرات عنصر آرسنیک در رسوبات بستر رودخانه

۵-۳-۲- مس

میزان عنصر مس در رسوبات، روندی نوسانی نشان داده و در بیشتر نقاط نمونه برداری کمتر از غلظت W.M.S است. بالاترین مقادیر این عنصر در ایستگاه ۱۲ (۳۸ میلی گرم در کیلوگرم) است که تقریباً نزدیک به مقدار میانگین آن در رسوبات نآلوده جهانی (۳۳ mg/kg) است. کمترین مقدار مس نیز در ایستگاه ۱۵ (۷ میلی گرم در کیلوگرم) مشاهده می شود (شکل ۵-۵). همچنین در نمونه های ۱۰، ۱۱، ۱۲

و ۱۳ که بافت رسوبات کاملاً ریزدانه و گلی است و میزان مواد آلی نیز در آنها بالاست، غلظت مس به حداکثر مقدار خود رسیده و کمی از حد W.M.S فراتر رفته است. مقدار مس در رسوبات ارتباط نزدیکی با بافت آن داشته و معمولاً در رسوبات ماسه‌ای سبک کمترین میزان و در رسوبات گلی بیشترین میزان غلظت را دارا می‌باشد (Kabata-Pendias and Pendias, 2001). بالا بودن غلظت مس در رسوبات دانه‌ریز و جذب آن توسط کانیه‌های رسی می‌تواند دلیلی بر منشاء طبیعی این فلز در رسوبات مورد مطالعه باشد.



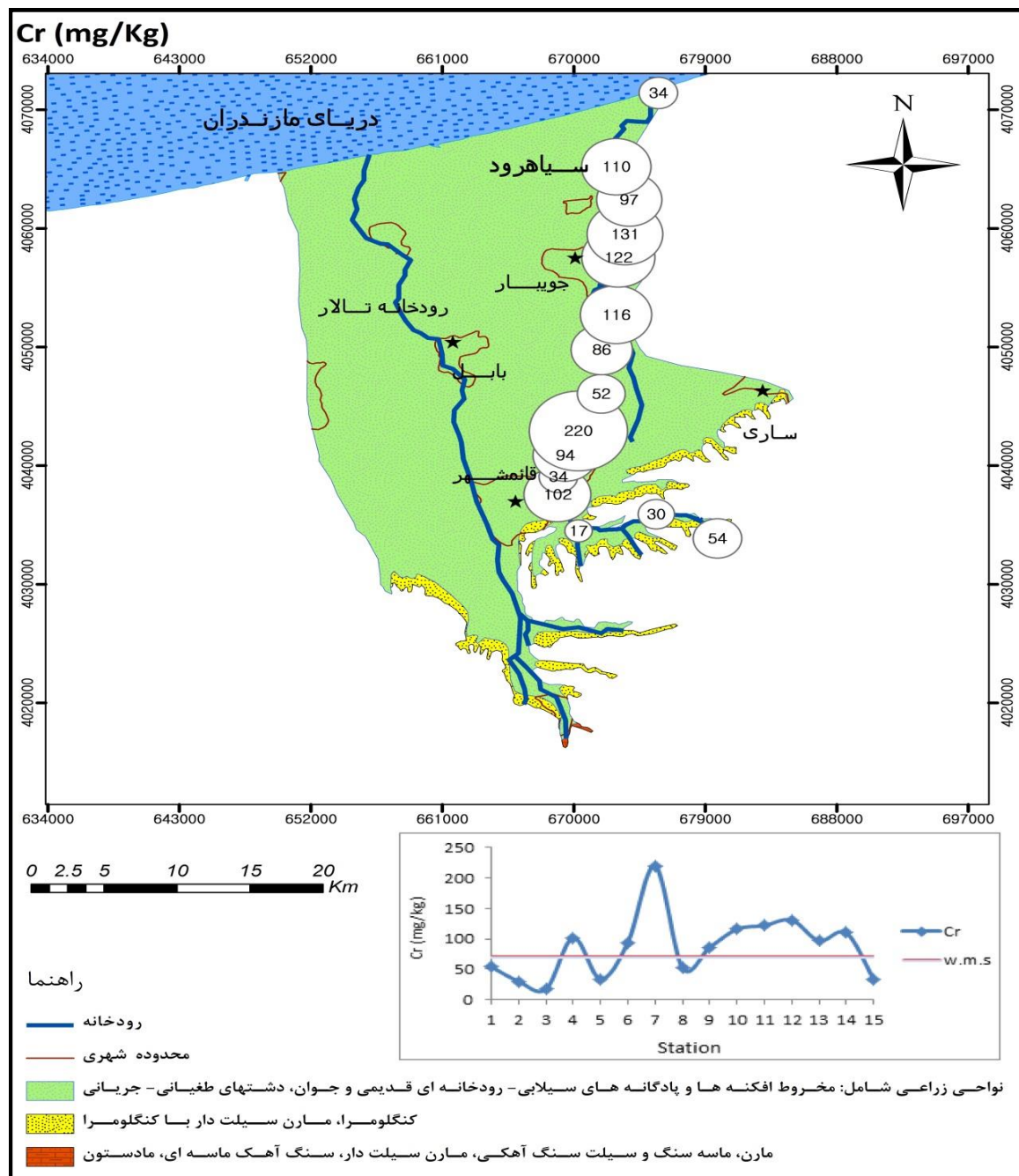
شکل (۵-۵) روند تغییرات فلز مس در رسوبات بستر رودخانه

۵-۳-۳- کروم

غلظت کروم در رسوبات رودخانه، بین ۱۷ (ایستگاه ۳) تا ۲۲۰ mg/kg (ایستگاه ۷) تغییر می‌کند. همان‌طور که از شکل ۵-۶ مشخص است، از ایستگاه شماره ۹ به بعد با افزایش درصد ماده آلی رسوبات و دانه‌ریزتر شدن آنها بر غلظت فلز کروم در رسوبات نیز افزوده می‌شود تا اینکه در ایستگاه آخر از غلظت آن کاسته می‌شود. ایستگاه شماره ۷ که بیشترین غلظت کروم را نشان می‌دهد در محدوده شهر قائمشهر و یا در نزدیکی آن قرار دارد. به نظر می‌رسد که غلظت بالای کروم در ایستگاه‌های نزدیک به محدوده شهر قائمشهر تا حدی به فعالیت کارخانه نساجی مازندران و تخلیه فاضلاب آن به داخل رودخانه در طی سالیان گذشته و یا ورود رواناب‌های شهری حاوی این فلز به سیستم رودخانه مربوط باشد. با این حال نزدیک بودن غلظت کروم به مقدار میانگین آن در رسوبات جهانی و همچنین رابطه آن با محتوای رس و ماده آلی رسوبات به‌ویژه در ایستگاه‌های انتهایی نشان می‌دهد که این فلز عمدتاً دارای منشأ طبیعی است. کروم به طور کلی انحلال‌پذیری کمی در آب‌های طبیعی داشته و تحت شرایط قلیایی به راحتی جذب کانیه‌های رسی و یا مواد آلی رسوبات می‌شود (Bradl, 2005).

۵-۳-۴- کادمیم

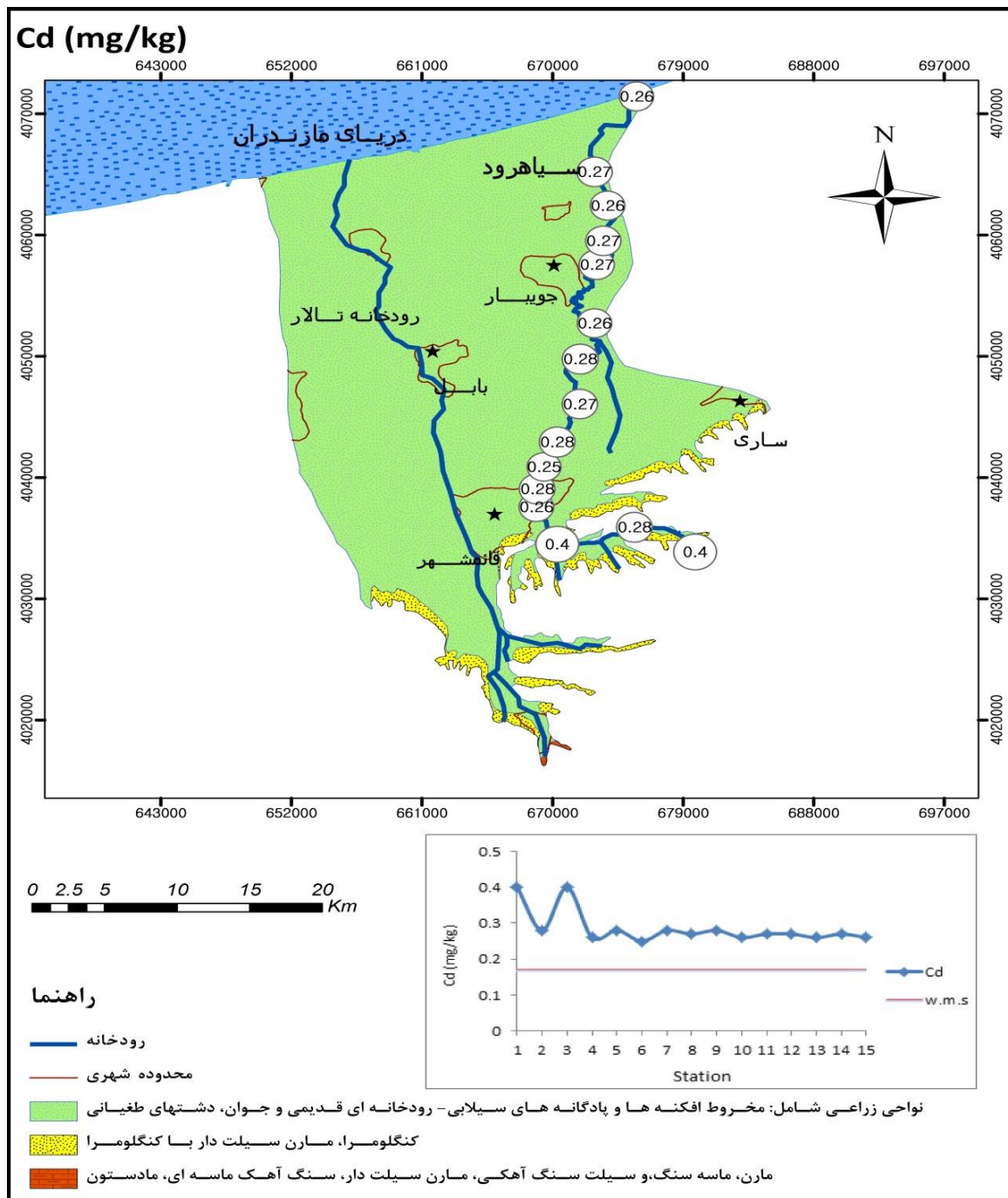
با توجه به شکل ۵-۷ غلظت کادمیم رسوبات از ۰/۲۵ تا ۰/۴ میلی‌گرم در کیلوگرم تغییر می‌کند. غلظت این عنصر در همه ایستگاه‌های نمونه‌برداری، بیش از میانگین غلظت رسوبات جهانی (W.M.S) است. بیشترین مقادیر کادمیم در نقاط ۱ و ۳ مشاهده می‌شود. بیشتر کودهای شیمیایی به‌ویژه کودهای ازته، فسفات و سموم از جمله سموم ارگانوفسفر که در زمین‌های کشاورزی و شالیزارها مورد استفاده قرار می‌گیرد و همچنین لجن فاضلاب‌های خانگی، از منابع اولیه فلز سمی کادمیم در رسوبات به حساب می‌آید (اردبیلی ۱۳۸۸)، برخی از کودهای فسفات می‌توانند حاوی غلظت‌های بیش از ۵۰ ppm کادمیم باشند



شکل (۵-۶) روند تغییرات فلز کروم در رسوبات بستر رودخانه

(Mortvedt and Beaton, 1995). روند تغییرات کادمیم در رسوبات رودخانه تفاوت بارزی با سایر فلزات دارد به طوریکه در ایستگاههای ابتدایی غلظت آن نسبتاً بالا بوده و در سایر ایستگاهها غلظت آن کم و

بیش ثابت می‌شود. غلظت بالای این فلز در ایستگاه‌های ابتدایی را می‌توان به وجود واحد مرغداری و احتمالاً تخلیه فاضلاب آن به داخل رودخانه نسبت داد. روند خاص تغییرات فلز کادمیم در رسوبات (بالا



شکل (۷-۵) روند تغییرات فلز کادمیم در رسوبات رودخانه

بودن آن در رسوبات بالادست رودخانه و پایین تر بودن آن در نمونه‌های انتهایی رودخانه) همچنین نشان می‌دهد که درصد ماده آلی رسوبات و محتوای رس آنها بر غلظت این فلز در نمونه‌های رسوب اثر نگذاشته است. تحرک پذیری کادمیم در pHهای قلیایی بسیار پایین است و تحت این شرایط می‌تواند از آب به صورت کمپلکس‌های کربناته جدا شده و جذب رسوبات شود (Markeot and Friese 2000). پایین بودن غلظت کادمیم در نمونه‌های آب رودخانه سیاهرود (که پایین تر از حد آشکارسازی دستگاه به دست آمد) مؤید این امر است که کادمیم احتمالاً از فاز آب جدا شده و در رسوبات متمرکز شده است.

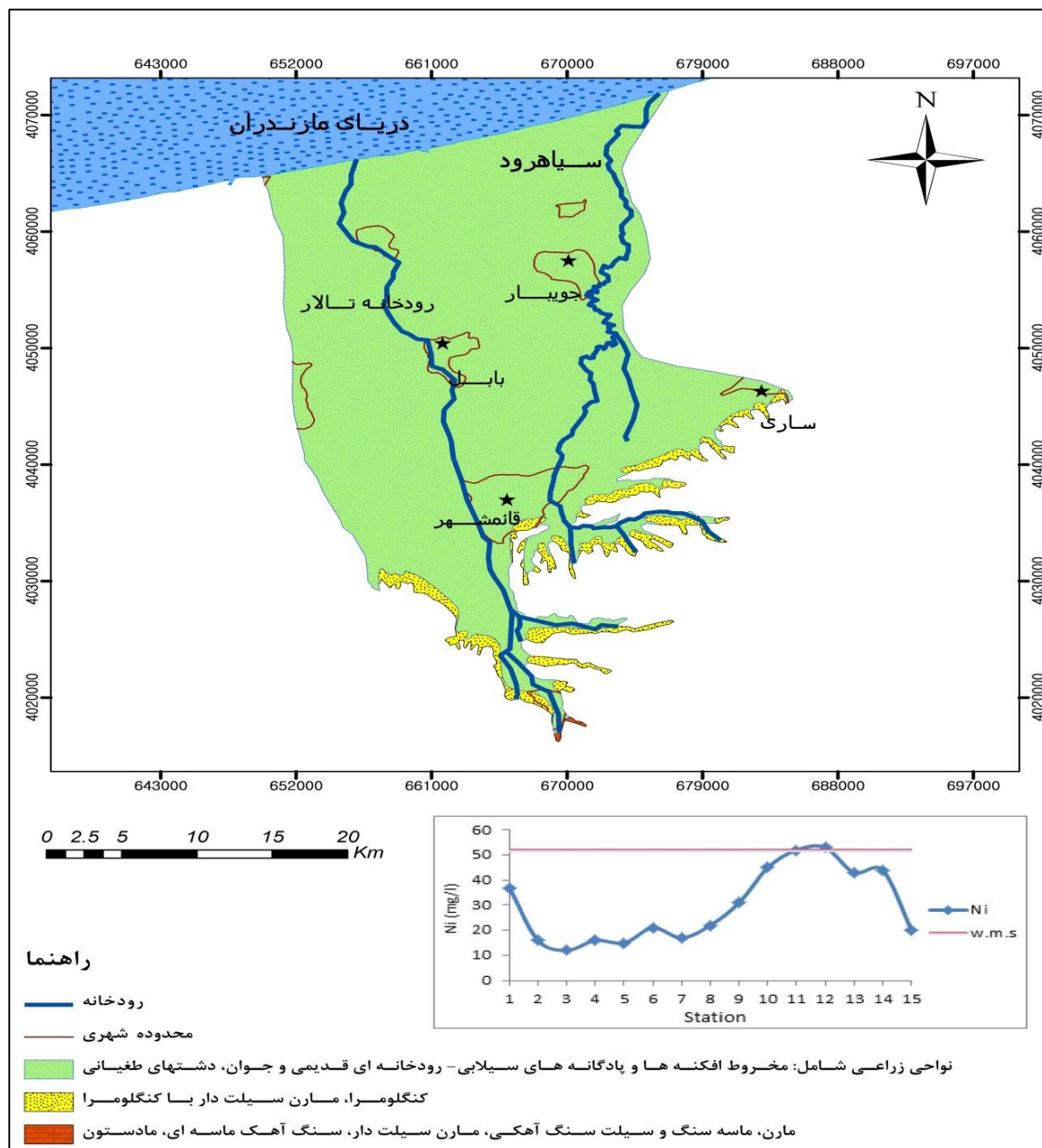
۵-۳-۵- نیکل

غلظت فلز نیکل در نمونه‌های رسوب از ۱۲ تا ۵۳ میلی‌گرم بر کیلوگرم تغییر می‌کند و غلظت میانگین این فلز در رسوبات رودخانه سیاهرود ۲۹/۶ میلی‌گرم بر کیلوگرم است. همانطور که در شکل ۵-۸ مشاهده می‌شود غلظت فلز نیکل در رسوبات در بیشتر نقاط نمونه‌برداری، کمتر از غلظت میانگین رسوبات جهانی (W.M.S) است و غلظت آن نیز به سمت پایین دست رودخانه با دانه‌ریز شدن رسوبات و افزایش محتوای ماده آلی آنها به طور نسبی افزایش می‌یابد. انحلال پذیری نیکل در آب به واسطه حضور کانیهای رسی و ماده آلی در رسوبات بسیار محدود بوده و بدین علت در رسوبات تخریبی دانه‌ریز و غنی از ماده آلی متمرکز می‌شود (McLennan and Murray, 1999).

