

آلودگی و گونه‌سازی فلزات سنگین در رسوبات بستر رودخانه سیاهرود (منطقه قائم‌شهر - استان مازندران)

افشین قشلاقی، استادیار، دانشکده علوم زمین دانشگاه صنعتی شاهرود، ایران*

شیمای رستمی، کارشناس ارشد زمین‌شناسی زیست‌محیطی، دانشگاه صنعتی شاهرود، ایران

چکیده

هدف از این مطالعه بررسی تغییرات غلظت فلزات سنگین، ارزیابی شدت آلودگی و تعیین گونه‌های ژئوشیمیایی غالب فلزات در رسوبات بستر رودخانه سیاهرود در استان مازندران است. برای این منظور در طول این رودخانه و از محل سرچشمه تا محل تخلیه آن به دریای خزر تعداد ۱۵ نمونه رسوب برداشت گردید. ضمن اندازه‌گیری غلظت کل فلزات (Pb, Zn, Cu, Cr, Ni, As, Cd) و برخی خواص فیزیکوشیمیایی (pH، درصد ماده آلی و درصد رس) نمونه‌های رسوب، فازهای ژئوشیمیایی فلزات موجود در آن‌ها نیز با استفاده از روش استخراج ترتیبی ۴ مرحله‌ای تعیین گردید. نتایج به دست آمده به طور کلی نشان داد که تغییرات غلظت بیشتر فلزات در طول رودخانه روندی غیریکنواخت داشته که علت آن آلاینده‌ها به ویژه در نقاط نزدیک به مناطق شهری و ایستگاه‌های آخر نمونه‌برداری و همچنین تأثیر پارامترهای فیزیکوشیمیایی رسوب از جمله محتوای ماده آلی و درصد رس بر غلظت فلزات است. ارزیابی شدت آلودگی با محاسبه ضریب زمین‌انباشت نیز آشکار ساخت که رسوبات رودخانه سیاهرود نسبت به سرب و کادمیم آلودگی متوسط و نسبت به سایر فلزات آلودگی کم نشان می‌دهند. ضمناً دو فلز اول (سرب و کادمیم) با هیچ یک از پارامترهای فیزیکوشیمیایی رسوب رابطه آماری معنادار نشان نمی‌دهند در حالی که فلزات دیگر با درصد رس و درصد ماده آلی رسوبات رابطه معنی‌داری نشان می‌دهند. نتایج حاصل از آنالیز استخراج ترتیبی نشان داد که بیش از ۵۰٪ از غلظت کل دو فلز سرب و کادمیم در فاز اول (تبادل پذیر FI) و سایر فلزات (روی و نیکل) عمدتاً در فاز بازماندی خاک تجمع یافته‌اند. این مسئله مبین آن است که دو فلز Pb و Cd عمدتاً بر اثر فعالیت‌های انسانی در رسوبات بستر رودخانه سیاهرود تجمع یافته‌اند در حالی که عوامل طبیعی (زمین زاد) را می‌توان به عنوان عامل اصلی تجمع دو فلز روی و نیکل در بخش سیلیکات‌های رسوبات بستر رودخانه سیاهرود به حساب آورد.

کلیدواژه‌ها: فلزات سنگین، آلودگی، رسوب، گونه‌سازی، رودخانه سیاهرود، مازندران

مقدمه

احتمالی، امکان انتقال آلاینده‌ها و یا دسترس‌پذیری آن‌ها نیز

مورد سنجش قرار گیرد (Forghani et al. 2009).

رودخانه سیاهرود- که این پژوهش بر روی آن انجام شده است- 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 رودخانه‌ها استان مازندران داشته است که دلیل آن تخلیه پساب کارخانه‌های متعدد (مانند صنایع نساجی مازندران) و 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 (مزارع برنج) و نواحی روستایی عبور می‌کند که احتمال ورود انواع دیگر آلودگی را به داخل این رودخانه افزایش می‌دهد. این مطالعه با هدف بررسی کیفیت و شدت آلودگی فلزی در رسوبات بستر این رودخانه انجام گرفته است.

ویژگی‌های منطقه مورد مطالعه

رودخانه سیاهرود در استان مازندران و در محدوده بین قائم‌شهر و جویبار جریان دارد. حوضه آبریز این رودخانه بین محدوده‌ی ساری- نکا در شرق و بابل - آمل در غرب قرار گرفته است. 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 ملاحظه‌ای بارش است (متوسط بارندگی و دما به ترتیب ۷۳۸ میلی‌متر و ۱۶/۷ درجه سانتی‌گراد گزارش شده است). توزیع مکانی بارش از غرب به شرق کاهش می‌یابد. ولی از نظر توزیع زمانی نسبتاً ثابت بوده به گونه‌ای که حداکثر بارش طی ماه‌های مهر تا اردیبهشت و حداقل آن در تابستان رخ می‌دهد (شکل ۱).

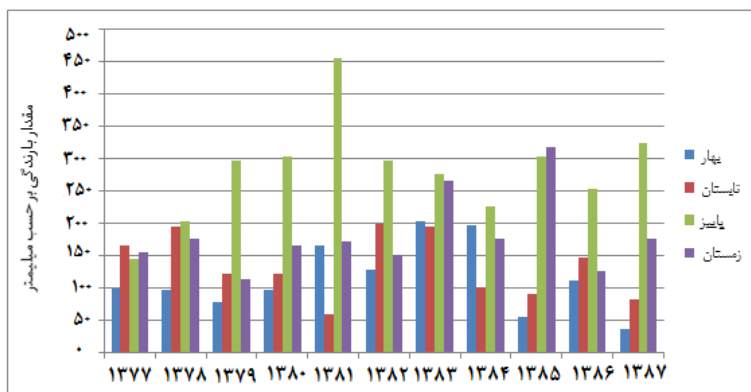
آلودگی رودخانه‌ها یکی از مهم‌ترین مسائل و مشکلات زیست‌محیطی است که امروزه مورد توجه فراوان قرار گرفته است (Westrich & Förstner 2005). رودخانه‌ها در حقیقت منابع حیاتی آب شیرین جهت استفاده در امور کشاورزی، شرب و صنعت به شمار می‌روند و هرگونه آلودگی در آن‌ها می‌تواند بر کیفیت زیست‌محیطی سایر بخش‌های طبیعت نیز تأثیرگذار است. از نقطه نظر آلودگی، هر رودخانه دارای ظرفیت خود پالایی معینی است و چنانچه ورود آلاینده‌ها به آن بیش از حد پذیرش رودخانه است، در این صورت مشکلات زیست‌محیطی در آن به صورت پایدار در خواهد آمد. با وجود این‌که در صورت ورود آلاینده‌ها به محیط آبی داخل رودخانه هر دو بخش آب و رسوب آن تحت تأثیر آلودگی قرار می‌گیرند اما بخش رسوبات به دلیل پویایی کمتر نسبت به محیط آب، می‌تواند آلاینده‌های مختلف شیمیایی (به ویژه فلزات سنگین) را بیشتر در خود متمرکز سازد. بدین علت بررسی غلظت فلزات در رسوبات بستر یک رودخانه شدت آلودگی یا تاریخچه آن را بهتر از محیط آب آشکار می‌سازد.