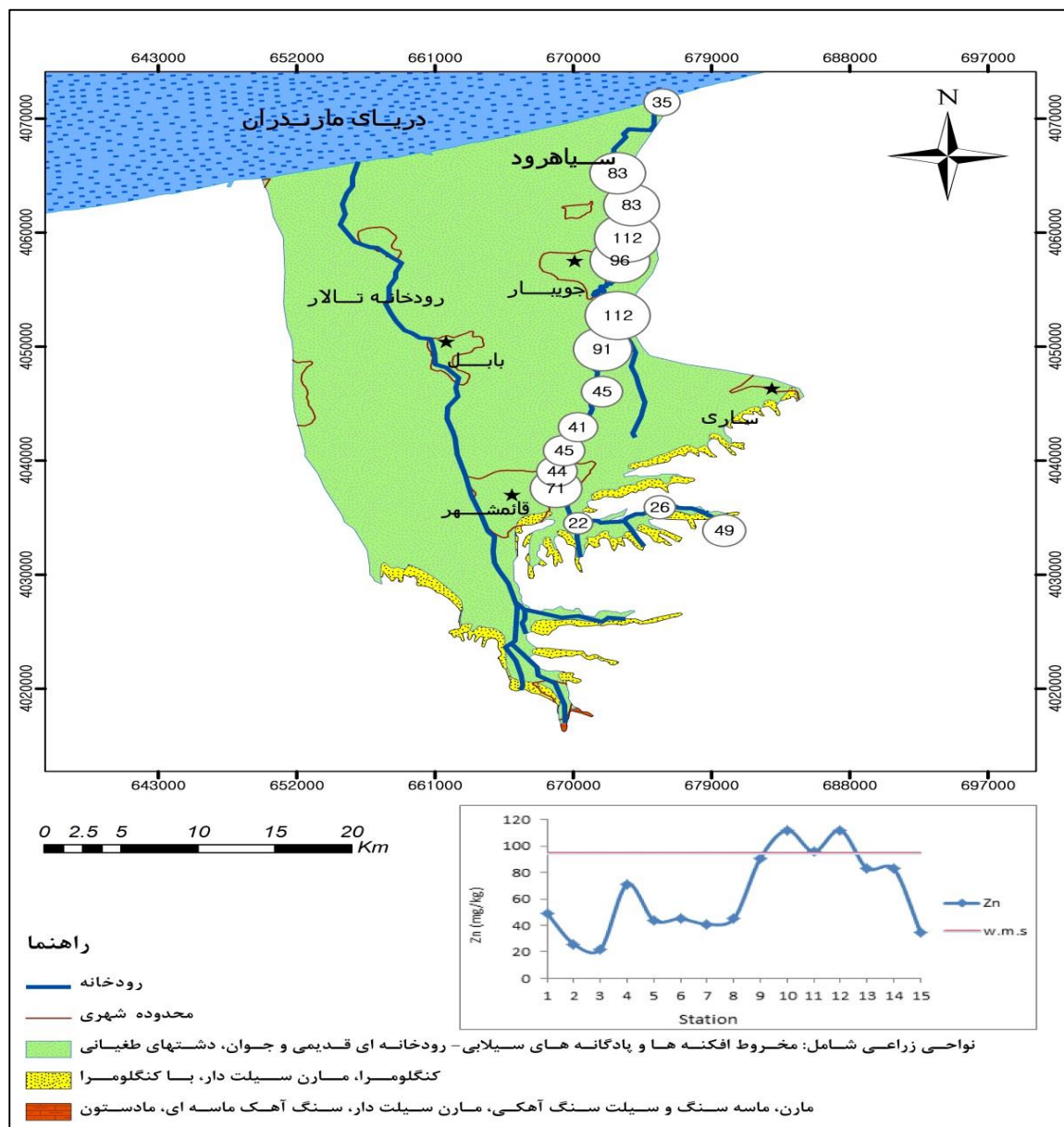
۵-۳-۶- روی

غلظت فلز روی در رسوبات رودخانه سیاهرود از ۲۲ تا ۱۱۲ میلی‌گرم بر کیلوگرم تغییر می‌کند. غلظت‌های این فلز در بیشتر نقاط نمونه‌برداری، از میانگین غلظت آن در رسوبات جهانی کمتر بوده و تنها در ایستگاه ۱۰ و ۱۲ به ۱۱۲ میلی‌گرم بر کیلوگرم می‌رسد که کمی بالاتر از غلظت W.M.S می‌باشد (شکل ۵-۹).

احتراق سوخت‌های فسیلی و رواناب‌های شهری از مهمترین منابع آلودگی روی محسوب می‌شوند. با این حال غلظت نسبتاً پایین این فلز در رسوبات می‌تواند به آن علت باشد که این فلز هنوز به صورت انحلال‌پذیر در آب حضور داشته و احتمالاً به صورت کامل جذب رسوبات نشده است. مطالعات تجربی



شکل (۵-۸) روند تغییرات فلز نیکل در رسوبات بستر رودخانه

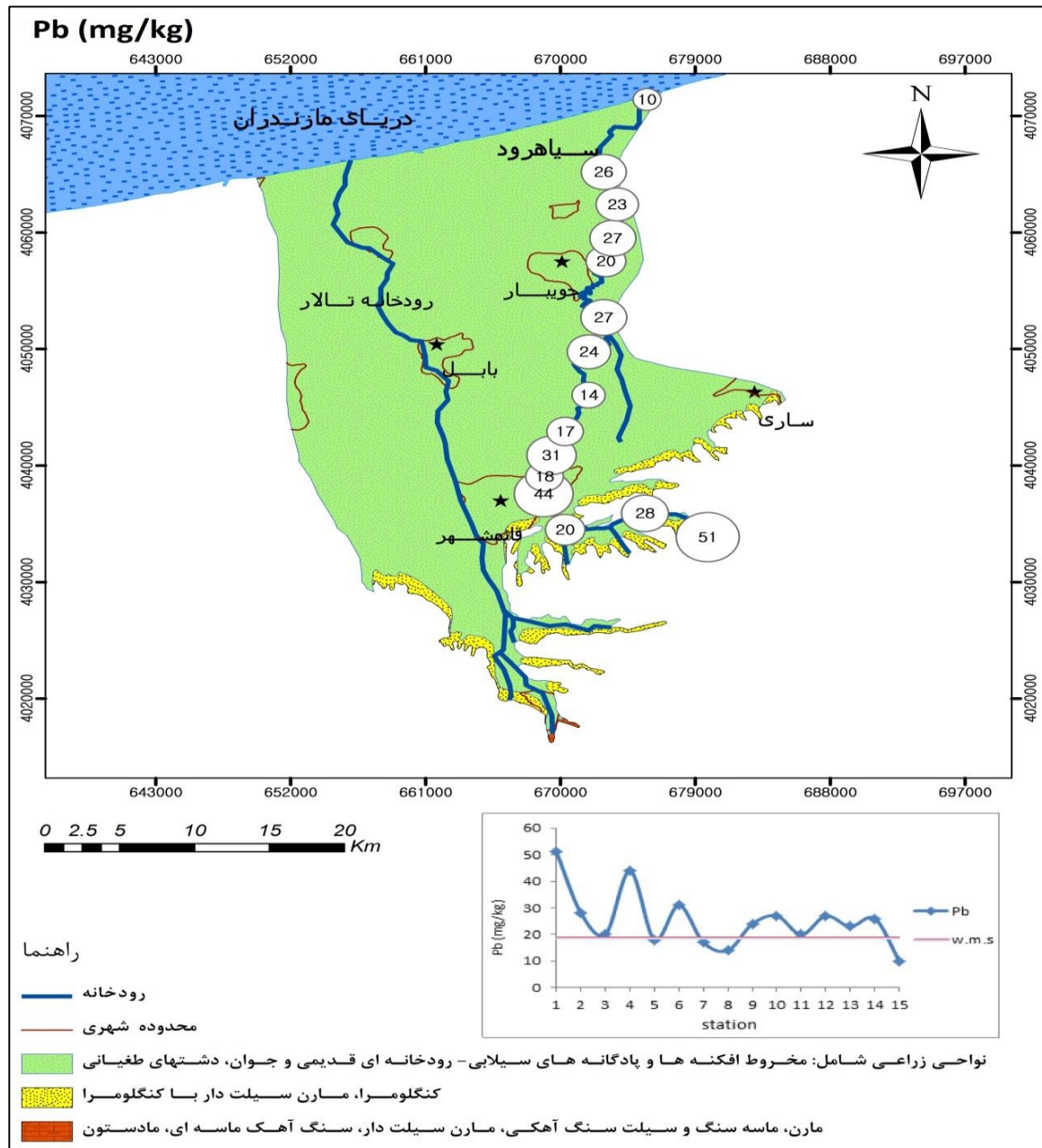


شکل (۵-۹) روند تغییرات فلز روی در رسوبات بستر رودخانه

شیکازونو و همکاران (Shikazono et al., 2008) بر روی رسوبات رودخانه‌ای جزیره تسوشیما در ژاپن نشان داد که فلز روی در گستره pH ۵/۵ تا ۹ می‌تواند به صورت انحلال‌پذیر در آب باقی مانده و حتی از سطح رسوبات واجذب شود و مجدداً وارد محیط آب گردد. بالا بودن نسبی غلظت روی در رسوبات پایین دست رودخانه می‌تواند ناشی از بافت دانه‌ریز و درصد بالای ماده آلی در نمونه‌های رسوب باشد.

۵-۳-۷- سرب

غلظت سرب در رسوبات رودخانه سیاهرود از ۱۰ تا ۵۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم تغییر می‌کند. مطابق شکل ۵-۱۰ تغییرات سرب در رسوبات رودخانه روندی کاملاً نوسانی داشته و به جز ایستگاه‌های ۷، ۸ و ۱۵ در



(۵-۱۰) روند تغییرات فلز سرب در رسوبات بستر رودخانه

دیگر نقاط، غلظتی بیش از میانگین رسوبات جهانی را نشان می‌دهد. سرب حاصل از سوخت وسایل نقلیه به‌عنوان مهم‌ترین و اصلی‌ترین منبع آلوده‌کننده محیط ذکر شده است. انحلال‌پذیری سرب در آب‌های طبیعی بسیار پایین است و به وسیله مواد آلی یا هیدروکسیدهای آهن و منگنز و همچنین کانیه‌های رسی موجود در رسوبات جذب می‌شود. سرب ظاهراً در طول رودخانه سیاه‌رود همبستگی خوبی را با درصد ماده آلی و درصد محتوای رس رسوبات نشان نمی‌دهد چرا که غلظت آن در ایستگاه‌های پایین‌دست رودخانه (که بافت رسوبات دانه‌ریزتر و درصد ماده آلی نمونه‌ها بالاتر است) نسبت به نمونه‌های بالادست رودخانه کاهش نشان می‌دهد. با توجه به شکل ۵-۱۰ می‌توان دریافت که غلظت سرب در نمونه‌های رسوب در محدوده‌های شهری (به‌ویژه شهر قائمشهر) افزایش نسبی یافته که این می‌تواند به‌علت ورود این فلز به‌صورت رواناب‌های شهری به‌داخل رودخانه باشد. در مناطق شهری به‌علت استفاده از مواد حاوی سرب مانند انواع رنگ‌ها، روغن اتومبیل‌ها و یا گازوئیل... امکان ورود این فلز از منبع نقطه‌ای (مانند کارخانه‌های صنعتی) و یا منابع غیر نقطه‌ای (مانند رواناب‌های شهری) وجود دارد (EPA, 2006). همچنین فعالیت کارخانه نساجی قائمشهر در سالیان گذشته و تخلیه احتمالی فاضلاب آن به داخل رودخانه می‌تواند یکی از دلایل احتمالی انباشت و تمرکز این فلز در رسوبات بستر رودخانه سیاه‌رود (دست کم در محدوده شهری) باشد.

۵-۴- روش‌های آماری چند متغیره

در این پژوهش برای تحلیل داده‌های به‌دست آمده، تعیین رابطه آنها با یکدیگر و همچنین طبقه‌بندی متغیرهای اندازه‌گیری شده از روش‌های آماری چون تحلیل همبستگی (Correlation Analysis)، تحلیل خوشه‌ای سلسله مراتبی (Hierarchical Cluster Analysis) و تحلیل مؤلفه اصلی (Principal Component Analysis) استفاده گردید. شایان ذکر آنکه قبل از انجام این روش‌ها، از نرمال

بودن توزیع داده‌ها با به‌کارگیری آزمون KS (Kolmogorov- Smirnov) اطمینان حاصل شد. همچنین مقیاس (واحد) همه متغیرها یکسان گردیده (Auto scaled) و داده‌هایی با توزیع غیرنرمال به روش لگاریتمی به توزیع نرمال تبدیل شدند. کلیه محاسبات و آزمون‌های آماری مورد نظر با استفاده از نرم‌افزار آماری SPSS (version.18) انجام گردید.

۵-۴-۱- تحلیل همبستگی بین غلظت فلزات با یکدیگر و خواص فیزیکی شیمیایی

رسوبات

در جدول ۳-۵ ضریب همبستگی محاسبه شده به روش (Pearson Product Moment Correlation) بین غلظت فلزات و همچنین با خواص فیزیکوشیمیایی نمونه‌های رسوب آورده شده است. بررسی رابطه همبستگی بین عناصر (Inter-element Correlation) نشان می‌دهد که سه فلز Ni, Cu, Cr در سطح اطمینان ($p < 0.01, r > 0.5$) با یکدیگر رابطه مثبت و معناداری نشان می‌دهند. فلز Zn نیز همچنین در سطح معناداری (0.05) با سه فلز یاد شده رابطه مثبت نشان می‌دهد. همبستگی این فلزات با یکدیگر احتمالاً ناشی از منشاء یکسان یا مشابه آنها در نمونه‌های رسوب رودخانه سیاهرود است، همچنین این فلزات از لحاظ آماری دارای توزیع نرمال ($Skewness=0.03, Kurtosis < 3$) بوده و روند تغییرات آنها نیز در طول رودخانه تا حد زیادی شبیه به یکدیگر است. این شواهد نشان دهنده توزیع همگن این فلزات در نتیجه منشاء (طبیعی با زمین‌زاد) آنها در رسوبات رودخانه سیاهرود است

در طرف مقابل دو فلز Pb و Cd با هیچ یک از فلزات دیگر رابطه آماری معنادار نشان نمی‌دهند. شبه فلز As نیز تنها با Ni در سطح معناداری ($p < 0.05$) همبستگی نشان می‌دهد. عدم ارتباط دوگانه فلز Pb و Cd با سایر فلزات می‌تواند گویای منشاء متفاوت این فلزات در رسوبات رودخانه سیاهرود باشد. در این میان موقعیت شبه فلز آرسنیک مشکوک است. رابطه ضعیف این عنصر با نیکل و عدم ارتباط آن با سایر

فلزات احتمالاً نشان‌دهنده منشاء دوگانه این عنصر در رسوبات رودخانه است از طرف دیگر آرسنیک به علت شبه فلز بودن، گاه رفتاری مشابه با سایر فلزات از خود نشان می‌دهد ولی در بسیاری از موارد بسته به تغییر شرایط فیزیکوشیمیایی محیط، رفتار متفاوتی را با سایر فلزات در پیش می‌گیرد (Qishlaqi et al. 2009). بنابراین عدم ارتباط آماری آن با سایر فلزات می‌تواند ناشی از رفتار متفاوت این عنصر نیز باشد. برای درک بهتر رابطه متغیرها و تعیین منشاء دقیق فلزات، رابطه آنها با خواص فیزیکوشیمیایی نمونه‌های رسوب نیز مورد بررسی قرار گرفت. همانطور که از جدول ۵-۳ مشخص است از میان خواص فیزیکوشیمیایی رسوبات، pH با هیچ یک از فلزات موجود در رسوبات، رابطه آماری با اهمیت نشان نمی‌دهد. این امر را می‌توان به بازه اندک تغییرات این پارامتر ($8.02 < \text{pH} < 9$) در رسوبات مربوط دانست.

درصد ماده آلی رسوبات با سه فلز مس، نیکل و روی در سطح معناداری (۰/۰۱) رابطه آماری خوبی را نشان می‌دهد. ماده آلی نقش مهمی در جذب و پراکندگی فلزات در رسوبات ایفا می‌کند. مطالعات تجربی مختلف نشان داده است که در pH های خنثی یا قلیایی (مانند رسوبات رودخانه سیاهرود)، ماده آلی مهمترین عامل در جذب فلزاتی چون مس، روی و نیکل است (Gao et al., 1997). در چنین شرایطی (pH بالا) جذب بیشتر ناشی از تجزیه گروه‌های عاملی فاز آلی رسوب و تشکیل کمپلکس با فلزات است. در حقیقت ماده آلی با فراهم آوردن مکان‌های جذبی (پیوندی) مناسب در رسوب در جذب و کلیتی شدن بسیاری از رسوبات به ویژه فلزات واسطه نقش ایفا می‌کنند (Lin and Chen, 1998).

ویژگی دیگر رسوبات یعنی میزان (محتوای) رس با چهار فلز کروم، مس، نیکل و روی، رابطه آماری بسیار خوبی نشان می‌دهد. جزء رسی رسوبات عامل مهمی در جذب و تبادل فلزات به حساب می‌آید. کانی‌های رسی با داشتن بار سطحی منفی و سطح واکنشی بالا، می‌توانند بسیاری از کاتیون‌های چند ظرفیتی و تک ظرفیتی را جذب کنند (Salamons and Forstner, 1984 Forstner and Wittman, 1985). از آنجا که

رس محصول هوازدگی سنگها است و ماده آلی نیز در مناطق مرطوب (مانند شمال کشور) به صورت طبیعی در رسوبات وجود دارد، بنابراین همبستگی این فلزات با خواص ذاتی و طبیعی رسوبات می تواند دلیل دیگری بر منشاء زمینزاد (طبیعی) آنها در رسوبات باشد.