معمولاً در ارزیابی آلودگی‌های شیمیایی در محیط‌های جامدی چون خاک یا رسوب، غلظت کل فلزات (یا در حقیقت غلظت‌های شبه کل^۱) اندازه‌گیری می‌شود. اگر چه این غلظت‌های می‌توانند معیار مناسبی برای تعیین شدت آلودگی فلزی در این محیط‌ها تلقی شوند اما اندازه‌گیری صرف غلظت کل فلزات در رسوبات نمی‌تواند اطلاعات کاملی در مورد منشأ فلزات یا زیست دسترس‌پذیری^۲ آن‌ها در اختیار قرار دهد. بدین علت امروزه سعی می‌شود که با انجام روش‌هایی موسوم به روش‌های استخراج ترتیبی^۳ فازهای ژئوشیمیایی و یا گونه‌های مختلف فلزات در رسوبات تعیین گردیده و بدین ترتیب ضمن ارزیابی دقیق شدت آلودگی

¹ Pseudo-total content

² Bio-availability

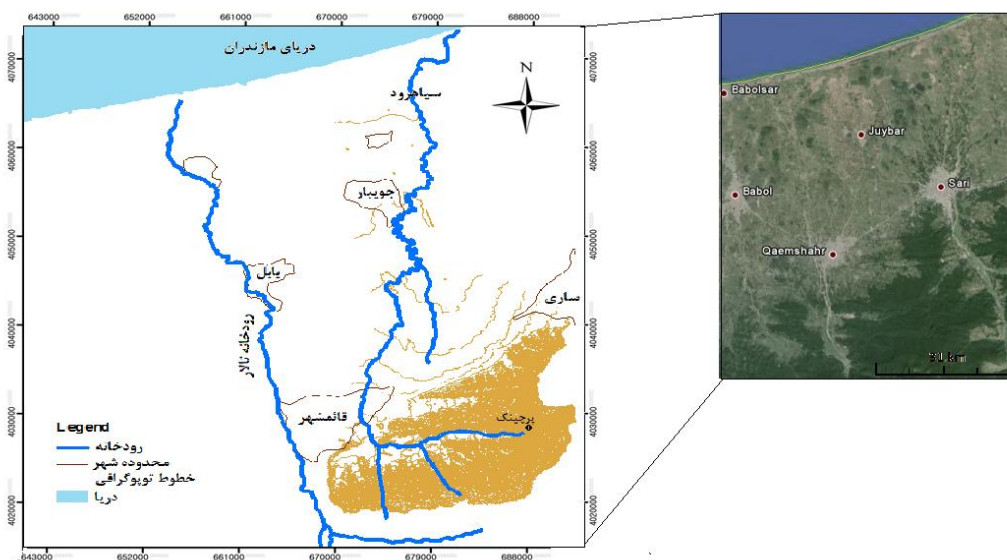
³ Sequential Extraction Procedures (SEP)



شکل ۱- میزان بارندگی در حوضه رودخانه سیاهرود در یک دوره ۱۰ ساله

پرچینک تا جاده قائم‌شهر- ساری ادامه می‌یابد و حداکثر ارتفاع حدود آن ۴۰۰ متر و حداقل آن ۲۰ متر است. بخش دشت نیز قسمت اعظم حوضه آبریز رودخانه سیاهرود را تشکیل می‌دهد و از ارتفاع حدود ۲۰ متر شروع شده و تا دریای مازندران (که ۲۵ متر زیر سطح دریاها است)، ادامه می‌یابد. در این بخش پستی و بلندی خاصی مشاهده نمی‌شود.

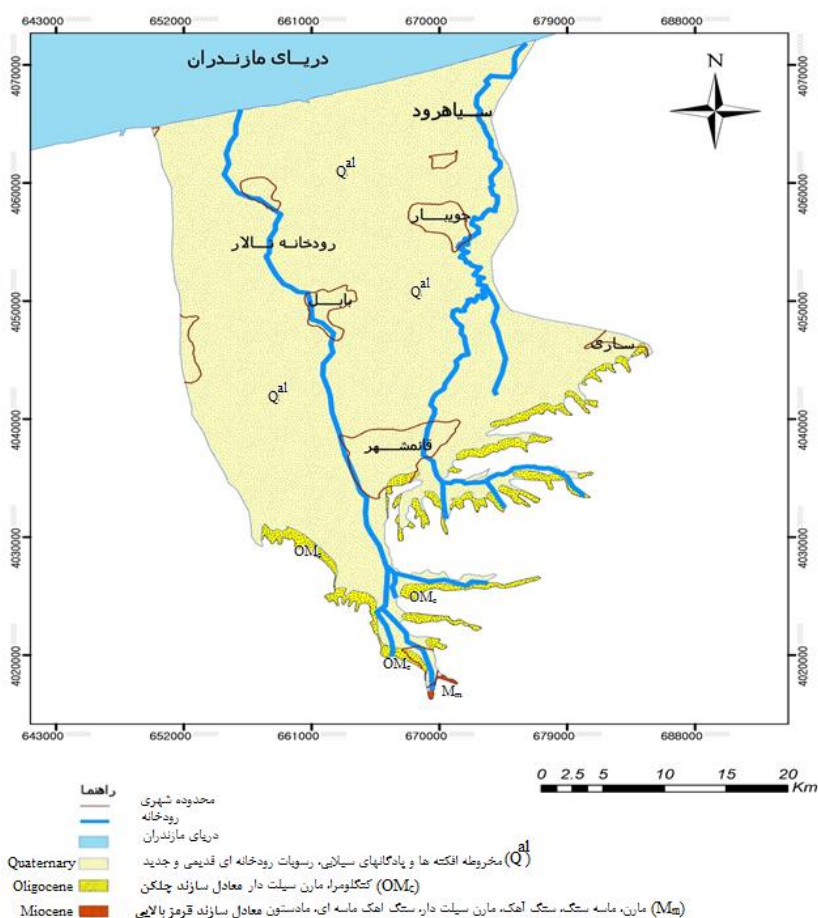
حوضه آبریز سیاهرود در نزدیکی ارتفاعات حداکثر ۴۰۰ متر و حداقل ۲۵ متر زیر سطح آزاد اقیانوس‌ها قرار دارد (شکل ۲). از لحاظ پستی و بلندی نیز می‌توان این حوضه را به دو بخش کوهستان و بخش دشت تقسیم کرد. بخش کوهستانی آن این بخش در بالادست رودخانه سیاهرود قرار دارد که شامل ادامه سلسله جبال البرز همراه با تپه‌هایی با پوشش گیاهی طبیعی جنگلی است. این قسمت از منطقه