جدول (۳-۵) همبستگی فلزات سنگین و پارامترهای فیزیکوشیمیایی رسوبات

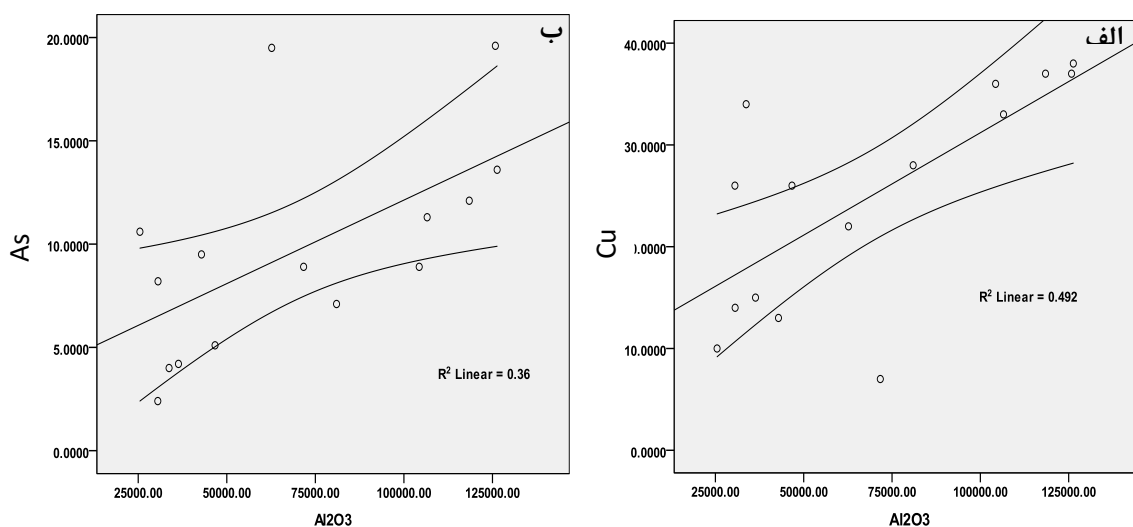
	As	Cr	Cu	Cd	Ni	Pb	Zn	Clay	OM	pH
As	۱									
	۰									
Cr	۰/۱۲۵	۱								
	۰/۵۱۹	۰								
Cu	۰/۱۹۳	۰/۵۶۴**	۱							
	۰/۳۲۱	۰/۰۰۴	۰							
Cd	۰/۰۵۳	-۰/۳۰۱	-۰/۱۷۰	۱						
	۰/۷۹۸	۰/۳۳۰	۰/۴۱۲	۰						
Ni	۰/۵۴۸**	۰/۵۸۷**	۰/۵۸۰**	-۰/۲۲۱	۱					
	۰/۰۰۴	۰/۰۰۲	۰/۰۰۳	۰/۲۸۲	۰					
Pb	۰/۰۵۴	۰/۰۷۷	۰/۲۰۴	-۰/۰۶۵	۰/۱۱۶	۱				
	۰/۸۴۹	۰/۶۹۱	۰/۲۹۶	۰/۷۵۸	۰/۵۵۱	۰				
Zn	۰/۲۸۳	۰/۶۳۱**	۰/۷۲۲**	-۰/۲۶۷	۰/۷۲۸*	۰/۲۲۴	۱			
	۰/۱۴۹	۰/۰۰۱	۰	۰/۱۹۹	۰	۰/۲۵۲	۰			
Clay	۰/۴۴۱*	۰/۴۲۲*	۰/۴۳۴*	-۰/۳۲۳	۰/۶۵۷**	-۰/۲۳۸	۰/۴۵۸*	۱		
	۰/۰۲۵	۰/۰۳۰	۰/۰۲۸	۰/۱۲۸	۰/۰۰۱	۰/۲۳۱	۰/۰۱۶	۰		
OM	۰/۴۸۹**	۰/۴۲۰*	۰/۵۸۱**	-۰/۱۰۵	۰/۷۰۸**	۰/۲۰۲	۰/۶۶۷**	۰/۵۲۷**	۱	
	۰/۰۱۰	۰/۰۲۹	۰/۰۰۲	۰/۶۰۱	۰	۰/۲۹۸	۰/۰۰۱	۰/۰۰۷	۰	
pH	۰/۲۸۲	-۰/۰۷۸	۰/۰۲۰۳	۰/۰۱۱	۰/۰۶۸	۰	-۰/۰۴۹	۰/۰۱۰	۰/۰۹۸	۱
	۰/۱۴۲	۰/۶۵۴	۰/۹۲۱	۰/۵۹۸	۰/۷۲۸	۱	۰/۸۰۳	۰/۹۶۰	۰/۶۱۹	۰

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

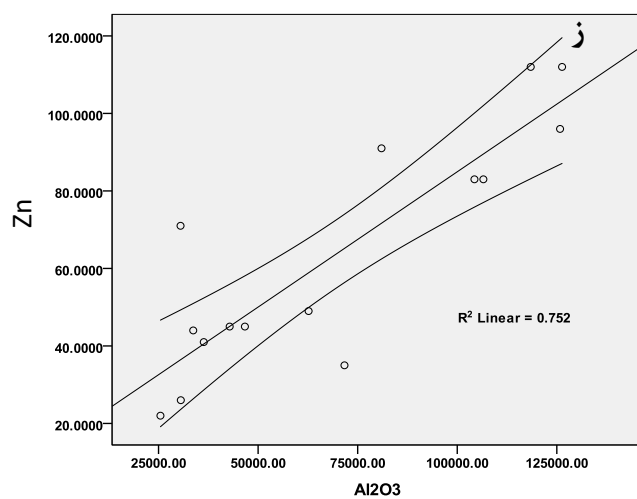
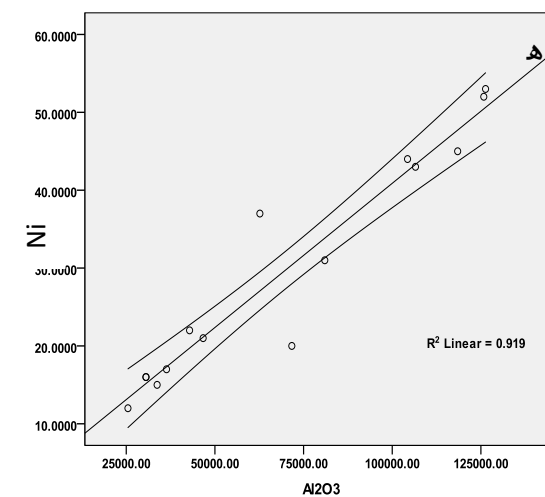
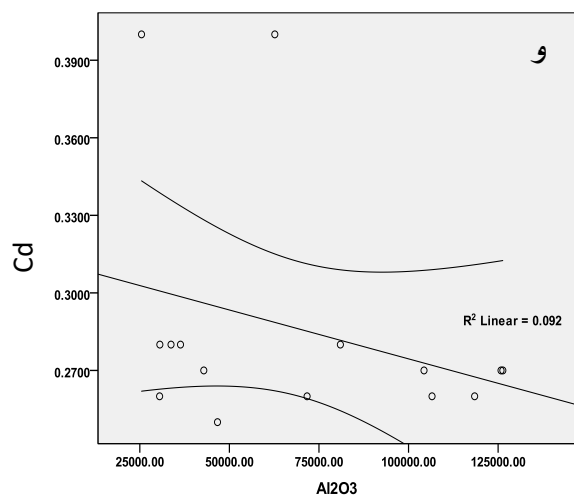
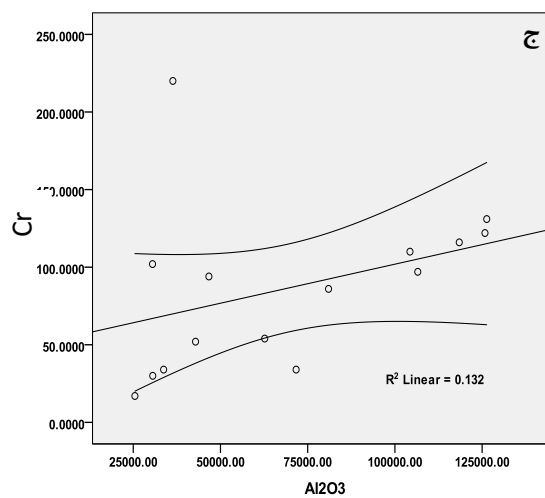
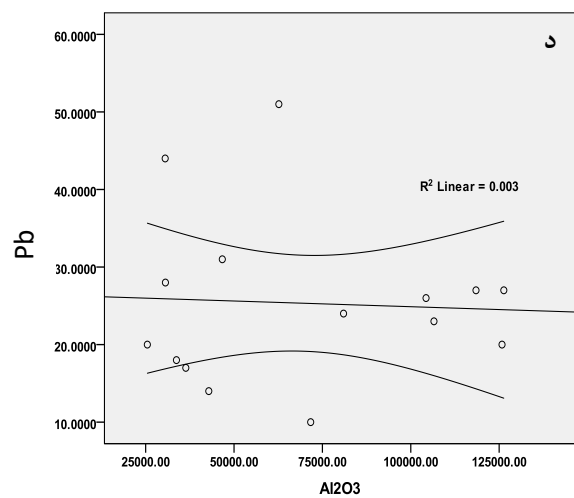
* Correlation is significant at the 0.05 level (2-tailed).

دو فلز سرب و کادمیم بر خلاف سایر فلزات مورد مطالعه، هیچ گونه رابطه آماری مشخصی را با خواص فیزیکوشیمیایی رسوبات نشان نمی‌دهد. به طور کلی این مسئله به خوبی مشخص شده است که فلزات یا عناصری که منشأ غیر طبیعی (انسان‌زاد) دارند با خواص ذاتی و طبیعی رسوبات (خاک‌ها) رابطه‌ای نشان نمی‌دهند و این به علت منشأ بیرونی یا اگزوژنیک (Exogenic) آنها است. بنابراین دو فلز سرب و کادمیم احتمالاً دارای منشأ غیر طبیعی (انسان‌زاد) بوده و در اثر ورود فاضلاب‌ها یا رواناب‌ها، غلظت آنها در رسوبات بالا رفته است. شایان ذکر آنکه عنصر آرسنیک با درصد ماده آلی و محتوای رس رسوبات رابطه آماری خوبی نشان می‌دهد ($p < 0.01$, $r = 0.441-0.498$) که این می‌تواند دلیلی بر منشأ عمدتاً زمین‌زاد این عنصر در رسوبات رودخانه سیاهرود باشد. (اگرچه می‌توان بخشی از غلظت این عنصر در رسوبات را به فعالیت‌های کشاورزی به‌ویژه در پایین‌دست رودخانه نسبت داد).

چنانچه آلومینیوم و یا اکسید (Al_2O_3) آن را ناشی از هوازدگی مستقیم سنگ‌ها در نظر بگیریم (Sterckeman et al., 2004) در این صورت بررسی رابطه آن با فلزات می‌تواند در تعیین منشأ آنها مؤثر باشد. همانطور که در شکل‌های ۵-۱۱-الف، ب، ج، ه، ز مشخص است، پنج فلز As ، Ni ، Cu ، Cr و Zn



شکل (۵-۱۱) رابطه فلزات سنگین رودخانه سیاهرود با Al_2O_3

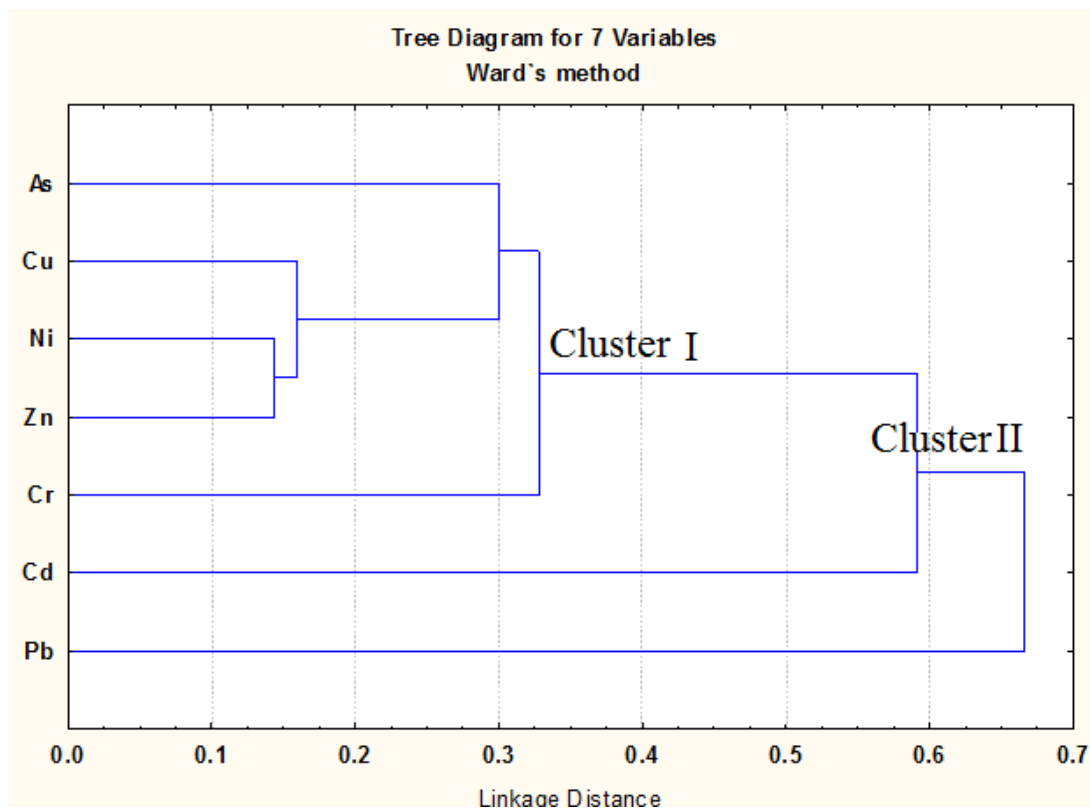


ادامه شکل (۵-۱۱) رابطه فلزات سنگین رودخانه سیاهرود با Al₂O₃

رابطه خوبی را با Al_2O_3 رسوبات نشان می‌دهند که می‌تواند دلیلی بر منشاء طبیعی آنها باشد. در مقابل دو فلز سرب و کادمیم رابطه بی‌اهمیت و یا منفی با میزان Al_2O_3 رسوبات دارا هستند که دلیل آن احتمالاً منشاء متفاوت یا غیرطبیعی این فلزات در رسوبات رودخانه سیاهرود است.

۵-۴-۲- تحلیل خوشه‌ای داده‌ها

از روش تحلیل خوشه‌ای معمولاً برای رده‌بندی متغیرها بر اساس مشابهت (Similarities) و یا رابطه نزدیکی (Proximity) آنها به یکدیگر استفاده می‌شود (Everitt, 1980). عناصر یا متغیرهایی که دارای رفتار ژئوشیمیایی یکسان یا خاستگاه (منشاء) مشابه هستند در یک گروه یا خوشه قرار می‌گیرند. در این رابطه از روش سلسله مراتبی وارد (Ward) (Wards Method Linkage Amalgamation) برای خوشه‌بندی (Clustering) داده‌ها استفاده شد. روش وارد، در حقیقت بهترین روش خوشه‌بندی داده‌ها به حساب می‌آید چرا که در آن تابع مربع خطاها نیز در نظر گرفته می‌شود (Jordan et al. 1998). همانطور که از شکل ۵-۱۲ مشخص است دو فلز روی و نیکل با حداکثر مشابهت (کمترین فاصله) تشکیل خوشه اولیه را داده‌اند و بعد از آن به صورت سلسله مراتبی، مس، کروم و آرسنیک (با فواصل کمی بیشتر) به خوشه اولیه متصل شده‌اند. در نهایت دو متغیر سرب و کادمیم با بیشترین فاصله (Linkage Distance=0.6 یعنی حداقل مشابهت) به خوشه‌های قبلی پیوند خورده‌اند. این نتایج نیز وجود حداقل دو منشاء متفاوت برای فلزات مورد مطالعه در رسوبات رودخانه سیاهرود را مورد تأکید قرار می‌دهند. گروه اول شامل فلزاتی چون نیکل، مس، کروم، روی و تا حدی آرسنیک است که احتمالاً منشاء زمین‌زاد داشته و در ارتباط با فرایندهای طبیعی هستند. گروه دوم فلزات سرب و کادمیم را در بر می‌گیرد که با توجه به غلظت بالای آنها در رسوبات و همبستگی ضعیف آنها با خواص فیزیکیوشیمیایی رسوبات می‌توان برای آنها منشاء انسان‌زاد در نظر گرفت.



شکل (۵-۱۲) نمودار شاخه درختی فلزات مورد مطالعه در رسوبات رودخانه سیاهرود (به روش Ward)

۵-۴-۳- تحلیل مؤلفه اصلی (PCA)

یکی از روش‌های آماری که بیش از هر روش دیگری جهت تعیین منشأ فلزات و یا تمایز منشأ انسان‌زاد و زمین‌زاد مورد استفاده قرار می‌گیرد، روش تحلیل مؤلفه اصلی (PCA) است. در این روش در حقیقت عناصر یا متغیرهایی که دارای رفتار ژئوشیمیایی مشابه و یا منشأ مشترکی هستند در یک مؤلفه اصلی قرار می‌گیرند (Miller and Miller 2000). این مؤلفه‌ها دارای حداکثر اختلاف یا واریانس (Varimax) نسبت به یکدیگر بوده و بدین علت کاملاً غیر همبسته و مستقل از یکدیگر می‌باشند. هر مؤلفه‌ای که استخراج می‌شود دارای یک واریانس کل بوده و هرچه واریانس آن بیشتر باشد، امتیاز یا نمره (Score) آن نیز در بین مؤلفه‌های دیگر بیشتر خواهد بود. مؤلفه‌هایی که امتیاز آنها بیشتر از یک است برای تحلیل‌های

بعدی در نظر گرفته می‌شود (Kaiser, 1960). همچنین متغیرهایی که دارای بار (Loading) بیش از ۰/۵ در هر مؤلفه هستند به عنوان متغیرهای با اهمیت در آن مؤلفه به حساب آورده می‌شوند.

نتایج حاصل از به‌کارگیری تحلیل مؤلفه اصلی در شکل‌های ۵-۱۳ و ۵-۱۴ و جدول‌های ۵-۴ و ۵-۵ آورده شده است. همانطور که مشاهده می‌شود ۱۰ مؤلفه اصلی از مجموعه داده‌های اولیه استخراج شده است. در این بین ۳ مؤلفه که دارای Eigenvalue بیش از یک می‌باشند (شکل ۵-۱۳) به عنوان مؤلفه‌های اصلی در نظر گرفته شده‌اند. بعد از چرخش مؤلفه‌های اولیه (به روش Varimax) حول محورهای مختصات، اختلاف واریانس این مؤلفه‌ها نسبت به یکدیگر به حداکثر رسیده که نتایج آن در جدول ۵-۴ آورده شده است. شکل ۵-۱۴ بارگذاری هر سه مؤلفه اصلی استخراج شده را، به صورت سه بعدی نشان می‌دهد. با توجه به این شکل و بر اساس نتایج جدول ۵-۵ در مؤلفه اول با ۶۷٪ از واریانس کل، فلزاتی چون As, Cu, Cr, Ni, Zn بارگذاری‌های بالایی نشان می‌دهند. همچنین در این مؤلفه درصد ماده آلی رسوبات و میزان رس نیز بارگذاری‌های بالایی را دارا هستند (به ترتیب ۰/۸۷ و ۰/۹۱). در مؤلفه دوم با ۱۴٪ از واریانس کل، سه فلز As, Cd و Pb بیشترین مقادیر بارگذاری مثبت را نشان می‌دهند. در مؤلفه سوم با کمترین واریانس از واریانس کل، تنها عامل pH بارگذاری بالایی دارد ($\text{Loading Factor} > 0.5$). از آنجا که متغیرهایی که در یک مؤلفه اصلی قرار می‌گیرند از لحاظ آماری دارای صفات یکسان و از لحاظ ژئوشیمیایی دارای منشاء یا رفتار یکسان (مشابه) می‌باشند (Qishlaqi et al., 2009) و همچنین با توجه به نتایج حاصل از آنالیز همبستگی و آنالیز خوشه‌ای داده‌ها می‌توان استنباط کرد که مؤلفه اول با داشتن بارگذاری‌های بالایی از فلزاتی چون نیکل، کروم، روی و مس مبین منشاء زمین‌زاد فلزات مورد مطالعه در رسوبات رودخانه سیاهرود است.

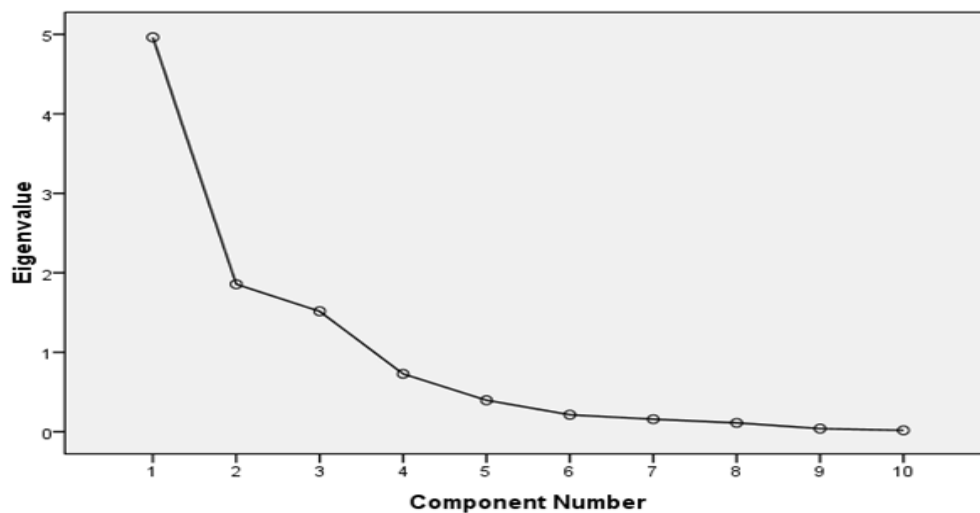
مؤلفه دوم که در آن سرب و کادمیم دارای بارگذاری‌های بالایی هستند احتمالاً منشائی متفاوت با فلزات مؤلفه اول داشته و می‌توان برای آنها یک منشاء غیرطبیعی یا انسان‌زاد (مثلاً فاضلاب‌ها یا رواناب‌های

جدول (۴-۵) نتایج روش تحلیل مؤلفه اصلی بر روی متغیرهای رسوب

Component	Initial Eigenvalues			Extraction Sums of Squared Loadings			Rotation Sums of Squared Loadings		
	Total	% of Variance	Cumulative %	Total	% of Variance	Cumulative %	Total	% of Variance	Cumulative %
۱	۴/۹۶۳	۴۹/۶۳	۴۹/۶۳	۴/۹۶	۴۹/۶۳	۴۹/۶۳	۴/۹۵	۴۹/۵۵	۴۹/۵۵
۲	۱/۸۵۶	۱۸/۵۶	۶۸/۱۹	۱/۸۶	۱۸/۵۶	۶۸/۱۹	۱/۸۲	۱۸/۲۲	۶۷/۷۷
۳	۱/۵۱۶	۱۵/۱۶	۸۳/۳۵	۱/۵۲	۱۵/۱۶	۸۳/۳۵	۱/۵۶	۱۵/۵۸	۸۳/۳۵
۴	۰/۷۲۸	۷/۲۸	۹۰/۶۴						
۵	۰/۳۹۷	۳/۹۷	۹۴/۶۱						
۶	۰/۲۱۴	۲/۱۳	۹۶/۷۴						
۷	۰/۱۵۸	۱/۵۷	۹۸/۳۲						
۸	۰/۱۱۲	۱/۱۱۷	۹۹/۴۳						
۹	۰/۰۳۹	۰/۳۹	۹۹/۸۲						
۱۰	۰/۰۱۸	۰/۱۸	۱۰۰/۰۰						

Extraction Method: Principal Component Analysis.

Scree Plot

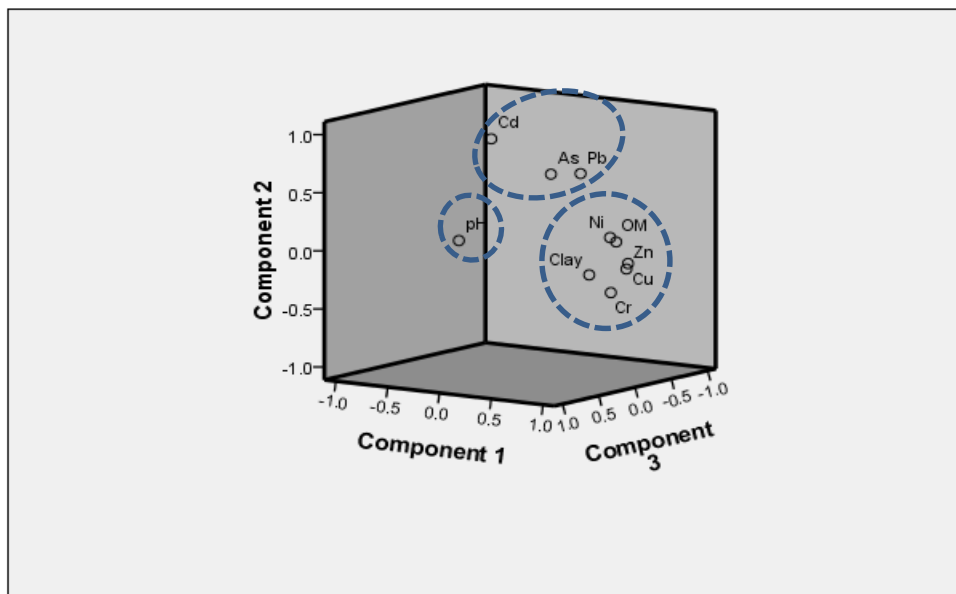


شکل (۴-۵) سه مؤلفه اصلی استخراج شده از ساختار اولیه داده‌ها با $Eigenvalue > 1$

شهری) در نظر گرفت. قرارگیری عنصر آرسنیک در دو مؤلفه اصلی اول و دوم می‌تواند دلایل متفاوتی داشته باشد. یکی از این دلایل احتمالاً منشاء دوگانه این عناصر در رسوبات رودخانه سیاهرود است. چنانچه روند تغییرات این عنصر را در طول رودخانه مورد بررسی قرار دهیم خواهیم دید که از ایستگاه شماره ۸ به بعد بر غلظت این عنصر به تدریج افزوده می‌شود و این افزایش منطبق بر تمرکز زمین‌های کشاورزی در اطراف رودخانه سیاهرود است. بنابراین می‌توان چنین استنباط کرد که دست کم بخشی از غلظت آرسنیک در رسوبات، مربوط به فعالیت‌های کشاورزی (انسان‌زاد) است اما بخش عمده آن منشاء زمین‌زاد یا طبیعی دارد.

قرارگیری عامل pH در مؤلفه سوم و به صورت مستقل نشان‌دهنده عدم همبستگی آن با تمامی فلزات مورد مطالعه و همچنین بازه کم تغییرات آن در رسوبات رودخانه است.

Component Plot in Rotated Space



شکل (۵-۱۴) بارگذاری متغیرهای رسوب بر روی نمودار سه بعدی

جدول (۵-۵) سه مؤلفه اصلی استخراج شده از ساختار اولیه داده‌ها

	Components		
	۱	۲	۳
As	۰/۵۳۵	۰/۷۱۵	۰/۳۳۸
Cr	۰/۶۵۹	-۰/۳۸۷	-۰/۳۱۲
Cu	۰/۸۴۰	-۰/۱۱۴	-۰/۲۹۰
Cd	-۰/۳۲۱	۰/۸۷۴	-۰/۰۶۰
Ni	۰/۹۶۴	۰/۱۸۲	۰/۱۳۳
Pb	۰/۱۲۵	۰/۵۳۵	-۰/۶۵۷
Zn	۰/۹۳۸	-۰/۱۲۹	-۰/۱۲۸
Clay	۰/۹۱۱	-۰/۱۱۳	۰/۳۴۷
OM	۰/۸۷۹	۰/۱۰۷	-۰/۰۷۱
pH	-۰/۰۱۸	۰/۱۵۷	۰/۸۱۷

Extraction Method: Principal Component Analysis.

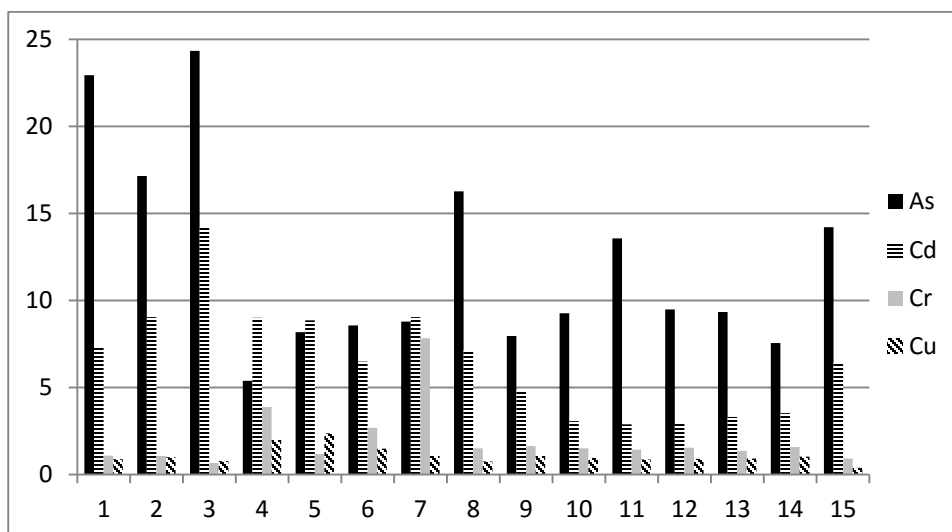
Rotation Method: Varimax with Kaiser Normalization.

۵-۵- ارزیابی کمی شدت آلودگی در نمونه‌های رسوب رودخانه سیاهرود

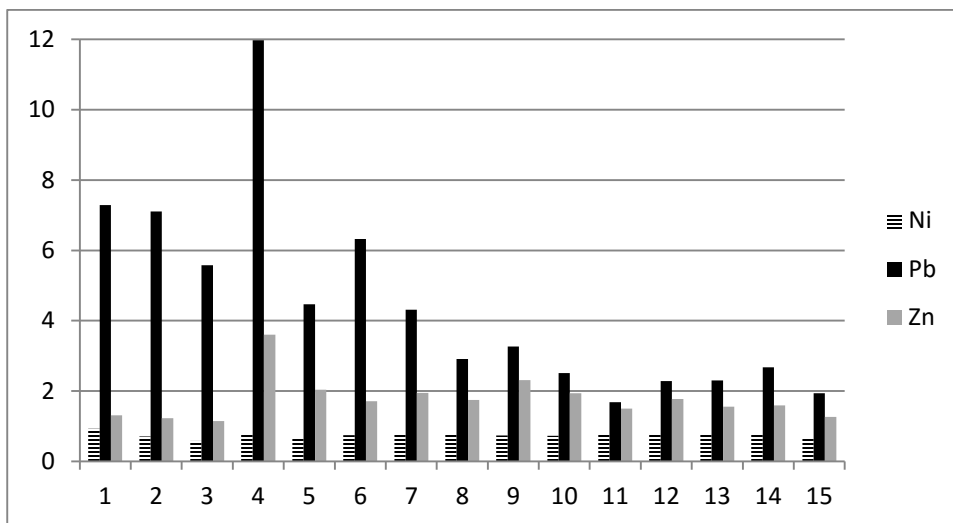
در این مطالعه برای ارزیابی کمی شدت آلودگی در رسوبات از دو اندیس ژئوشیمیایی ضریب غنی‌شدگی (EF) و ضریب زمین‌انباشت (Igeo) استفاده گردید. اگرچه استفاده از این شاخص‌ها به علت تأثیر عواملی چون تغییرپذیری زمینه و یا تأثیر خواص فیزیکوشیمیایی رسوب بر آلودگی فلزات، کمی تردید آمیز بوده و با عدم قطعیت‌های زیادی همراه است اما می‌تواند به‌عنوان معیاری کلی در ارزیابی شدت آلودگی در

رسوبات مورد استفاده قرار گیرند. در محاسبه ضریب غنی‌شدگی از غلظت میانگین عناصر در پوسته فوقانی (Upper Continental Crust) (Bowen, 1979) استفاده شده و عنصر زیرکن (Zr) به عنوان عنصر مرجع در نظر گرفته شد (Hernandez et al., 2003). غنی‌شدگی‌های کمتر از ۱۰ بر منشاء طبیعی فلزات دلالت می‌کند (Rey et al., 2009). ضریب غنی‌شدگی با توجه به رابطه (۳-۳) محاسبه و نمودار آن رسم گردید (شکل ۵-۱۵).

ضریب غنی‌شدگی برای عنصر آرسنیک از ۷/۶ تا ۲۴ تغییر می‌کند و از این نظر در رده‌های غنی‌شدگی قابل توجه و بسیار بالا قرار می‌گیرد. بالاتر بودن ضریب غنی‌شدگی در ۴ نمونه (۱، ۲، ۳ و ۸) می‌تواند دلیلی بر منشاء عمدتاً غیر طبیعی آرسنیک در این نقاط باشد. ضریب غنی‌شدگی عنصر کادمیم در تمامی ایستگاه‌ها در رده‌های غنی‌شدگی اندک، متوسط و نسبتاً شدید و شدید و عنصر سرب در رده‌های غنی‌شدگی اندک، متوسط و نسبتاً شدید قرار می‌گیرد. فلز کروم نیز در رده‌های غنی‌شدگی اندک تا نسبتاً شدید قرار گرفته است. مس، نیکل و روی در تمامی ایستگاه‌ها کمتر از ۳ بوده و بر منشاء طبیعی این عناصر دلالت دارد.

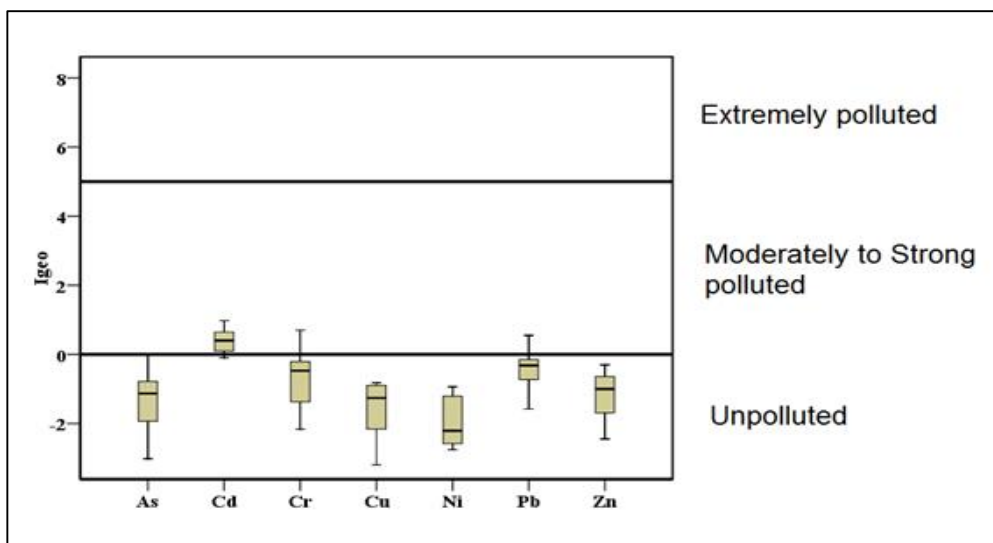


شکل (۵-۱۵-الف) ضریب غنی‌شدگی (EF) فلزات (کروم، کادمیم، آرسنیک و مس) در رسوبات رودخانه سیاهرود



شکل (۵-۱۵-ب) ضریب غنی‌شدگی (EF) فلزات (نیکل، سرب و روی) در رسوبات رودخانه سیاهرود

در این مطالعه از ضریب زمین‌انباشت (Geoaccumulation Index) نیز برای ارزیابی شدت آلودگی در رسوبات استفاده شد. برای محاسبه این شاخص معمولاً از غلظت میانگین عناصر در شیل استفاده می‌شود. با توجه به رابطه ۲-۳ و نمودار جعبه‌ای ضریب زمین‌انباشت (شکل ۵-۱۶)، عنصر کادمیم، سرب و کروم در بخش آلودگی متوسط و دیگر فلزات در رده غیرآلوده قرار گرفته‌اند.



شکل (۵-۱۶) نمودار جعبه‌ای شدت غنی‌شدگی فلزات سنگین در رسوبات

برای ارزیابی کیفی شدت آلودگی در نمونه‌های رسوب رودخانه سیاهرود، علاوه بر مقایسه غلظت فلزات با میانگین غلظت رسوبات جهانی (Bowen 1979)، با دو استاندارد کیفیت رسوب consensus-based (SQGs) به نام‌های "غلظت اثر آستانه" (Threshold Effect Concentration, TEC) و "غلظت اثر احتمالی" (Probable Effect Concentration, PEC) (McDonald et al 2000) مقایسه گردید. در حقیقت نشان دهنده غلظتی است که کمتر از آن، احتمال مشاهده اثرات مضر بر اکوسیستم‌ها وجود ندارد در حالی که PEC غلظتی را نشان می‌دهد که بالاتر از آن، احتمال مشاهده اثرات مضر بر اثر حضور فلز وجود دارد.