شکل ۲- نقشه توپوگرافی و پوشش گیاهی حوضه آبریز رودخانه سیاهرود

تناوبی از کنگلومرا، مارن قرمز رنگ سیلت‌دار و گاهی میان‌لایه‌های ماسه‌سنگ‌ها و سیلت سنگ‌ها) و همچنین نهشته‌های کواترنری (معادل سازند آپشرون و به شکل مخروط افکنه‌ها، پادگانه‌های سیلابی- رودخانه‌ای، آبرفت‌های رودخانه‌ای کهن و جوان و نهشته‌های خط ساحلی) تشکیل یافته است (شکل ۳) (دانشمند و کریمی ۱۳۸۲).

از نظر تقسیم‌بندی‌های زمین‌شناسی نیز منطقه مورد مطالعه در بخش شرقی زون البرز مرکزی قرار گرفته است و بخش عمده حوضه آبریز آن، به ترتیب از نهشته‌های هم‌ارز سازند قرمز بالایی (با سن میوسن- شامل تناوبی از مارن‌ها و مارن‌های سیلت دار خاکستری تا زیتونی)، واحدهای سری قاره‌ای واحد (معادل سازند چلکن با سن الیگوسن- شامل



شکل ۳- نقشه زمین‌شناسی حوضه آبریز رودخانه سیاهرود (برگرفته از نقشه ۱:۲۵۰۰۰۰ قائمشهر با کمی تغییرات)

مواد و روش‌ها

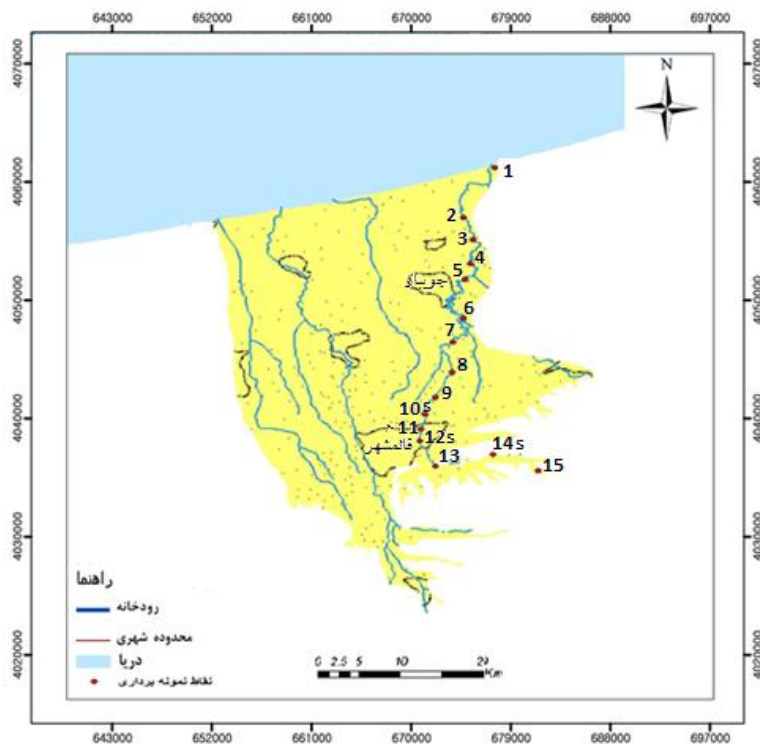
نمونه‌برداری و تعیین غلظت کل فلزات

با توجه به راه‌های دسترسی و همچنین وجود منابع احتمالی آلودگی، نمونه‌برداری از رسوبات رودخانه در طول آن و از محل سرچشمه (ارتفاعات روستای پرچینک) تا محل ورود رودخانه به دریای خزر انجام گرفت (شکل ۴). فاصله نقاط

نمونه‌برداری یکسان نبوده و سعی گردید که در نزدیکی مناطق شهری، نمونه‌برداری با فاصله کمتری صورت پذیرد. در محل برداشت نمونه، پس از کنار زدن رسوبات سطحی توسط بیلچه فولادی، حدود ۲ کیلوگرم رسوب از عمق حدود ۱۰ سانتی‌متری جمع‌آوری شده و پس از انتقال به آزمایشگاه در هوای آزاد خشک گردیدند. نمونه‌ها پس از پودر شدن

اسیدهای $\text{HF-HNO}_3\text{-HClO}_4$ توسط دستگاه ICP-OES در آزمایشگاه شرکت زرآزما اندازه‌گیری شد.

توسط هاون دستی، از الک ۶۳ میکرون عبور داده شدند. غلظت کل فلزات در نمونه‌های رسوب پس از هضم آن‌ها با



شکل ۴- نقاط نمونه‌برداری از رسوب در طول رودخانه سیاهرود

(Higginson 1992).

استخراج ترتیبی و تعیین گونه‌های فلزات در نمونه‌های

رسوب

همان‌طور که قبلاً گفته شد با آنکه اندازه‌گیری غلظت کل فلزات در یک محیط مانند خاک یا رسوب می‌تواند نشانه مناسبی از شدت آلودگی در آن محیط است، ولی نمی‌تواند اطلاعاتی در مورد دسترس‌پذیری فلزات در اختیار ما قرار دهد. در یک ارزیابی دقیق زیست‌محیطی باید علاوه بر اندازه‌گیری غلظت کل فلزات در محیط خاک یا رسوب، محتوای زیست دسترس‌پذیر آن‌ها و یا به طور کلی گونه‌سازی (شکل شیمیایی) فلزات نیز مورد بررسی قرار گیرد تا از این‌راه اثر آلاینده‌ها بر بخش‌های مختلف محیط و احتمال انتقال یا تحرک