نتایج به دست آمده از مقایسه غلظت فلزات سنگین در رسوبات با دو استاندارد TEC و PEC نشان می‌دهد که سرب در دو ایستگاه ۱ و ۴، غلظتی بیش از TEC دارد، همچنین غلظت فلز روی و کادمیم در همه ایستگاه‌ها کمتر از TEC است. فلز آرسنیک در ۶ ایستگاه غلظتی بیش از TEC نشان داده است ولی از PEC کمتر است. کروم در ۹ ایستگاه غلظتی بیش از TEC نشان می‌دهد، همچنین در ایستگاه‌های ۷، ۱۲، ۱۱، ۱۰ غلظت این فلز از PEC بیشتر است. نیکل نیز در ۸ ایستگاه بیش از مقدار TEC است و در ایستگاه ۱۱ و ۱۲ غلظتی بیش از PEC نشان می‌دهد. مس نیز در ۶ ایستگاه، بالاتر از TEC بوده است. با این حال با توجه به میانگین غلظت فلزات در رسوبات رودخانه سیاهرود و مقایسه آن با دو استاندارد یاد شده (جدول ۵-۶) می‌توان نتیجه‌گیری کرد که غلظت کل فلزات در رسوبات هنوز به حدی نرسیده است که بتواند بر کیفیت اکولوژیکی محیط رودخانه تأثیرگذار باشد.

بدیهی است که برای ارزیابی دقیق‌تر اثر غلظت فلزات بر موجودات زنده، می‌باید غلظت دسترس‌پذیر (Bioavailable Content) آنها را در رسوبات اندازه‌گیری کرد (Kabata-Pendias and Pendias, 2001).

جدول (۵-۶) مقایسه میانگین غلظت فلزات در رسوبات رودخانه سیاهرود با دو استاندارد TEC و PEC (غلظت‌ها بر حسب ppm)

عنصر	میانگین غلظت در رسوبات رودخانه سیاهرود	غلظت اثر احتمالی (PEC) ^a	غلظت آستانه (TEC) ^a	درصد احتمالی سمناکی
Pb	۲۵	۱۲۸	۳۵/۸	۷۵-۸۱
Zn	۶۳/۶	۴۵۹	۱۲۱	۷۵-۸۱
As	۹/۶۶	۳۳	۹/۷۹	۷۵-۸۱
Cd	۰/۳۸	۴/۹۸	۰/۹۹	۷۵-۸۱
Cr	۸۶/۶	۱۱۱	۴۳/۳	۱۵-۲۹
Ni	۲۹/۶	۴۸/۶	۲۲/۷	۱۵-۲۹
Cu	۲۵	۱۴۹	۳۱/۶	>۱۴

^aMcDonald et al, 2000

۵-۶- نتایج حاصل از آنالیز استخراج ترتیبی و تعیین زیست دسترس پذیری فلزات

فلزات به علت سمیت بالا، فراوانی و سهولت تجمع در گیاهان و موجودات زنده، از مهمترین آلاینده‌های خطرناک در محیط زیست محسوب می‌شوند (Chakraborty et al., 2012). در رسوبات و خاک‌ها فلزات به صورت فازهای ژئوشیمیایی مختلفی حضور دارند که به طور مستقیم بر انحلال پذیری و زیست دسترس پذیری آنها در محیط اثر می‌گذارند. مجموع این فازها در حقیقت غلظت کل فلز را در رسوب (یا خاک) تشکیل می‌دهند. مسلماً اندازه‌گیری صرف غلظت کل فلزات در رسوب نمی‌تواند اطلاعات دقیقی در مورد زیست دسترس پذیری و تحرک پذیری در آن فراهم آورد. در یک ارزیابی دقیق زیست محیطی می‌باید علاوه بر تعیین غلظت کل، درصد یا بخشی از این غلظت کل که پتانسیل انحلال پذیری و تحرک پذیری بیشتری دارند را نیز تعیین کرد (Ure and Davidson, 2001) با آگاهی از گونه‌های مختلف فلزات در رسوب می‌توان احتمال انتقال یا تحرک آنها در محیط‌های آبیگین و یا جذب آنها توسط موجودات زنده را

پیش‌بینی کرد (Singh et al., 1999). برای تعیین گونه یا فازهای ژئوشیمیایی مختلف فلزات در رسوبات (یا خاک‌ها)، محققین از روش‌های استخراج ترتیبی چند مرحله‌ای استفاده می‌کنند که در آنها فازهای ژئوشیمیایی مختلف به صورت عملیاتی (Operationally) و با استفاده از حلال‌های مختلف شیمیایی استخراج (جدا) می‌شوند. این روش‌ها به طور کلی بر این اصل هستند که زیست دسترس‌پذیری (یا انحلال‌پذیری) فلزات سنگین، از مرحله اول استخراج ترتیبی به مرحله نهایی کاهش می‌یابد (Ma and Rao, 1997). گونه‌های فلزی که در دو فاز اول هستند از فلزاتی که در بخش آخر هستند دسترس‌پذیری بیشتری دارند و راحت‌تر از رسوبات شسته شده و وارد ستون آب می‌شوند. از آنجا که فلزاتی که دارای منشاء انسان‌زاد هستند عمدتاً با فازهای غیر-باقیمانده (Non-Residual) و فلزات با منشاء طبیعی (زمین‌زاد) با فاز آخر (باقی مانده) همراه هستند بنابراین از نتایج استخراج ترتیبی نیز می‌توان برای متمایز ساختن دقیق‌تر منشاء آلاینده‌های فلزی در رسوبات (و خاک‌ها) استفاده کرد (Bird et al. 2005).

در این مطالعه با استفاده از روش BCR (Community Bureau of Reference) گونه‌سازی (Speciation) یا جزء به جزء شدگی (Fractionation) برخی فلزات (سرب، روی، نیکل، کادمیم) در ۳ نمونه رسوب (۱۰، ۱۲، و ۱۴) مورد ارزیابی قرار گرفت. در این روش چهار مرحله‌ای، ۴ فاز اصلی استخراج می‌شود که شامل: فاز تبادل پذیر- فاز محلول در آب و اسید (F1)، فاز کاهش پذیر یا متصل به اکسیدهای آهن و منگنز (F2)، فاز قابل اکسایش یا متصل به مواد آلی و سولفیدها (F3) و فاز باقیمانده (F4).

۵-۶-۱- بررسی صحت و دقت نتایج آنالیز استخراج ترتیبی

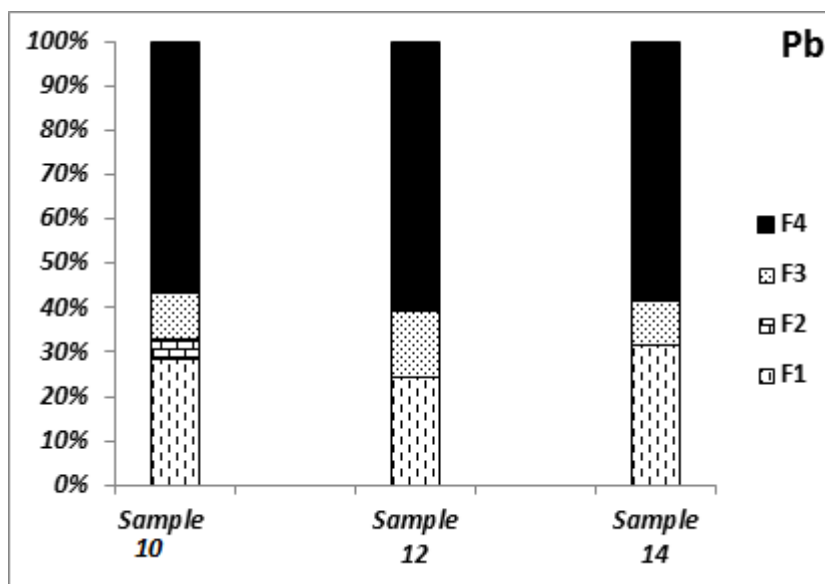
به منظور بررسی دقت و صحت نتایج تجزیه استخراج ترتیبی، مجموع غلظت فلزات استخراج شده توسط واکنش‌گرهای (حلال‌های) شیمیایی مختلف در مراحل مختلف BCR، با نتایج به دست آمده از تجزیه

غلظت کل فلزات مقایسه و درصد بازیافت (Recovery Percent) فلزات مورد مطالعه در طی مراحل استخراج ترتیبی محاسبه شد. نتایج نشان داد که میانگین درصد بازیافت برای عناصر مورد مطالعه به شرح زیر است: روی (۹۶/۳٪)، نیکل (۱۰۳/۷٪)، سرب (۹۶٪) و کادمیم (۹۴/۸٪). این مقادیر مبین آن است که مجموع فازهای اول تا چهارم سازگاری خوبی با نتایج هضم کلی داشته و بازیافت‌ها رضایت‌بخش است؛ بنابراین روش استفاده شده قابل اطمینان و تکرارپذیر می‌باشد. در زیر به نتایج به‌دست آمده از استخراج ترتیبی در مورد هر فلز اشاره می‌شود:

۵-۶-۲- گونه‌سازی فلزات

۵-۶-۲-۱- سرب

درصد همراهی سرب در فازهای تبادل پذیر (F1)، کاهش (F2)، اکسایش پذیر (F3) و باقیمانده (F4) استخراج شده در نمونه‌های (۱۲، ۱۰، ۱۴) در شکل ۵-۱۷ آورده شده است:



شکل (۵-۱۷) توزیع سرب بین فازهای مختلف ژئوشیمیائی (بر حسب درصد از غلظت کل) در رسوبات مورد مطالعه

با توجه به این شکل، میانگین درصد همراهی سرب در ۴ فاز استخراج شده به ترتیب زیر است:

$$F_4 (/.58) > F_1 (/.31) > F_3 (/.9/5) > F_2 (/.1/1)$$

نمونه‌ها بیشترین غلظت سرب را در فاز باقیمانده و سپس فاز تبادل پذیر نشان دادند. فاز باقی مانده در حقیقت بخشی از فلز را در بر می‌گیرد که در ساختمان بلوری کانیایی حضور دارد و به سختی از رسوبات جدا می‌شوند بنابراین فلزاتی که با این فاز همراه هستند، خطری برای محیط زیست نخواهد داشت (Kersten and Forstener, 1995). با این حال سرب در بخش تبادل پذیر رسوبات مورد مطالعه نیز درصد نسبتاً بالایی را شامل می‌شود و این نشان می‌دهد که از یک سو این فلز می‌تواند در رسوبات زیست دسترس پذیر باشد و از سوی دیگر به‌عنوان یک فلز آلاینده در رسوبات عمل می‌کند. به طور کلی در رسوبات فاقد آلودگی، فلز سنگین سرب اغلب در فازهای اکسیدی و همراه با مواد آلی دیده می‌شود (Chakraborty et al., 2012)، ولیکن با وجود مقادیر بالای مواد آلی در نمونه‌های رسوب رودخانه سیاهرود، حضور درصد بالای سرب در فاز تبادل پذیر، نشان دهنده آلودگی انسان‌زاد رسوبات به این فلز می‌باشد.

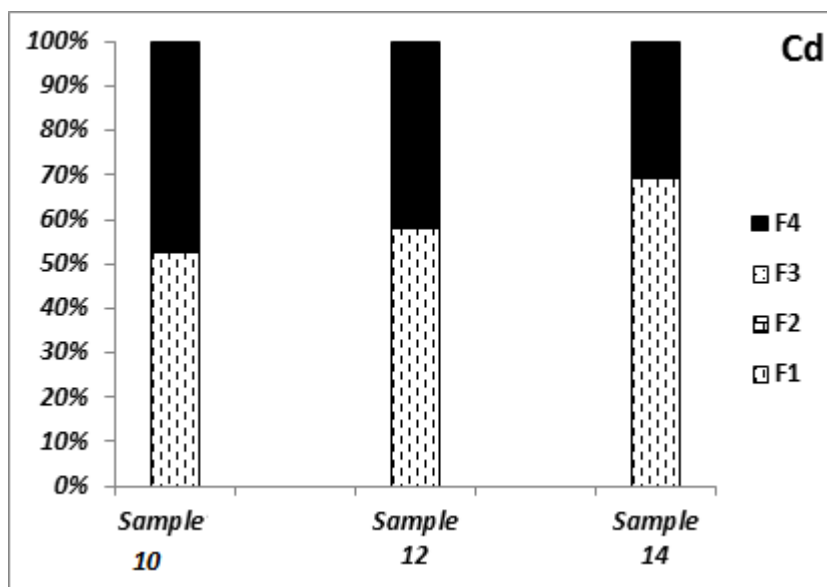
۵-۶-۲-۲- کادمیم

درصد همراهی کادمیم در فازهای تبادل پذیر (F1)، کاهشی (F2)، قابل اکسایش (F3) و باقیمانده (F4) استخراج شده در شکل (۵-۱۸) آورده شده است:

میانگین درصد همراهی کادمیم در ۴ فاز استخراج شده به ترتیب زیر به دست آمد:

$$F_1 (/.56) > F_4 (/.43) > F_2 = F_3$$

همانطور که مشاهده می‌شود بیش از ۵۰ درصد از غلظت کل کادمیم در فاز تبادل پذیر و مابقی در فاز باقی مانده حضور دارد و در فازهای ۲ و ۳ مقداری آن بسیار اندک است (پایین‌تر از ۰/۰۵ ppb که حد آشکارسازی دستگاه است).



شکل (۵-۱۸) توزیع کادمیم بین فازهای مختلف ژئوشیمیایی (بر حسب درصد از غلظت کل) در رسوبات مورد مطالعه

مقادیر بالای کادمیم موجود در بخش تبدالی رسوبات، پتانسیل بالای زیست دسترس پذیری این فلز را نشان می‌دهد. همچنین درصد بسیار پایین کادمیم با فازهای دوم عدم همبستگی آن را با ماده آلی رسوبات توجیه می‌کند. به طور کلی کادمیم از جمله فلزاتی است که زیست دسترس پذیری بالایی در خاک‌ها و رسوبات داشته و عمدتاً در داخل رسوبات به همراه فازهای غیر باقیمانده (non-residual) یافت می‌شود. همراهی Cd با فاز تبادل پذیر در بسیاری از مطالعات دیگر نیز اشاره شده است. به عنوان مثال موریلو و همکاران (Morillo et al., 2002) با انجام آنالیز استخراج ترتیبی به روش BCR بر روی رسوبات رودخانه Tinto در اسپانیا پی بردند که بیش از ۶۸ درصد کادمیم در فاز اول (تبادل پذیر) حضور دارد و بر این اساس نتیجه گرفتند که کادمیم احتمالاً در اثر فعالیت‌های معدنکاری در بالادست رودخانه وارد

رسوبات شده است. نتایج مشابهی نیز توسط واسیل و ولادسکو (Vasil and Vladescu 2009) با مطالعه بر روی رودخانه Certej در کشور رومانی بدست آمده است. در رسوبات رودخانه سیاهرود با توجه به شواهدی چون غلظت بالای کادمیم ($I_{geo} > 5$)، عدم همبستگی آن با خواص فیزیکوشیمیایی رسوبات و همچنین با توجه به روند تغییرات متفاوت کادمیم در طول رودخانه و قرارگیری آن در فاز تبادل پذیر می توان چنین استنباط کرد که این فلز عمدتاً دارای منشاء انسان زاد یا غیر طبیعی است.

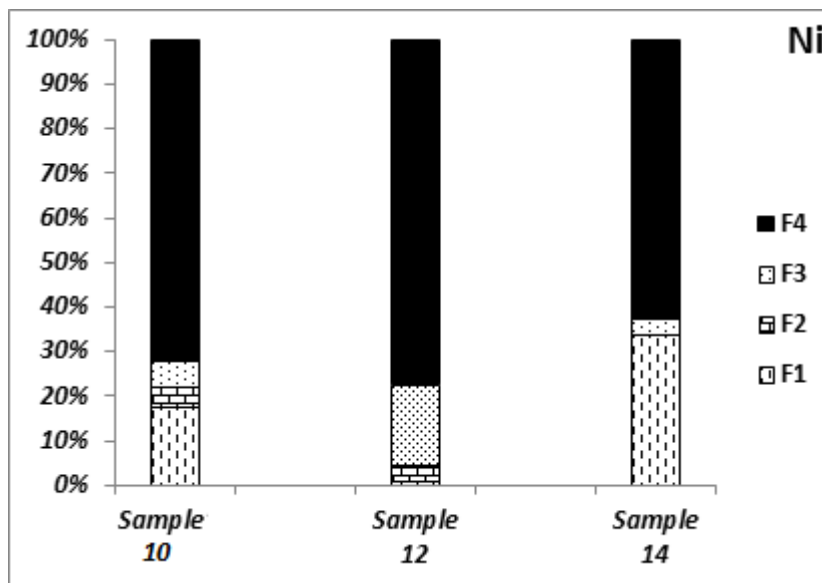
۵-۶-۲-۳- نیکل

میانگین درصد همراهی نیکل در ۴ فاز استخراج شده به ترتیب زیر می باشد:

$$F_4 (/.77) > F_1 (/.11) > F_3 (/.8/5) > F_2 (/.3/4)$$

طبق نتایج به دست آمده، بیشترین درصد فلز نیکل (بیش از ۷۵٪) در فاز باقیمانده مشاهده شده است (شکل ۵-۱۹)، بنابراین فلز نیکل در نمونه های رسوب دسترس پذیری بسیار پایینی داشته و غلظت آن به ترکیب کانی شناسی رسوبات بستر رودخانه بستگی دارد. نیکل از لحاظ ژئوشیمیایی دارای ماهیت سیدروفیل است اما آفینیت به بالایی نسبت به فازهای سیلیکاته (لیتوفیلی) و سولفیدی (کالکوفیلی) نیز نشان می دهد و به این علت در سنگها و مواد حاصل از سنگها (خاکها یا رسوبات) تمایل زیادی دارد که در داخل شبکه بلوری کانیها و یا همراه با اکسیدهای آهن و منگنز حضور داشته باشد (Kabata-Pendias and Pendias, 2001). همیافتی فلز نیکل با فاز باقی مانده، در بسیاری از مطالعات مشابه دیگر نیز گزارش گردیده است (Morillo et al., 2002, Duli-Yucef et al., 2004).

در رسوبات رودخانه سیاهرود، همبستگی بالای نیکل با درصد محتوای رس و رخداد آن در فاز باقی مانده نشان می دهد که این فلز در رسوبات رودخانه سیاهرود دارای منشاء مطلقاً زمین زاد یا طبیعی است.