تعیین خواص فیزیکوشیمیایی نمونه‌های رسوب

در این مطالعه برخی از خواص فیزیکوشیمیایی نمونه‌های رسوب چون pH، میزان ماده آلی^۱ و درصد رس نمونه‌ها به کمک روش‌های استاندارد تعیین گردید. pH نمونه‌های رسوب در مخلوطی با نسبت ۱ به ۲ (آب-رسوب) و با استفاده از یک دستگاه pH سنج کالیبره شده (مدل 3510 Jenway) اندازه‌گیری شد. درصد ماده آلی نمونه‌ها نیز به روش LOI^۲ و با اندازه‌گیری اختلاف وزن نمونه‌ها قبل و بعد از احتراق آن‌ها در دمای ۵۵۰ درجه سانتی‌گراد (به مدت ۴ ساعت) تعیین گردید (Allen et al. 1974). درصد رس نمونه‌ها نیز با کمک روش هیدرومتری اندازه‌گیری شد (Rayment &

¹ Organic matter (OM)

² Loss on Ignition

که در آن، (I_{geo}) شاخص زمین‌انباشت یا شاخص شدت آلودگی، (\log_2)، لگاریتم در پایه دو، (C_n) غلظت فلز در رسوب و (B_n) غلظت زمینه فلز مورد نظر (میانگین شیل) است. عدد ۱/۵، به عنوان 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 تقسیم‌بندی نموده است (جدول ۱). مطابق این رده‌بندی، بالاترین عدد، ۶ است که حدوداً ۲۰۰ برابر غنی‌شدگی نسبت به زمینه نشان می‌دهد

جدول ۱- رده‌های مختلف ضریب زمین‌انباشت در تعیین آلودگی رسوبات (Muller 1979)

شاخص زمین‌انباشت (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

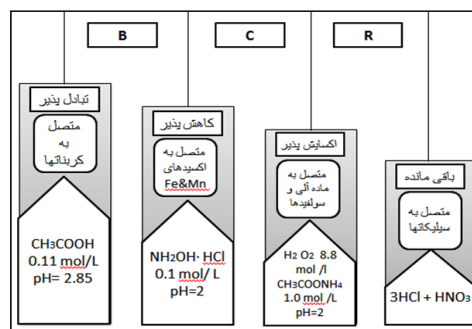
تحلیل همبستگی داده‌ها

از ضریب همبستگی به طور کلی برای نشان دادن ارتباط خطی بین دو متغیر استفاده می‌شود. این رابطه می‌تواند اطلاعات مفیدی را در مورد منشأ، مسیر یا سرنوشت آلاینده‌ها در محیط ارائه دهد (Qishalqi et al. 2009). در این مطالعه، پس از اطمینان از نرمال بودن توزیع داده‌ها (با استفاده از آزمون Kolmogorov-Smirnov) و بررسی مقادیر خارج از رده، از روش همبستگی پیرسون^۱ برای تحلیل رابطه بین داده‌ها استفاده شد.

نتایج و بحث

تغییر میزان پارامترهای فیزیکوشیمیایی نمونه‌های رسوب در

آن‌ها در محیط پیش‌بینی شود. برای این منظور محققان از روش‌های استخراج ترتیبی چند مرحله‌ای استفاده می‌کنند که در آن‌ها شکل‌های مختلف عناصر تشخیص داده می‌شود. در این پژوهش گونه‌های فلزی کادمیم، نیکل، روی و سرب با انجام آنالیز استخراج ترتیبی BCR^۱ (روش پیشنهادی از سوی اتحادیه اروپا) تعیین گردیدند (Rauret et al. 1999). بدین منظور تعداد ۳ نمونه از نقاط مختلف رودخانه برای انجام این آزمایش انتخاب گردید (نمونه‌های مشخص شده با حرف S در شکل ۴). این روش دارای ۴ مرحله بوده که در هر مرحله از معرف‌های شیمیایی مخصوص جهت آزادسازی فلزات از فازهای مختلف (فاز محلول در اسید -F1، فاز کاهش پذیر- F2، فاز اکسایش پذیر- F3 و فاز باقیمانده- F4) استفاده می‌شود. جزئیات این روش و نوع معرف‌های (Agent) مورد استفاده در هر مرحله در شکل (۵) نشان داده شده است.



شکل ۵- مراحل استخراج ترتیبی به روش BCR (Rauret et al. 1999)

ارزیابی کمی شدت آلودگی رسوبات

معمولاً از شاخص‌های ژئوشیمیایی متعددی برای ارزیابی شدت آلودگی در رسوبات (یا خاک‌ها) استفاده می‌شود. در این مطالعه از شاخص‌های ضریب زمین‌انباشت (I_{geo}) برای تعیین کمی شدت آلودگی در نمونه‌های رسوب استفاده گردید. ضریب زمین‌انباشت^۲ از رابطه زیر به دست می‌آید:

(Muller 1979)

$$I_{geo} = \log_2 C_n / 1.5 \times B_n \quad (1)$$

¹ Bureau Communautaire de Référence

² Geo-accumulation Index

¹ Pearson Correlation coefficient

طول رودخانه

در جدول (۲) ویژگی‌های آماری (شامل میانگین، میانه، انحراف معیار و بازه تغییرات) برخی از مهم‌ترین خواص فیزیکوشیمیایی اندازه‌گیری شده در رسوبات آورده شده است. بر اساس نتایج به دست آمده از دانه‌بندی رسوبات و با توجه به طبقه‌بندی فولک مشخص شد که 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 است، 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.

جدول ۲- پارامترهای فیزیکوشیمیایی اندازه‌گیری شده در نمونه‌های

رسوب مورد مطالعه					
آماره	pH	ماده آلی (%)	رس (%)	سیلت (%)	ماسه (%)
میان	۸/۲	۲/۷۸	۱۰	۱۸	۶۷
میانگین	۸/۲۷	۳/۴۳	۱/۴۶	۲۱	۶۲/۵
انحراف معیار	۰/۲۴	۲/۵	۱/۸۵	۱۸/۲۲	۳۱/۳۴
	-۹	۰/۰۱-۱۰/۶	۳-۴۰	۲-۴۵	-۹۴
بازه	۸/۰۲				۱۸

از نظر میزان ماده آلی نیز، نمونه‌های رسوب به طور میانگین دارای ۳/۴۳ درصد ماده آلی هستند. با توجه به شکل (۶) میزان این پارامتر از بالادست (۲/۷٪) به سمت پایین دست رودخانه (ایستگاه شماره ۱۲، ۱۰٪) افزایش نسبی می‌یابد که از این نظر روندی کاملاً مشابه با میزان رس در رسوبات دارد. 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 (به ویژه ایستگاه‌های شماره ۱۱ و ۱۲، به ترتیب ۶/۲ و ۱۰/۱٪) می‌تواند به دلیل فعالیت‌های کشاورزی (شالیزارهای برنج) در زمین‌های مجاور این ایستگاه‌ها است. فعالیت‌های کشاورزی می‌تواند با شدت بخشیدن به نرخ فرسایش خاک و همچنین تجزیه و فساد مواد گیاهی، میزان ماده آلی در رسوبات را افزایش دهند (Owens & Collins 2006). شایان ذکر آن‌که از ایستگاه‌های ۱۳ به بعد با نفوذ آب شور دریا به داخل رودخانه از میزان ماده آلی در رسوبات کاسته می‌شود.

تغییر غلظت فلزات سنگین در نمونه‌های رسوب در طول رودخانه

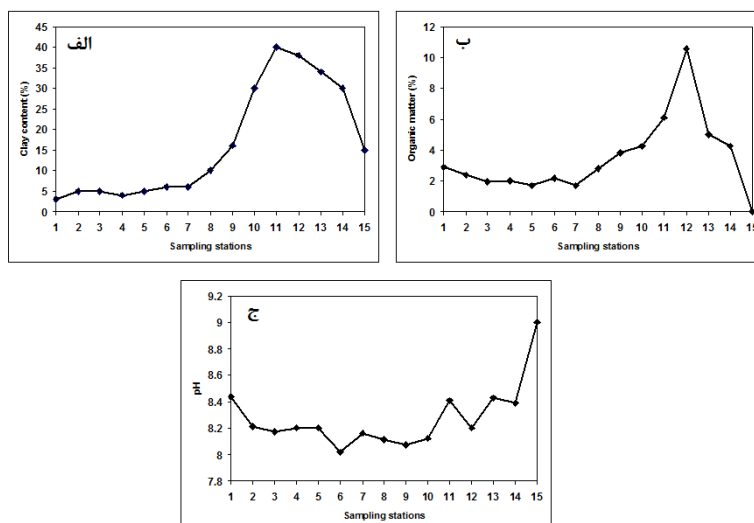
در جدول (۳) پارامترهای آماری مربوط به غلظت فلزات سنگین (Cr, Cd, Ni, Zn, Pb و Cu As) در نمونه‌های رسوب نشان داده شده است. همچنین در این جدول غلظت فلزات سنگین در رسوبات متوسط جهانی^۱ آورده شده است (Bowen 1979). نتایج تجزیه‌های شیمیایی به طور کلی نشان داد که میانگین غلظت آرسنیک در رسوبات رودخانه سیاهرود mg/kg ۹/۶۶ است. با توجه به تغییرات میزان آرسنیک در رسوبات (شکل ۷)، غلظت این فلز در ۱۰ ایستگاه بیش از W.M.S است. بیش‌ترین غلظت آرسنیک در ایستگاه‌های ۱ و ۱۱ (به ترتیب ۱۹/۵ و ۱۹/۶ میلی‌گرم بر کیلوگرم) مشاهده می‌شود. این فلز می‌تواند در اثر عوامل زمین‌زاد و یا انسان‌زاد وارد محیط‌های طبیعی شود (Barringer et al. 2011).

علت بالا بودن غلظت آرسنیک در ایستگاه شماره ۱ احتمالاً به وجود یک واحد مرغداری در نزدیکی این ایستگاه مربوط است چرا که اساساً کودهای مرغی می‌توانند حاوی غلظت بالایی از آرسنیک باشند. غلظت بالای آرسنیک در ایستگاه شماره ۱۱ (۱۹/۶ mg/kg) را نیز می‌توان به وجود زمین‌های کشاورزی وسیع (به ویژه برنج‌کاری) در اطراف این ایستگاه نسبت داد. به طور کلی استفاده از کودهای شیمیایی،

² World Mean Sediments (W.M.S)

است. بالاترین مقادیر این فلز در ایستگاه شماره ۱۲ (۳۸ میلی‌گرم در کیلوگرم) است که تقریباً نزدیک به مقدار میانگین آن در رسوبات میانگین جهانی (۳۳ mg/kg) است. کم‌ترین مقدار مس نیز در ایستگاه شماره ۱۵ (۷ mg/kg) مشاهده می‌شود.

حشره‌کش‌ها و آبیاری با آب‌های حاوی این عنصر در کشاورزی (به ویژه در مزارع برنج)، مهم‌ترین منابع واردکننده آرسنیک به داخل رودخانه‌ها به حساب می‌آیند (Barringer et al. 2011). میزان فلز مس در رسوبات، روندی نوسانی نشان می‌دهد و در بیشتر نقاط نمونه‌برداری کمتر از غلظت W.M.S



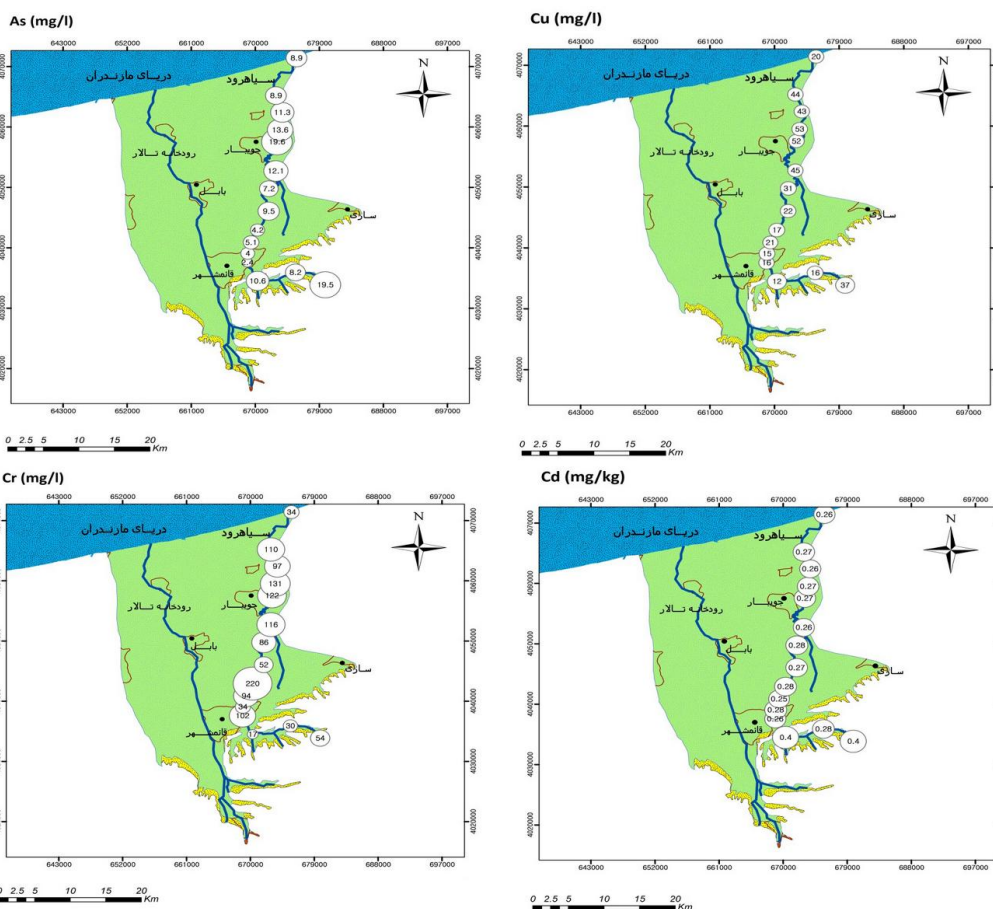
شکل ۶- روند تغییرات درصد رس (الف)، درصد ماده آلی (ب) و pH (ج) نمونه‌های رسوب در طول رودخانه سیاهرود