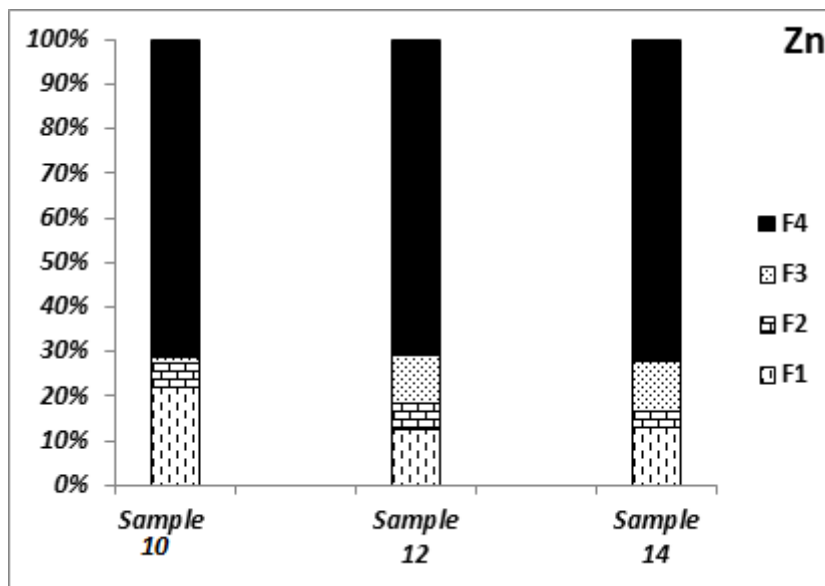


شکل (۵-۱۹) توزیع نیکل بین فازهای مختلف ژئوشیمیایی (بر حسب درصد از غلظت کل) در رسوبات مورد مطالعه

۵-۶-۲-۴- روی

با توجه به شکل توزیع درصد‌های فلز روی در فازهای مختلف (شکل ۵-۲۰) مشاهده می‌شود که بخش اعظم این فلز در رسوبات، با فاز باقیمانده همراه است و تنها ۳۰ درصد آن در سایر فازهای استخراج شده حضور دارد. این امر نیز نشان‌دهنده آن است که فلز روی نیز در رسوبات رودخانه سیاهرود زیست دسترس‌پذیری کمی داشته و عمدتاً در ساختار کانیهای تشکیل دهنده رسوب قرار دارد. این مسئله به همراه همبستگی بالای روی با درصد محتوای رس نمونه‌ها به منشاء طبیعی این فلز در رسوبات رودخانه دلالت می‌کند. اگر چه فلز روی در آب رودخانه سیاهرود غلظت نسبتاً بالایی را نشان می‌دهد اما به نظر می‌رسد که با توجه به شرایط فیزیکوشیمیایی آب رودخانه (مانند داشتن pH قلیایی) هنوز این فلز در آب به صورت انحلال‌پذیر وجود دارد و بدین علت غلظت آن در رسوبات پایین (پایین تر از میانگین رسوبات ناآلوده) و در نمونه های آب بالا است.

با این حال مجموع درصد‌های فلز روی در دو فاز F2 و F3 نشان می‌دهد که با تغییر pH و شرایط رداکس،



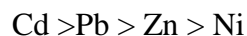
شکل (۵-۲۰) توزیع روی بین فازهای مختلف ژئوشیمیائی (بر حسب درصد از غلظت کل) در رسوبات مورد مطالعه

$$F_4 (71\%) > F_1 (17\%) > F_3 (8\%) > F_2 (4\%)$$

این فلز می‌تواند از سطح رسوبات آزاد شده و وارد فاز محلول شود (Gonzalez et al., 1999). در مطالعات زیادی بر همراهی روی با جزء باقی مانده رسوبات و منشاء طبیعی یا زمین‌زاد این فلز تأکید شده است. لی و همکاران (Li et al., 2001) با مطالعه گونه‌سازی عناصر در رسوبات رودخانه مروارید (Pearl River) در جنوب چین پی بردند که روی به همراه مس عمدتاً در فاز باقیمانده حضور دارند که دلیل آن منشاء طبیعی این فلزات به علت هوازدگی سنگهای حوضه است. همانطور که قبلاً گفته شد در رسوبات مورد مطالعه غلظت فلز روی پایین بوده و همبستگی بالایی با محتوای رس (Al_2O_3) نمونه‌ها نشان می‌دهد، این شواهد در کنار دلایلی دیگری چون همبستگی بالای آن با فلزاتی چون کروم و قرارگیری آن در یک مؤلفه همراه با نیکل و کروم و همچنین درصد بالای همراهی آن با فاز باقیمانده در آنالیز استخراج ترتیبی همگی نشان می‌دهند که منشاء فلز روی در رسوبات رودخانه سیاهرود عمدتاً طبیعی است.

در پایان برای تعیین شدت آلودگی (با استفاده از داده‌های گونه‌سازی عناصر) و همچنین ارزیابی ریسک

احتمالی حاصل از حضور گونه‌های زیست‌دسترس‌پذیر در نمونه‌های رسوب از یک شاخص به نام کد ارزیابی ریسک (Risk Assessment Code, RAC) استفاده می‌شود (Singh et al. 2005). این کد، با به‌کارگیری مقیاسی برای مجموع درصد فلزات در فاز اول (فاز محلول در اسید-آب)، دسترس‌پذیری فلزات در محلول را ارزیابی می‌کند. بر مبنای این مقیاس، اگر درصد فلز در این فاز کمتر از ۱ باشد، فاقد ریسک، مقادیر بین ۱-۱۰ درصد ریسک پایین، مقادیر بین ۳۰-۱۱ ریسک متوسط، مقادیر بین ۵۰-۳۱ ریسک بالا، و مقادیر بالاتر از ۷۵ درصد نمایانگر ریسک بسیار بالا هستند. بر این اساس، میانگین مجموع درصد فلزات در فاز اول برای عناصر مورد مطالعه در رسوبات به صورت زیر تغییر می‌کند:



بنابراین بر مبنای نسبت‌های به‌دست آمده، ریسک احتمالی عناصر مورد مطالعه (از نظر رها شدن از سطح رسوب و وارد شدن به زنجیره غذایی) به صورت زیر طبقه بندی می‌شود:

فلز کادمیم دارای ریسک بالا، سرب دارای ریسک متوسط، روی و نیکل دارای ریسک پایین.

فصل ششم

نتیجه‌گیری و پیشنهادها

۶-۱- مقدمه

رودخانه‌ها به‌عنوان اصلی‌ترین منابع آب سطحی و به دلیل تأمین آب مورد استفاده در کشاورزی، صنعت و شرب از اهمیت زیادی برخوردارند. افزایش فعالیت‌های انسانی (کشاورزی، صنعت و گسترش مراکز شهری) در چند دهه اخیر باعث ورود آلاینده‌ها به سیستم‌های آبگین شده که بیش از توان خودپالایی رودخانه‌ها است بنابراین بررسی کیفیت و آلودگی این منابع به دلیل اهمیت آنها برای جوامع انسانی مورد توجه بیش از پیش قرار گرفته است. در این پژوهش به ارزیابی کیفی آب رودخانه و بررسی غلظت عناصر سنگین (As, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb و Zn) آب و رسوبات سطحی رودخانه سیاهرود پرداخته شده است.

پس از بررسی اطلاعات موجود در رابطه با رودخانه سیاهرود، بازدید مقدماتی و تعیین راه‌های دسترسی، عملیات نمونه‌برداری از آب و رسوبات رودخانه، در ۱۵ ایستگاه صورت پذیرفت. آزمایش‌های مختلفی جهت تعیین پارامترهای فیزیکوشیمیایی، چون pH، مقدار مواد آلی، دانه‌سنجی، تعیین غلظت عناصر سنگین در آب و اندازه‌گیری غلظت کل و جزء به جزء فلزات سنگین در رسوب، صورت پذیرفت. اندیس‌های ژئوشیمیایی مختلفی چون ضریب غنی‌شدگی (EF)، شاخص زمین‌انباشت (Igeo)، و همچنین تکنیک‌های آماری چون آنالیز خوشه‌ای (CA) و تحلیل مؤلفه اصلی (PCA) مورد استفاده قرار گرفت تا از این طریق آلودگی و منشاء احتمالی آلاینده‌های فلزی در رسوبات تعیین شود. همچنین به‌منظور بررسی کیفی آب رودخانه سیاهرود، برخی پارامترهای فیزیکوشیمیایی و غلظت عناصر سنگین آب اندازه‌گیری شد و سپس با استفاده از نسبت‌های یونی، و نمودارهای مختلف (پایپر (۱۹۵۴)، ویلکوکس، گیبس (۱۹۷۰)) به ارزیابی کیفیت آن پرداخته شد. به‌منظور بررسی و تجزیه و تحلیل اطلاعات حاصل از آزمایش‌ها و اندازه‌گیری‌های صورت گرفته، از نرم‌افزارهای کاربردی چون: MS- Excel 2010, AqQa, Rock Work, Chemistry, PHREEQC, SPSS18 و ArcGIS 9.3 استفاده گردید. در این فصل ضمن

جمع‌بندی مطالب فصول گذشته، پس از ارائه مختصری از نتایج این تحقیق، پیشنهاداتی نیز جهت انجام مطالعات تکمیلی ارائه خواهد شد.

۶-۲- جمع‌بندی مطالعات مربوط به کیفیت و آلودگی آب

در محل سرچشمه رودخانه سیاهرود، سنگ‌هایی با ترکیب کربناتی رخنمون دارد که pH قلیایی نمونه‌های آب این رودخانه را می‌توان به وجود این سنگ‌ها مربوط دانست. TDS متوسط آب رودخانه (500 mg/L)، به انحلال سنگ‌های کربناته و اختلاط آب رودخانه با آب دریا (در نمونه‌های پایین‌دست رودخانه) نسبت داده شد. نمونه‌های آب رودخانه از نظر سختی، در رده سخت و کاملاً سخت قرار گرفته‌اند. مقدار COD در ارتباط با ورود فاضلاب شهری، صنایع و کشاورزی به آب بوده و به سمت دریا، روندی افزایشی در آن مشاهده می‌شود. به طور کلی در طول رودخانه، روندی افزایشی در غلظت همه آنیون‌ها و کاتیون‌های اصلی در آب مشاهده می‌شود.

بر اساس نمودار پایپر، تیپ آب رودخانه سیاهرود بیکربناته و رخساره آن کلسیک بوده و تنها در ایستگاه انتهایی که محل ورود آب رودخانه به دریا است، تیپ آب کلروره و رخساره آن سدیک است. نمونه‌های آب رودخانه نسبت به کلسیت و تا حدی آراگونیت، حالت نزدیک به اشباع دارند درحالی‌که نسبت به سایر کانی‌ها، کاملاً تحت اشباع هستند و این نشان می‌دهد ترکیب شیمیایی آب رودخانه عمدتاً توسط کانی‌های کربناته کلسیتی کنترل می‌شود. بر اساس نتایج حاصل از نمودار Durov و نمودار گیبس (Gibbs, 1970) نیز فرایندهای کنترل کننده ترکیب شیمیایی آب، هوازدگی (انحلال و برهمکنش آب-سنگ) و مخلوط شدگی با آب دریا تعیین شد.

با توجه به ارتباط آنیون‌ها و کاتیون‌های اصلی و نسبت‌های یونی، منشاء یون سدیم و کلر در آب رودخانه سیاهرود، انحلال و تبادل یونی (نمونه‌های ابتدایی) و نفوذ آب دریا (در نمونه‌های انتهایی) تعیین شد.

به طور کلی نتایج حاصل از نسبت‌های یونی و نمودارهای پراکنش نشان داد که تبادل یونی، نفوذ شورابه دریا، انحلال سنگهای کربناته و ورود آلاینده‌های انسان‌زاد، احتمالاً فرایندهای اصلی کنترل کننده ترکیب آنیونی و کاتیونی آب رودخانه سیاهرود هستند.

با توجه به نمودار ویلکاکس، استفاده از آب این رودخانه برای مصارف کشاورزی مانعی ندارد. از نظر میزان RSC نیز آب این رودخانه برای آبیاری زمین‌های کشاورزی مجاور، مناسب است.

با توجه به موقعیت نمونه‌ها بر روی نمودار شولر و همچنین به دلیل مقادیر بالای کلر (Cl)، سدیم (Na) و سولفات (SO_4^{2-})، آب رودخانه جهت مصارف شرب نامطبوع است و توصیه نمی‌شود.

متأسفانه به دلیل بالا بودن حد آشکارسازی دستگاه مورد استفاده (که برای بیشتر عناصر ۰/۵ میلی‌گرم بر لیتر گزارش گردیده است)، غلظت اکثر عناصر نمونه‌های آب پایین‌تر از حد آشکارسازی بوده و روند تغییرات آنها در طول رودخانه مشخص نیست. رودخانه سیاهرود از نظر فلزات سنگین آلودگی بالایی نشان نمی‌دهد اما در برخی ایستگاه‌ها سرب و آرسنیک بیش از محدوده WHO گزارش شدند. منشاء اصلی ورود آرسنیک به داخل رودخانه سیاهرود، احتمالاً عوامل زمین‌زاد و فعالیت‌های کشاورزی در زمین‌های اطراف رودخانه است. سرب نیز به علت ورود رواناب و فاضلاب شهری در محدوده قائمشهر و جویبار، افزایش غلظت نشان می‌دهد. روی نیز احتمالاً به صورت رواناب‌های شهری وارد سیستم رودخانه شده و به علت قلیایی بودن محیط آب به صورت انحلال‌پذیر در آن باقی مانده است.

۶-۳- جمع‌بندی مطالعات مربوط به ارزیابی آلودگی رسوب

نتایج آزمایشات دانه‌سنجی نشان داد در ایستگاه‌های ابتدایی رسوبات دانه درشت‌تر هستند و به سمت انتهای رودخانه، کاملاً ریز دانه می‌شوند. بر اساس طبقه‌بندی فولک، رسوبات در رده‌های گراول ماسه‌ای، ماسه گراولی، ماسه گلی با کمی گراول و گل ماسه‌ای قرار می‌گیرند. میزان pH تمامی نمونه‌های رسوب در

رده کمی قلیایی قرار دارد. مواد آلی رسوبات با میانگین ۳/۴۳، دامنه‌ای بین ۰/۰۱٪ (در ایستگاه شماره ۱۵) تا ۱۰/۶٪ (در نمونه ۱۲) را نشان می‌دهد. به طور کلی با فاصله گرفتن از سرچشمه روندی افزایشی در میزان مواد آلی مشاهده می‌شود. همبستگی مثبت و بالای این پارامتر با عناصری چون آرسنیک، مس، نیکل و روی، نشان داد با افزایش مواد آلی، جذب این فلزات در رسوبات رودخانه (به‌ویژه نمونه‌های انتهایی) افزایش یافته است. مطالعه غلظت نمونه‌ها نیز نشان داد که فلزاتی چون سرب، روی، کادمیم، مس، کروم و آرسنیک در برخی ایستگاه‌ها، و عنصر کادمیم در همه نقاط نمونه‌برداری، بیش از غلظت میانگین رسوبات جهانی هستند.

۶-۳-۱- آرسنیک

میانگین غلظت عنصر آرسنیک در رودخانه سیاهرود ۹/۶۶ mg/kg برآورد گردید که مقداری نزدیک به غلظت آستانه (TEC) است. ضریب غنی‌شدگی (EF) برای عنصر آرسنیک از ۷/۶ تا ۲۴ تغییر می‌کند و از این نظر در رده‌های غنی‌شدگی قابل توجه و بسیار بالا قرار می‌گیرد. از نظر ضریب زمین‌انباشت (Igeo) نیز در رده غیر آلوده و نزدیک به بخش آلودگی متوسط است. بررسی ارتباط همبستگی و نتایج آنالیز خوشه‌ای نشان داد، رابطه ضعیف این عنصر با نیکل و عدم ارتباط آن با سایر فلزات احتمالاً به علت منشاء دوگانه این عنصر در رسوبات است. آرسنیک تنها با درصد ماده آلی رسوبات رابطه آماری نشان می‌دهد ($p < 0.0$, $r = 0.674$) که این ارتباط و همچنین رابطه مثبت آرسنیک با Al_2O_3 ، می‌تواند دلیلی بر منشاء عمدتاً زمین‌زاد این عنصر، در رسوبات رودخانه سیاهرود باشد (اگرچه می‌توان بخشی از غلظت این عنصر در رسوبات را به فعالیت‌های کشاورزی و ورود رواناب‌های حاوی آفت‌کش‌ها به داخل رودخانه نیز نسبت داد). همچنین نتایج تحلیل مؤلفه اصلی (قرارگیری عنصر آرسنیک در دو مؤلفه اصلی اول و دوم) نیز مؤید نتایج به‌دست آمده است.

۶-۳-۲- مس

فلز مس در رسوبات، روندی نوسانی نشان داده و در برخی نقاط نمونه برداری بیش از غلظت میانگین جهانی و در ۶ ایستگاه، بالاتر از TEC بدست آمد. غلظت مس در رسوبات از نظر ضریب غنی‌شدگی، در رده غنی‌شدگی‌های اندک و از نظر ضریب زمین‌انباشت، غیر آلوده است. فلز مس با Al_2O_3 ، ارتباط مثبت نشان می‌دهد، همچنین نتایج حاصل از ارتباط همبستگی، آنالیز خوشه‌ای و تحلیل مؤلفه اصلی، قرارگیری مس در بین عناصر زمین‌زاد را نشان می‌دهد. همبستگی مثبت مس با عواملی چون درصد ماده آلی و میزان رس نیز، بر منشاء زمین‌زاد این عنصر دلالت دارد.

۶-۳-۳- کروم

غلظت کروم در رسوبات رودخانه در برخی نقاط بیش از ۳ برابر غلظت میانگین جهانی (72 mg/kg) است. از نظر ضریب زمین‌انباشت، فلز کروم در رده غیر آلوده و آلودگی متوسط قرار گرفته است و غنی‌شدگی‌های (EF) اندک تا نسبتاً شدید نشان می‌دهد. ارتباط مثبت فلز کروم با Al_2O_3 و نتایج حاصل از ارتباط همبستگی، آنالیز خوشه‌ای، تحلیل مؤلفه اصلی، نشان دهنده منشاء عمدتاً زمین‌زاد این فلز است. با وجود منشاء زمین‌زاد این عنصر، میانگین غلظت کروم، دو برابر غلظت آستانه بوده (TEC) و در برخی ایستگاه‌ها، از غلظت اثر احتمالی (PEC) نیز بیشتر است. بنابراین می‌توان وجود منابع انسان‌زاد (مانند رواناب‌های شهری) و کارخانه نساجی قائمشهر را برای آلودگی متوسط کروم در رسوبات رودخانه سیاهرود در نظر گرفت.