جدول ۳- غلظت فلزات سنگین اندازه‌گیری شده در نمونه‌های رسوب (کلیه مقادیر بر حسب mg/kg)

Stations	As	Cd	Cu	Pb	Zn	Cr	Ni
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
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

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 این ایستگاه 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 است. با این حال نزدیک بودن غلظت کروم در رسوبات رودخانه سیاهرود به مقدار میانگین آن در رسوبات غیرآلوده جهانی (mg/kg ۲۲) 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 کانی‌های رسی و یا مواد آلی رسوبات می‌شود (Bradl 2005) و به همین علت در رسوبات مورد مطالعه همبستگی بالایی با این دو پارامتر نشان می‌دهد

(شکل ۷). همچنین در نمونه‌های ۱۰، ۱۱، ۱۲ و ۱۳ که بافت رسوبات کاملاً ریزدانه و گلی (رسی) 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 (دانه ریز) بیش‌ترین غلظت را نشان می‌دهد (Kabata-Pendias & Pendias 2001). غلظت کروم نیز در رسوبات رودخانه، از ۱۷ میلی‌گرم بر کیلوگرم (در ایستگاه شماره ۳) تا ۲۲۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم (در ایستگاه شماره ۷) تغییر می‌کند. همان‌طور که از شکل (۷) مشخص است، از ایستگاه شماره ۹ به بعد با افزایش درصد ماده آلی رسوبات و دانه ریزتر شدن آن‌ها بر غلظت فلز کروم در رسوبات نیز افزوده می‌شود تا این‌که در ایستگاه آخر از غلظت آن کاسته می‌شود. ایستگاه



شکل ۷- تغییرات غلظت آرسنیک، مس، کروم و کادمیم در نمونه‌های رسوب در طول رودخانه سیاهرود

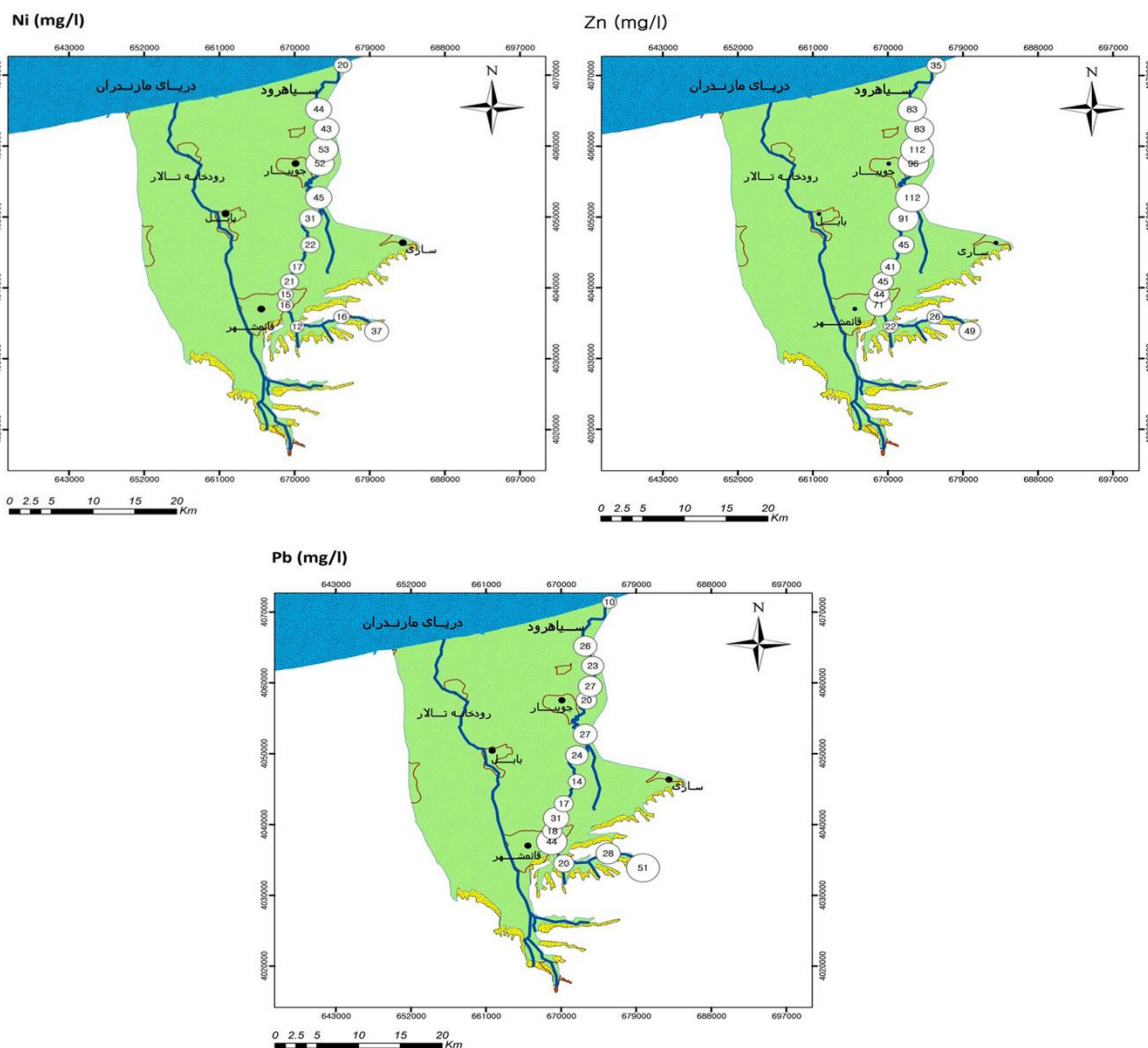
آن در رسوبات جهانی کمتر بوده و تنها در ایستگاه‌های شماره ۱۰ و ۱۲ به ۱۱۲ میلی‌گرم بر کیلوگرم می‌رسد که کمی بالاتر از غلظت W.M.S (۹۵ میلی‌گرم بر کیلوگرم) است (شکل ۸). احتراق سوخت‌های فسیلی و رواناب‌های شهری از مهم‌ترین منابع آلودگی روی در رسوبات به حساب می‌آیند. با این حال غلظت نسبتاً پایین این فلز در رسوبات نشان می‌دهد که این فلز در رسوبات رودخانه دارای منشأ عمدتاً طبیعی است. همچنین بالا بودن نسبی غلظت روی در رسوبات پایین‌دست رودخانه می‌تواند ناشی از بافت دانه ریز و درصد بالای ماده آلی در نمونه‌های رسوب باشد.