۶-۳-۴- کادمیم

غلظت فلز کادمیم در همه ایستگاه‌های نمونه برداری، بیش از میانگین غلظت رسوبات جهانی (W.M.S) بدست آمد. این عنصر غنی‌شدگی‌های اندک تا شدید و از نظر Igeo، آلودگی متوسط تا نسبتاً شدید نشان

می‌دهد. کادمیم با هیچ یک از عناصر و پارامترهای فیزیکوشیمیایی رسوب، همبستگی نشان نمی‌دهد، همچنین این عنصر در آنالیز خوشه‌ای، با حداقل مشابهت، در فاصله بیشتری از عناصر دیگر قرار گرفت. غلظت کادمیم با Al_2O_3 ، نیز ارتباط مثبتی نشان نمی‌دهد. با توجه به نتایج تحلیل مؤلفه اصلی می‌توان برای فلز کادمیم، منشایی انسان‌زاد در نظر گرفت. با وجود غلظت‌های بالا و انسان‌زاد کادمیم، از نظر خطرات بوم سامانه این عنصر کمتر از PEC و TEC است. نتایج استخراج ترتیبی نشان داد که ۵۶٪ فلز کادمیم در فاز تبادل پذیر قرار داشته و دسترس پذیری بالایی دارد.

۶-۳-۵- نیکل

غلظت فلز نیکل در رسوبات در بیشتر نقاط نمونه‌برداری، کمتر از غلظت میانگین رسوبات جهانی (W.M.S) است. میانگین غلظت این عنصر از TEC بیشتر است و در برخی نقاط از PEC نیز بالاتر رفته است. Igeo برای نیکل، در بخش غیر آلوده قرار گرفته و غنی‌شدگی اندکی نشان داده است. نیکل همبستگی مثبت و بالایی با عناصر زمین‌زاد، مواد آلی و درصد رس نشان می‌دهد. ارتباط مثبت نیکل با Al_2O_3 ، نتایج آنالیز خوشه‌ای و تحلیل مؤلفه اصلی ارتباط این فلز با عناصر زمین‌زاد را مورد تایید قرار می‌دهد. نتایج استخراج ترتیبی نیز نشان داد که حدود ۸۰٪ نیکل، در فاز باقیمانده حضور دارد. بنابراین این عنصر زیست‌دسترس‌پذیر نبوده و در بخش بلورین کانیها وجود دارد که دلیل دیگری بر منشاء زمین‌زاد این فلز در رسوبات است.

۶-۳-۶- روی

غلظت‌های این فلز در بیشتر نقاط نمونه‌برداری، از میانگین غلظت آن در رسوبات جهانی کمتر است و از نظر ضریب زمین‌انباشت در رده غیر آلوده و غنی‌شدگی اندک قرار می‌گیرد. فلز روی با Al_2O_3 ، ارتباط

مثبت نیز نشان می‌دهد. نتایج حاصل از ارتباط همبستگی، آنالیز خوشه‌ای و تحلیل مؤلفه اصلی، منشاء عمدتاً زمین‌زاد این فلز را اثبات می‌کند. همچنین همبستگی مثبت و بالای روی با پارامترهایی چون درصد ماده آلی و میزان رس، بر منشاء زمین‌زاد این عنصر دلالت دارد. حضور ۷۰٪ فلز روی در فاز باقیمانده در استخراج ترتیبی نشان داد که روی دسترس پذیری نداشته و منشاء طبیعی دارد.

۶-۳-۷- سرب

غلظت فلز سرب در بیشتر نقاط نمونه‌برداری، از میانگین غلظت رسوبات جهانی بیشتر است. سرب در برخی نقاط، غلظتی بیش از TEC دارد. این عنصر غنی‌شدگی‌های اندک تا شدید و از نظر Igeo، آلودگی متوسط تا نسبتاً شدید نشان می‌دهد. عدم همبستگی سرب با عناصر و پارامترهای فیزیکوشیمیایی رسوب، همچنین حداقل مشابهت با دیگر فاکتورها در آنالیز خوشه‌ای، به منشاء متفاوت این عنصر اشاره دارد. غلظت سرب با Al_2O_3 ، ارتباط مثبتی نشان نمی‌دهد. همچنین سرب در مؤلفه دوم تحلیل مؤلفه اصلی (PCA) و جدا از فلزات زمین‌زاد، قرار گرفته است. بر اساس نتایج استخراج ترتیبی، درصد بالایی از سرب در فاز تبادل پذیر حضور دارد. با توجه به شواهد مذکور و نتایج تحلیل مؤلفه اصلی، تجمع سرب در رسوبات به فعالیت‌های انسان‌زاد (مثلاً ورود رواناب‌های شهری یا تخلیه فاضلاب‌های شهری) مربوط می‌باشد.

پیشنهادها

- نمونه برداری سیستماتیک و مفصل از آب و رسوب رودخانه طی فصول مختلف و تعیین شدت آلودگی شیمیایی و بیولوژیک در آنها.
- نمونه برداری عمقی از رسوبات رودخانه به منظور تمایز دقیق تر منشاء فلزات در آنها.
- شناسایی کلیه منابع آلاینده در طول رودخانه سیاهرود و بررسی کمی و کیفی فاضلابها و روانابهای شهری، کشاورزی و صنعتی وارد شونده به داخل رودخانه.
- بررسی بیشتر تأثیر نفوذ آب دریا بر کیفیت هیدروشیمیایی و آلودگی آب رودخانه سیاهرود.

منابع

- انصاری، م.، چرم، م.، (۱۳۸۵)، "بررسی تجمع عناصر سنگین آلاینده در رسوبات رودخانه کارون بزرگ"، سومین همایش ملی بحران‌های زیست محیطی ایران و راهکارهای بهبود آنها، ص ۶، اهواز.
- پوراصغر، م.، نوربخش، ج.، قنبری، ن.، یداللهی، ع.، (۱۳۸۷)، "بررسی وضعیت کیفی شش رودخانه مازندران با استفاده از شاخص NSFQI"، دومین همایش تخصصی مهندسی محیط زیست، ص ۸، تهران.
- جنیدی، م.، ج.، (۱۳۵۱)، "محیط زیست و آلودگی آن"، انتشارات دانشکده علوم دارویی و آزمایشگاهی، چاپ دوم، ص ۱۵۰.
- حاجی حسنی شرقی، ن.، یاراحمدی، ج.، (۱۳۸۸)، "بررسی غلظت فلزات سنگین در رودخانه آجی چای با استفاده از GIS"، اولین کنفرانس بین المللی مدیریت منابع آب، ص ۵، آذربایجان شرقی.
- حدادی، ر.، (۱۳۶۹)، "آلودگی آب‌های رودخانه‌ای و دریایی شمال ایران و راه‌های بررسی و حفاظت آن‌ها و تأثیر آب‌های وارده به دریای مازندران"، مجموعه مقالات کنفرانس ملی بهره‌برداری مناسب از ذخایر آبیان دریای مازندران - بابلسر، انتشارات شرکت سهامی شیلات ایران، ص ۶۴۹-۶۵۶.
- دانشمند، ف.، کریمی، ح.، (۱۳۸۲)، نقشه ۱:۱۰۰۰۰۰ قائمشهر، سازمان زمین‌شناسی و اکتشافات معدنی.
- دهقان، س.، سبزی‌زاده، س.، کیان ارثی، ف.، (۱۳۸۵)، "بررسی میزان فلزات سنگین (Cd, Cu, Co, Pb, Ni, Zn) در رسوبات بهمنشیر به روش ولتامتری"، هفتمین سمینار بین المللی مهندسی رودخانه، ص ۸، اهواز.
- رازقی، م.، کرباسی، ع.، مهرداد، ن.، بیگی حبیب آبادی، ا.، (۱۳۸۱)، "بررسی آلودگی خاک در حوضه آبریز سیاهرود"، مجله آب و فاضلاب، شماره ۴۳، ص ۷.
- روشن طبری، م.، (۱۳۷۹) گزارش نهایی پروژه هیدرولوژی و هیدروبیولوژی سیاهرود، مرکز تحقیقاتی شیلات استان مازندران، ۴۴ صفحه.

سجادی، ع.، علوی، ع.، (۱۳۸۷)، "آلودگی طبیعی منابع آب به فلزات سنگین"، دومین همایش تخصصی محیط زیست، تهران، ص ۶.

عباس نژاد، (۱۳۸۴) گزارش بهنگام سازی اطلس منابع آب رودخانه‌ای مازندران و شرق گیلان، جلد سوم، قسمت پنجم، بیلان منابع آب، بهار ۱۳۹۰، مهندسین مشاور ساز آب شرق.

کرباسی، ع.، (۱۳۷۹)، "غلظت استاندارد و منشاء Ni, Mn, Pb, Fe, V, Cd, Co, Cu, Zn در رسوبات خلیج فارس" علوم و تکنولوژی محیط زیست، شماره ۵، ص ۵۳ تا ۶۶.

کرباسی، ع.، صابری، م.، کاظمی، ز.، (۱۳۷۹)، "مدیریت محیط زیست رودخانه سیاهرود و بررسی اقتصادی تصفیه پساب‌های ورودی به این رودخانه"، محیط شناسی شماره ۲۶، ص ۶۱-۷۶.

کرباسی، ع.، نبی‌دهندی، غ.، باغوند، ا.، (۱۳۸۸)، "بررسی روش تفکیک شیمیایی عناصر سنگین در شناسایی آلودگی رودخانه سیاهرود"، گزارش شرکت سهامی مدیریت منابع آب ایران.

کرباسی، ع.، ولوی، ش.، (۱۳۸۵)، "تعیین آلودگی فلزات سنگین در رسوبات تالاب بامدژ با استفاده از شاخص ژئوشیمیایی مولر"، محیط شناسی، شماره ۵۴، ص ۱-۱۰.

محمدی، ع.، لک، ر.، (۱۳۸۸)، "بررسی منشأ آلودگی‌های زیست محیطی در فلات قاره دریای عمان براساس مطالعات رسوب شناسی"، سومین همایش و نمایشگاه تخصصی مهندسی محیط زیست، ص ۹، تهران.

مر، ف.، سلاطی، س.، (۱۳۸۵)، "زمین شیمی شهری رودخانه خشک، شیراز، ایران"، دهمین همایش انجمن زمین شناسی ایران، دانشگاه تربیت مدرس، ص ۱۱، شیراز.

Reference:

- Admiraal, W., Jacobs, D.M.L.H.A., Breugem, P. and de Reuter van Stevenick, E.D.(1992). "Effects of phytoplankton on the elemental composition (C, N, P) of suspended particulate material in the lower river Rhine." **Hydrobiologia**, Vol. 235, pp. 479–489.
- Akçay, H., Oğuz, A., Karapınar, C. (2003). "Study of heavy metal pollution and speciation in Büyük Menderes and Gediz river sediments." **Water Research**, Vol. 37, pp. 813–822.
- Alloway, B.J. (1995), "**Soil processes and the behavior of heavy metals, in, heavy metal in soils**", second Edition (B.J. Alloway. Ed.) Blackie, New York. pp. 11-37.
- Alves, M.C., Boaventura, R. R. A. R., Soares, H. M. V. M. (2009). "Evaluation of Heavy Metals Pollution Loadings in the Sediments of the Ave River Basin (Portugal)." **Soil and Sediment Contamination**, Vol. 18, pp. 603–618.
- Aprile, F. M., Bouvy, M. (2008). "Distribution and enrichment of heavy metals in sediments at the Tapacura river basin, northeastern Brazil." **Brazilian Journal of Aquatic Science and Technology**, Vol. 12, No.1, pp.1-8.
- Athuman, C. B., Nkotagu, H. H. (). "Water Quality Assessment and Application of the Hydrochemistry Specific Ion Ratios at Lake Nyamagoma." **Natural Sciences Research**, Vol. 2, No. 9, pp. 97-106.
- Barringer, J. L., Reilly, P. A., Eberl, D. D. and Blum, A. E. (2011). "Arsenic in sediments, groundwater, and streamwater of a glauconitic Coastal Plain terrain, New Jersey, USA—Chemical "fingerprints" for geogenic and anthropogenic sources." **Applied Geochemistry**, Vol. 26, pp. 763–776.
- Bell, F. G., (1998), "**Environmental Geology, Principles and Practice**", Wiley publisher, chapter. 15, 608 p.

- Bellos, D., Sawidis, T. (2005). "Chemical pollution monitoring of the River Pinios (Thessalia—Greece)." **Journal of Environmental Management.**, Vol.76, pp. 282–292.
- Berner, E.K., Berner, R.A. (1996). **"The global water cycle: geochemistry and environment."** Prentice-Hall, Englewood Cliff, New Jersey, USA, 452 p.
- Bhardwaj, V., Singh, D. S., Singh, A. S. (2010). "Water quality of the Chhoti Gandak River using principal component analysis, Ganga Plain, India." **Earth system science.**, Vol. 119, No. 1, pp. 117-127.
- Bhattacharya, P., Frisbie, SH., Smith, E., Naidu, R., Jacks, G., Sarkar, B. (2002a). **"Arsenic in the environment"**: A global perspective. In: Sarkar B (ed) Handbook of heavy metals in the environment. Marcel Dekker, New York, pp 147–215.
- Bhattacharya, P., Jacks. G., Ahmed, KM., Khan, AA., Routh, J. (2002b). "Arsenic in groundwater of the Bengal Delta Plain aquifers in Bangladesh." **Bulltin of Environmental Contamination and Toxicology.**, Vol. 69, pp. 538–545.
- Bird, G., Brewer, P. A., Macklin, M. G., Serban, M., Balteanu, D., Driga, B. (2005). "Heavy metal contamination in the Aries river catchment, western Romania: implications for development of the Rosia Montana gold deposit." **Geochem Explor.**, Vol. 86, pp. 26–34.
- Bowen, H. J. M. (1979). **"Environmental Chemistry of the Elements."** Academic, London, New York, Toronto, 333 p.
- Bradl, H. B. (2005). **"Heavy metals in the Environment. Interface science and technology."** Series Editor: A. Hubbard, Vol. 6. Elsevier, 269 p.
- Bricker, O.P., Jones, B.F. (1995). **"Main factors affecting the composition of natural waters."** In: Salbu, B., Steinnes, E. (Eds.), Trace Elements in Natural Waters. CRC Press, Boca Raton, Florida, pp. 1–5.

- Casper, S. T., Mehra, A., Farago, M. E. and Gill, R. A. (2004). "Contamination of surface soils, river water and sediments by trace metals from copper processing industry in the Churnet River Valley, Staffordshire, UK." **Environmental Geochemistry and Health.**, Vol. 26, pp. 59–67.
- Chae, B. J., J. D. Iohakare, W. K. Moon, S. L. Lee, Y. H. Park and T. W. Hahn. (2006). "Effect of supplementation β -glucan on the growth performance and immunity in broiler." **Research in Veterinary Science.**, Vol. 80, pp. 291-298.
- Chakraborty, P., Babu, P. V. R., Sarma, V. V. (2012). A new spectrophotometric method for the determination of total arsenic in sediments and its application to kinetic speciation." **Environmental Analytical Chemistry.**, vol. 92, pp. 133-147.
- Davis, J. A. and J. O. Leckie. (1980). "Surface ionization and complexation at the oxide/water interface. III. Adsorption of anions." **Colloid Interface Science.**, Vol. 74, pp. 32-43
- Desya, J.C., M. Amyota, B. (2002). "Relating cadmium concentration in three macrophyte-associated freshwater invertebrates to those in macrophytes, water and sediments." **Environment Pollution.**, Vol. 120, pp. 759-769.
- Deutsch, D.W. (1997). "**Groundwater Geochemistry: Fundamentals and Applications to Contamination.**" Lewis Publication, 221 p.
- Dixon W, Chiswell B. (1992). "The use of hydrochemical sections to identify recharge areas and saline intrusions in alluvial aquifers, southeast Queensland, Australia." **Hydrology.**, Vol. 130, pp. 299–338.
- Dojlido, J. R., Best, G. A. (1993). "**Chemistry of water and water pollution.**" Ellis Horwood, UK, 363 p.
- Eby, N.G. (2004). "**Principles of Environmental Geochemistry.**" Brooks Cole, New York, 528 p.
- Everitt, B. (1980). "**Cluster Analysis**", 2nd edition. New York, p.601.

- Facchinelli, A., Sacchi, E., Mallen, L. (2001). "Multivariate statistical and GIS-based approach to identify heavy metal sources in soils." **Environment Pollution.**, Vol. 114, pp. 313–324.
- Farkas, A., Erratico, C., Viganò, L. (2007). "Assessment of the environmental significance of heavy metal pollution in surficial sediments of river Po." **Chemosphere.**, Vol. 68, N 4, pp.761- 768.
- Fergusson J.E. (1990). "**The Heavy Elements: Chemistry, Environmental Impacts and Health Effects.**"Pergamon Press, Oxford, 614 p.
- Filipek, L.H., Owen, R M. (1979) . "Geochemical associations and grain-size partitioning of heavy metals in lacustrine sediments". **Chemical Geology.**, Vol.26 , pp.105-117.
- Folk R.L. (1954). "The distinction between grain size and mineral composition in sedimentary rock nomenclature" **Journal of Geology.**,Vol. 62, No. 4, pp. 344-359.
- Forstner, U., Wittmann, G. T. W. (1981). "**Metal pollution in the Aquatic Environment.**"2nd Edition. Springer-Verlag, 486 p.
- Gao, S., William, J., Walker, Randy A., Dahlgren, Bold, J. (1997). "Simultaneous sorption of Cd, Cu, Ni, Zn, Pb, and Cr on soils treated with sewage sludge supernatant."**Water, Air and Soil Pollution.**, Vol. 93, pp. 331-345.
- Georgiana D. Vasile · Luminița Vlădescu (2009). Cadmium partition in river sediments from an area affected by mining activities. **Environmental Monitoring and Assessment.**, vol. 167, pp. 349-357.
- Gibbs, R. J. (1971). Mechanisms controlling world water chemistry: Evaporation-crystallization process." **Science.**, Vol. 172, pp. 871–872.
- Gonzalez, M. J., Ramos, L., Hernandez, L. M. (1994). "Organochlorine and heavy metal residues in the water/sediment system of the Southeast Regional Park in Madrid, Spain." **Environmental Analytical Chemistry.**, vol. 57, pp. 135.

- Gupta, S. K., Deshpande, R. D.(2004). “ Water for India in 2050: First-order assessment of available options.” **Science.**, Vol. 86, pp. 1216–1224.
- Habes, G., Nigem, Y. (2006). “Assessing Mn, Fe, Cu, Zn, and Cd pollution in bottom sediments of Wadi Al-Arab Dam, Jordan.”**Chemosphere.**, Vol. 65, pp. 2114–2121.
- He L. Z., Yanga, X, E., Stoffella, P.,J. (2005), “Trace elements in agroecosystems and impacts on the environment. ” **Trace Elements in Medicine and Biology.**, Vol.19, pp. 125–140.
- Heiri, O., Lotter, A. F., Lemcke, G.(2001), “Loss on ignition as a method for estimating organic and carbonate content in sediments: reproducibility and comparability of results” **Paleolimnology.**, Vol. 25, pp. 101-110.
- Hernandez, L., Probst, A., Probst, J. L., Ulrich, E. (2003).“ Heavy metal distribution in some French forest soils: evidence for atmospheric contamination.”**The science of the Total Environment.**, Vol. 312, pp. 195-219.
- Hounslow, A. (1995). “**Water Quality Data: Analysis and Interpretation.**” CRC-Press, 1st edition, pp.416.
- Ibrahim, A. A. (2002). “Irrigation Water Quality Evaluation of Al-Hassa Springers and its Predictive Effects on Soil Properties”. **Pakistan Journal of Biological Sciences.** Vol. 5, No. 6, pp. 651-655.
- Jalali M. (2007). “ Hydrochemical identification of groundwater resources and their changes under the impacts of human activity in the Chah Basin in Western Iran.” **Environmental Monitoring and Assessment.**,Vol, 130, pp. 347–364.
- Jang, C. S., Liou, Y. T., Liang, C. P. (2010). “Probabilistically determining roles of groundwater used in aquacultural fishponds.” **Journal of Hydrology.**, vol. 388, pp. 491–500.

- Jordan, M.M., Mateu, J., Boix, A. (1998). “ A classification of sediment types based on statistical multivariate techniques”. **Water, air and soil pollution.**, Vol.107, pp. 91–104.
- Kabata-Pendias, A. and Pendias, H. (2001).“**Trace elements in soils and plants.**”3rd ed. CRC Press. LLC, Boca Raton, 413 p.
- Kaiser H. F. (1960). “The application of electronic com putters to factor analysis.”**Educ Psychol Measurement.**, Vol. 20, pp. 141-151.
- Kaushik, A., Kansal, A., Meena, S. and Kumari, S. (2009). “Heavy metal contamination of river Yamuna, Haryana, India: Assessment by Metal Enrichment Factor of the Sediments.” **Journal of Hazardous Materials.**, Vol. 164, pp. 265–270.
- Kortatsi B. K. (2006). “ Hydrochemical Characterisation of groundwater in the Accra plains of Ghana.” **Environmental Geology.**, Vol. 50, pp. 293–311.
- Kunware,P., Singh, J., Amrita Malik.,SaritaSinha, P. and Vindo, K. (2005).“Estimatoin of source of heavy metal contamination in sediments of Gomti River (India) using principal component analaysis.”**Water, Air, and Soil Pollution**,Vol. 166, pp. 321–341.
- Lee, C. H. (2003). “Assessment of contamination load on water, soil and sediment affected by the Kongjujeil mine drainage, Republic of Korea.”**Environmental Geology.**, Vol. 44, pp. 501–515.
- Lee, C. H. (2003). “Assessment of contamination load on water, soil and sediment affected by the Kongjujeil mine drainage, Republic of Korea.” **Environmental Geology.**, Vol. 44, pp. 501–515.
- Leeder, M.R. (2010).“**Sedimentology and Sedimentary Basins: From Turbulence to Tectonics.**”John Wiley & Sons, 608 p.

- Leung, C. M., Jiao, J. J., Malpas, J., Chan, W. T., Wang, Y. X. (2005). "Factors affecting the groundwater chemistry in a highly-urbanized coastal area in Hong Kong: an example from the Mid-Levels area." **Environment Geology**., vol. 48, pp. 480–495.
- Li, X., Shen, Z., Wai, O. W. H., Li, Y.S. (2001). "Chemical forms of Pb, Zn and Cu in the sediment profiles of the Pearl River Estuary." **Marine Pollution Bulletin**., Vol. 42, pp. 215-223.
- Lin, J. G., Chen, S, Y. (1998). "The relationship between adsorption of heavy metal and organic matter in river sediments." **Environment International**., Vol. 24, No. 3, pp. 345-352.
- Lloyd, J. W., Heathcoat, J. A. (1985). "**Natural Inorganic chemistry in Relation to Groundwater**." Clarendon Press, Oxford, 269 p.
- Ma, L. Q., Rao, G. N. (1997). "Effects of phosphate rock on sequential chemical extraction of lead in contaminated soils." **Environment Quality**., Vol. 26, pp. 788–794.
- Markeot, B. and Friese, K. (2000). "Trace Elements: their Distribution and Effects in the Environment." **Environmental Science**., Vol. 4, pp. 412-475.
- McDonald, D. D., Ingersoll, C. G., Berger, T. A. (2000). "Development and evaluation of consensus-based sediment quality guidelines for freshwater ecosystems." **Archives of Environmental Contamination Toxicology**., Vol. 39, pp. 20-31.
- Mcennan, S. M. (2001). "Relationships between the trace element compositions of sedimentary rocks and the upper continental crust." **Geochemistry, Geophysics, Geosystems**., Vol. 109, 24 p.
- Meiggs, T. O. (1980). The use of sediment analysis in forensic investigations and procedural requirements for such studies. Pp.297-308 In, Contaminants and Sediments, R. A. Baker, ed. Ann Arbor Sci. Publ., Ann Arbor, MI.

- Mielke, H. W. (1994). "Lead in New Orleans Soils: New Images of and Urban Environment, Environ." **Environmental Geochemistry and Health**, Vol. 16, pp. 123-128.
- Miller, N. J., Miller, J. C. (2000). "**Statistics and chemometrics for analytical chemistry (4th.ed.)**." Pearson Education, Englewood Cliffs, New Jersey, 288 p.
- Mogollon, J., Bifano, C., Davies, B. E. (1996). "Geochemistry and Anthropogenic inputs of metal in tropical lake in Venezuela". **Applied Geochemistry**, Vol. 11, pp. 605-611.
- Möller, A., Müller, H. W., Abdullah, A., Abdelgawad, G., & Utermann, J. (2005). "Urban soil pollution in Damascus, Syria: Concentrations and patterns of heavy metals in the soils of the Damascus Ghouta." **Geoderma**, Vol. 124, pp. 63-71.
- Morillo A; Usero A. Gracia, I. (2002). Heavy Metal Fractionation in Sediments from the Tinto River (Spain). "**International Journal of Environmental Analytical Chemistry**", Vol.82, pp. 245-257.
- Morillo, J., Usero, J., Gracia, I. (2002). "Heavy Metal Fractionation in Sediments from the Tinto River (Spain)." **Environmental Analytical Chemistry**, Vol. 82, pp. 245-257.
- Mortvedt J. J., Beaton, J. D. (1995). "**Heavy metal and radionuclide contaminants in phosphate fertilizers**." In: Tiessen H, editor. Phosphorus in the global environment: transfer, cycles and management. New York: Wiley, pp. 93-106.
- Müller, G. (1969). "Index of geoaccumulation in sediments of the Rhine River." **Geology**, Vol.2, pp. 108-118.
- Nwankwoala, H. O., Okeke, E. V. Okereke, S. C. (2007). "Groundwater quality in parts of Port Harcourt, Nigeria: An overview, trends and concerns." **Biotechnology and Allied Sciences**, Vol. 2, No.3, pp.282 - 289.

- Nwankwoala, H.O., Udom, G.J. (2011). "Hydrochemical Facies and Ionic Ratios of Groundwater in Port Harcourt, Southern Nigeria." **Chemical Sciences**, Vol. 1, No. 3, pp. 15-28.
- Owens, P. N. (2005). "Conceptual models and budgets for sediment management at the river basin scale." **Soils Sediments**, vol. 5, pp. 201–212.
- Paredes, J., Andreu, J., Solera, A. (2010). "A decision support system for water quality issues in the Manzanares River (Madrid, Spain)." **Science of the Total Environment**, Vol.408, pp. 2576 – 2589.
- Parkhurst, D.L. and Appelo, C.A.J. (1999). User's guide to PHREEQC (version 2) - a computer program for speciation, reaction-path, 1D-transport, and inverse geochemical calculations. US Geol. Surv. Water Resour. Inv. Rep. 99-4259, 312 p.
- Piper, A.M. (1944). "A graphical procedure in the geochemical interpretation of water analysis" **American Geophysical Union Transactions**, Vol. 25, pp. 914-923.
- Qishlaqi, A., Moore, F., Forghani, G. (2009), "Characterization of metal pollution in soils under two landuse patterns in the Angouran region, NW Iran; a study based on multivariate data analysis", **Journal of Hazardous Materials**, Vol, 172, pp. 374–384.
- Rasouli, F., KianiPouya, A., Cheraghi, A. M. (2012). "Hydrogeochemistry and water quality assessment of the Kor– Sivand Basin, Fars province, Iran." **Environmental Monitoring and Assessment**, Vol. 184, pp. 4861– 4877.
- Rey, R, D., Fierros, F, D., Barral, M, T. (2009). "Normalization strategies for river bed sediments: A graphical approach." **Micro chemical journal**, vol. 91, pp. 253-263.
- Ruhling, A., Ceburnis, D., Kviethus, K. (1997), "Atmospheric Heavy Metal Deposition in Europe-Estimations based on Moss Analysis", **Environmental Monitoring and Assessment**, Vol, 47, pp. 135–152.
- Salmons, W., Förstner, U. (1980). "Trace metal analysis on polluted sediments. 2.

Evaluation of environmental impact.”**Environmental Technology Letters.**, Vol. 1, pp. 506–517.

Schoeller, D. A., Ravussin, E., Acheson, K. J. and Jequier, E. (1986).“ Energy expenditure by doubly labelled water: validation and proposed calculation.”**Water Research.**, Vol. 250, pp. 823-830.

Selinus, O., Alloway, B. J. (2005), “**Essentials of medical geology impacts of natural environmental on public health.**” Academic press, 812 p.

Shikazono, N., Zakir, H. M., Sudo, Y. (2008). "Zinc contamination in river water and sediments at Taisyu Zn–Pb mine area, Tsushima Island, Japan." **Journal of Geochemical Exploration.**, Vol.98, pp. 80-88.

Sielaff, K., Einax, J. W. (2007). “The application of multivariate statistical methods for the evaluation of soil profiles.” **Jouranal of Soil and Sediments.**, Vol.7, pp. 45–52.

Singh, A. K., Hasnaln, S. I. (1998). “Major ion chemistry and weathering control in a high altitude basin: Alaknanda River, Garhwal Himalaya, India.” **Hydrological Sciences.**,Vol. 43, No. 6, pp.825- 843.

Singh, M., Muller, G., Singh. L. B. (2005). “Geogenic distribution and baseline concentration of heavy metals in sediments of the Ganges River, India.” **Journal of Geochemical Exploration**,Vol. 80, pp. 1 – 17.

Smolders, A. J. P., Lock, R. A. C., Van der Velde, G. and Medina Hoyos, R. I. (2003). “Effects of Mining Activities on Heavy Metal Concentrations in Water, Sediment,and Macroinvertebrates in Different Reaches of the Pilcomayo River,South America.” **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology.**,Vol. 44, pp. 314 –323.

Sterckeman, T., Douay, F., Baize, D., Fourrier, H., Proix, N., Schvartz, C. (2004). “Factors affecting trace element concentrations in soils developed on recent marine deposits from northern France.” **Applied Geochemistry.**, Vol. 19, pp. 89–103.

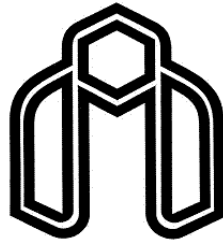
- Suthar, S., Nema, A. K., Chabukdhara, M. and Gupta, S. K. (2009). "Assessment of metals in water and sediments of Hindon River, India: Impact of industrial and urban discharges." **Journal of Hazardous Materials**, Vol. 171, Issues 1-3, pp. 1088-1095.
- Tayab, A. (2012). PHD. Thesis, "**Exploring the Perceptions of Cultural Competence among Personal Support Workers in an Ontario Long-Term Care Home: A Case Study**" Faculty of Applied Health Sciences Brock University, 182 p.
- Tijani , M.N., Onodera, S. (2009). "**Quality assessment of stream water bed sediments: a case study of urbanization impacts in a developing country.**" In: J. L. Ambrosio (Ed.): Proceedings Self-sustaining Solutions for Streams, Wetlands and Watersheds, Sept., 2004; St. Paul Minnesota, USA, 77 p.
- Todd D.K. and Mays L.W. (2005). "**Ground water hydrology**" 3rd ed, John Wiley and Sons, New York, 636 p.
- Tokalioglu, S., Kartal, S., Elci, L. (2000), "Determination of heavy metals and their speciation in lake sediments by flame atomic absorption spectrometry after a four-stage sequential extraction procedure." **Analytica Chimica Acta**, Vol. 413, pp. 33-40.
- Ure, A. M., Davidson, C. M. (2001). "**Chemical Speciation in the environment**" Department of Pure and Applied Chemistry, University of Strathclyde, Glasgow, PP. 265-321.
- USEPA (2006). **Urban Storm Water Preliminary Data Summary**.
water.epa.gov/scitech/.../2006_10_31_guide_stormwater_usw_b.pdf.
- Van der perk, M., (2006), "**Soil and water contamination**". Teylor & Francis. 404 p.
- Wang, S., Jia Y., Wang, S., Wang, X., Wang, H., Zhao, Z., Liu, B. (2010), "Fractionation of heavy metals in shallow marine sediments from Jinzhou Bay, China". **Journal of Environmental Sciences**, Vol.22, pp. 23-31.

- Wilcox, L. V. (1955). “**Classification and Use of Irrigation Waters**” USD Circular No. 969. Washington D C, 19 p.
- Wilde, F.D., Radtke, D.B., Gibs, J., Iwatsubo, R.T. (1999). “**Collection of Water samples. National field manual For the collection of waterquality data.**”US.Geological Survey. Reston, Virginia. 158 p.
- Yamanaka, O., Kobayashi, E., Nogawa, K., Suwazono, Y., Sakurada, I. and Kido, T. (1998).“Association between renal effects and cadmium exposure in cadmium-nonpolluted area in Japan.”**Environment Research**, Vol. 77, pp. 1-8.
- Yim, W.W. S., Leung, W.C. (1987). “Sedimentology and geochemistry of sea-floorsediments in ToloHarbour, Hong Kong—implications for urban development.” **Geological Society of Hong Kong Bulletin**, Vol. 3, pp. 493–510.
- Yu, K.C., Tsai, L.J., Chen, S.H., and Ho, S.T.(2001). “Correlation analysis on binding behavior of. heavy metals with sediment matrices.” **Water Research.**, Vol. 35, No.10, pp. 2417–2428.
- Zakaria, N.,Akiti, T. T., Osaе, S. and Dickson, A. (2012). “Hydrogeochemistry of groundwater in parts of the Ayensu Basin of Ghana.”**Proceedings of the International Academy of Ecology and Environmental Sciences.**, Vol. 2, No. 2, pp. 128-135.
- Zhao, F., Cong, Z., Sun, H., Ren, D. (2007). “The geochemistry of rare earth elements (REE) in acid mine drainage from the sitai coal mine, Skanxi Province, North China.” **International journal of coal geology.**,Vol. 70, pp 184-192.
- Zoller, W. H., Gladney, E. S., Duce, R.A. (1974). “Atmosphere concentrations and sources of trace metals at the South Pole.”**Science.**,Vol. 183, pp. 199–201.

Abstract:

Rivers are vital ecosystems and can be affected by both natural processes and human activities. This study focuses on Siahrood River, one of the main rivers flowing in alluvial basin of Qaemshahr and Juybaar in the Mazandaran province (Northern Iran). The aims of this investigation are the evaluation of water quality and contamination of bed sediments of the Siahrood River. For this purpose, 15 water and sediment samples along the river were collected. In addition to analyze heavy metal content of the samples (by means of ICP-OES), some physicochemical properties of sediments such as clay content, pH and organic matter (OM) content were determined. Water quality parameters (major cation and anion concentrations, pH, EC, TDS, COD...) were also measured either insitu or in the laboratory. In order to interpret the water quality data, graphical methods (by depicting piper, Gibbs, Durov diagrams) and hydrochemical modeling (PHREEQC-Interactive software) were applied. The obtained geochemical results were also analyzed using multivariate statistical approaches (cluster analysis, principal component analysis and correlation analysis) and contamination status of the sediments were evaluated by calculating some geochemical indices such as enrichment factor (EF) and index of geoaccumulation (Igeo). The results showed that in upstream stations, sediments are coarse grain in texture, and towards the end of the river become fine grain. The organic matter content of the sediments ranged from 0.01% to 10.6%. Interpretation of water quality data reveals that main hydrochemical type of water samples is bicarbonate-calcic (except for two last sampling stations with sodic-chloric type). Based on calculation of Saturation Index (SI) and graphical interpretation of the water data, it was shown that dissolution (rock weathering) and mixing are the main processes controlling the chemistry of the river water. The obtained results of geochemical analyses on the sediments generally showed that lead and cadmium have elevated concentrations, higher than corresponding limits in the World Mean Sediments. Other metals have relatively low concentrations in the sediments. The results of sequential extraction analysis (BCR technique) also denoted the cadmium and lead are mainly included in the first fraction suggesting their anthropogenic sources in the sediments. Other metals (Ni and Cu, Cr, As and Ni) are associated with residual fraction of the sediments revealing their main geogenic source. Calculation of enrichment factor for the investigated metals indicated that lead, arsenic and cadmium are comparatively enriched in the sediments, confirmed by calculated geoaccumulation indexes. From these results, it can be deduced that anthropogenic sources (e.g. urban runoff, municipal wastewater discharge, farming activities) along the river has influenced the heavy metal content in the sediments. Finally, based on results of water quality evaluation in terms of the water suitability for irrigation and drinking purposes, it was concluded that the river water is generally suitable for irrigation of farming lands but not good enough for drinking usages.

Keywords: Siahrood River, Contamination, Sediment, Water, Qaemshahr.



Shahrood University of Technology

Faculty of Earth Sciences

**Evaluating the quality and contamination of water and bed
sediments of Siahrood River, Qaem-shahr Area, Mazandaran
Province**

Shima Rostami

Supervisor

Dr. A. Qishlaqi

Advisor

Dr. G. H. Karami

R. Mostafavi

February 2013