غلظت سرب در رسوبات رودخانه سیاهرود به طور میانگین حدود ۲۵ mg/kg است. مطابق شکل (۶) تغییرات سرب در رسوبات رودخانه روندی کاملاً نوسانی داشته و به جز ایستگاه‌های ۷، ۸ و ۱۵ در دیگر نقاط، غلظتی بیش از میانگین رسوبات جهانی را نشان می‌دهد (به ترتیب ۵۱ و ۹۱ میلی‌گرم بر کیلوگرم). انحلال‌پذیری سرب در آب‌های طبیعی بسیار پایین است و به وسیله مواد آلی یا هیدروکسیدهای آهن و منگنز و همچنین کانی‌های رسی موجود در رسوبات، جذب می‌شود. به رغم این سرب ظاهراً در طول رودخانه سیاهرود همبستگی خوبی را با درصد ماده آلی و درصد محتوای 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 (۸) می‌توان دریافت که غلظت سرب در نمونه‌های رسوب در محدوده‌های شهری (به ویژه شهر قائم‌شهر) افزایش نسبی یافته که این می‌تواند به علت ورود این فلز به صورت رواناب‌های شهری به داخل رودخانه باشد. 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) است.

با توجه به شکل (۷) غلظت کادمیم رسوبات از ۰/۲۵ تا ۰/۴ میلی‌گرم در کیلوگرم تغییر می‌کند. غلظت این فلز در همه ایستگاه‌های نمونه‌برداری، بیش از میانگین غلظت رسوبات جهانی (۱۷ mg/kg) است. بیش‌ترین غلظت کادمیم در ایستگاه‌های شماره ۱ و ۳ مشاهده می‌شود. روند تغییرات کادمیم در رسوبات رودخانه تفاوت بارزی با سایر فلزات دارد به طوری که در ایستگاه‌های ابتدایی غلظت آن نسبتاً بالا بوده و در سایر ایستگاه‌ها غلظت آن کم و بیش ثابت است. غلظت بالای این فلز در ایستگاه‌های ابتدایی را می‌توان به وجود واحد مرغداری و احتمالاً تخلیه فاضلاب آن به داخل رودخانه نسبت داد. این فاضلاب‌ها معمولاً دارای ترکیبات فسفات هستند که غلظت بالایی از کادمیم در آن‌ها وجود دارد. این روند خاص تغییرات فلز کادمیم در رسوبات همچنین نشان می‌دهد که ظاهراً درصد ماده آلی رسوبات و محتوای رس آن‌ها بر غلظت این فلز در نمونه‌های رسوب اثرگذار نبوده‌اند. به طور کلی تحرک پذیری کادمیم در pH‌های قلیایی بسیار پایین است و تحت این شرایط می‌تواند از آب به صورت کمپلکس‌های مختلف (مانند CdCO_3) جدا شود (Market & Friese 2000).

میانگین غلظت فلز نیکل در نمونه‌های رسوب مورد مطالعه ۲۹/۶ میلی‌گرم بر کیلوگرم است. همان‌طور که در شکل (۸) مشاهده می‌شود غلظت فلز نیکل در رسوبات در بیشتر نقاط نمونه‌برداری، کمتر از غلظت میانگین رسوبات جهانی (۵۲ mg/kg) است و غلظت آن نیز به سمت پایین‌دست رودخانه با دانه‌ریز شدن رسوبات و افزایش محتوای ماده آلی به طور نسبی افزایش می‌یابد. انحلال‌پذیری 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 & Murray 1999).

از نظر فلز روی نیز غلظت این فلز در نمونه‌های رسوب مورد مطالعه از ۲۲ تا ۱۱۲ میلی‌گرم بر کیلوگرم تغییر می‌کند. غلظت این فلز در بیشتر نقاط نمونه‌برداری، از میانگین غلظت



شکل ۸- تغییرات غلظت نیکل، روی و سرب در نمونه‌های رسوب در طول رودخانه سیاهرود

می‌دهد. همبستگی این فلزات با یکدیگر احتمالاً ناشی از منشأ یکسان یا مشابه آن‌ها در نمونه‌های رسوب رودخانه سیاهرود است، همچنین این فلزات از لحاظ آماری دارای توزیع نرمال بوده ($KS < 0.001$) و روند تغییرات آن‌ها نیز در طول رودخانه تا حد زیادی شبیه به یکدیگر است. این شواهد نشان‌دهنده توزیع همگن این فلزات و در نتیجه طبیعی یا زمین زاد بودن منشأ آن‌ها در رسوبات رودخانه سیاهرود است.

تحلیل رابطه همبستگی بین غلظت فلزات با یکدیگر و خواص فیزیکی شیمیایی رسوبات

در جدول (۴) ضریب همبستگی محاسبه شده به روش پیرسون بین غلظت فلزات و همچنین با خواص فیزیکوشیمیایی نمونه‌های رسوب آورده شده است. بررسی رابطه همبستگی بین عناصر نشان می‌دهد که سه فلز Ni, Cu, Cr در سطح اطمینان ($\alpha = 0.01$) با یکدیگر رابطه مثبت و معناداری نشان می‌دهند. فلز Zn نیز همچنین در سطح معناداری ($\alpha = 0.05$) با سه فلز یاد شده رابطه مثبت نشان

جدول ۴- همبستگی فلزات سنگین و پارامترهای فیزیکوشیمیایی رسوبات

	As	Cr	Cu	Cd	Ni	Pb	Zn	Clay	OM	pH
As	۱									
Cr	۰/۱۲۵	۱								
Cu	۰/۱۹۳	**۰/۵۶۴	۱							
Cd	۰/۰۵۳	-۰/۲۰۱	-۰/۱۷۰	۱						
Ni	**۰/۵۴۸	**۰/۵۸۷	**۰/۵۸۰	-۰/۲۲۱	۱					
Pb	۰/۰۵۴	۰/۰۷۷	۰/۲۰۴	-۰/۰۶۵	۰/۱۱۶	۱				
Zn	۰/۲۸۳	**۰/۶۳۱	**۰/۷۲۲	-۰/۲۶۷	*۰/۷۲۸	۰/۲۲۴	۱			
Clay	*۰/۴۴۱	*۰/۴۲۲	*۰/۴۳۴	-۰/۳۲۳	**۰/۶۵۷	-۰/۲۳۸	*۰/۴۵۸	۱		
OM	**۰/۴۸۹	*۰/۴۲۰	**۰/۵۸۱	-۰/۱۰۵	**۰/۷۰۸	۰/۲۰۲	**۰/۶۶۷	**۰/۵۲۷	۱	
pH	۰/۲۸۲	-۰/۰۷۸	۰/۰۲۰۳	۰/۰۱۱	۰/۰۶۸	۰	-۰/۰۴۹	۰/۰۱۰	/۰۹۸	۱

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

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

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 pHهای 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 حقیقت ماده آلی با فراهم آوردن مکان‌های جذبی (پیوندی) مناسب در رسوب در جذب و کلیتی شدن بسیاری از فلزات در رسوبات 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 نیز عامل مهمی در جذب و تبادل فلزات به حساب می‌آید. در حقیقت کانی‌های رسی با داشتن بار سطحی منفی و سطح واکنشی بالا (به علت دانه ریز بودن) می‌توانند بسیاری از کاتیون‌های چند ظرفیتی و تک ظرفیتی را جذب کنند (Salamons and Forstner 1984).

دو فلز سرب و کادمیم بر خلاف سایر فلزات مورد مطالعه، هیچ‌گونه رابطه آماری مشخصی را با خواص فیزیکوشیمیایی رسوبات نشان نمی‌دهند. به طور کلی این مسأله به خوبی مشخص شده است که فلزات یا عناصری که

در طرف مقابل دو فلز Pb و Cd با هیچ یک از فلزات دیگر رابطه آماری معنادار نشان نمی‌دهند (جدول ۴). شبه فلز As نیز تنها با Ni در سطح معناداری ($\alpha=0.01$) همبستگی نشان می‌دهد. عدم ارتباط دو فلز Pb و Cd با سایر فلزات می‌تواند گویای منشأ متفاوت این فلزات در رسوبات رودخانه سیاهرود است. در این میان موقعیت شبه فلز آرسنیک مشکوک است. رابطه ضعیف این عنصر با نیکل و عدم ارتباط آن با سایر فلزات احتمالاً نشان‌دهنده منشأ 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 است. برای درک بهتر رابطه متغیرها و تعیین منشأ دقیق فلزات، رابطه آن‌ها با خواص فیزیکوشیمیایی نمونه‌های رسوب نیز مورد بررسی قرار گرفت. همان طور که از جدول (۳) مشخص است از میان خواص فیزیکوشیمیایی رسوبات، pH با هیچ یک از فلزات رابطه آماری با اهمیت نشان نمی‌دهد. این امر می‌تواند به بازه اندک تغییرات این پارامتر ($8.02 < \text{pH} < 9$) در رسوبات مربوط است.

نتایج حاصل از آنالیز استخراج ترتیبی و گونه‌سازی فلزات

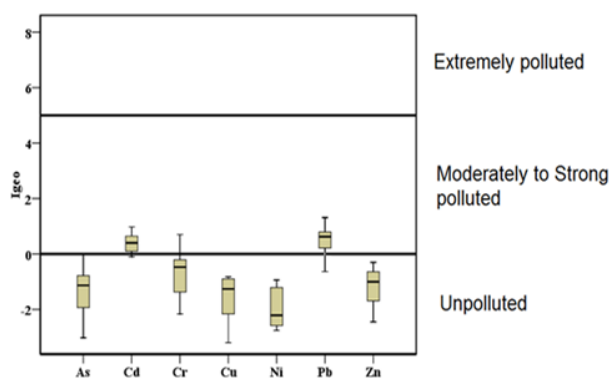
در رسوبات و خاک‌ها فلزات به صورت فازهای ژئوشیمیایی مختلفی حضور دارند که به طور مستقیم بر انحلال‌پذیری و زیست‌دسترس‌پذیری آن‌ها در محیط اثر می‌گذارد. مجموع این فازها در حقیقت غلظت کل فلز در رسوب (یا خاک) را تشکیل می‌دهند. در یک ارزیابی دقیق زیست‌محیطی باید علاوه بر تعیین غلظت کل فلزات، درصد یا بخشی از این غلظت کل که پتانسیل انحلال‌پذیری و تحرک پذیری بیشتری دارد را نیز تعیین کرد. برای تعیین گونه یا فازهای ژئوشیمیایی مختلف فلزات در رسوبات، محققان از روش‌های استخراج ترتیبی چند مرحله‌ای استفاده می‌کنند که در آن‌ها فازهای ژئوشیمیایی مختلف به صورت عملیاتی و با استفاده از حلال‌های مختلف شیمیایی استخراج (جدا) می‌شود. این روش‌ها به طور کلی بر این اصل استوار هستند که زیست‌دسترس‌پذیری (یا انحلال‌پذیری) فلزات سنگین، از مرحله اول استخراج ترتیبی به مرحله نهایی کاهش می‌یابد (Ma & Rao 1997). گونه‌های فلزی که در دو فاز اول قرار می‌گیرند از فلزاتی که با فاز آخر همراه هستند دسترس‌پذیری بیشتری داشته و راحت‌تر از رسوبات شسته شده و وارد ستون آب می‌شوند. از آن‌جا که فلزاتی که دارای منشأ انسانزاد هستند عمدتاً در فازهای غیر-باقیمانده^۲ و فلزات با منشأ طبیعی (زمین‌زاد) در فاز آخر (باقی‌مانده) تجمع می‌یابند. بنابراین از نتایج استخراج ترتیبی نیز می‌توان برای متمایز ساختن دقیق‌تر منشأ آلاینده‌های فلزی در رسوبات استفاده کرد (Rauret et al. 1999).

در این مطالعه با استفاده از روش BCR، گونه‌سازی^۳ یا جزء به جزء شدگی^۴ برخی فلزات (سرب، روی، نیکل، کادمیم) در ۳ نمونه رسوب مورد مطالعه قرار گرفته است. در روش BCR، ۴ فاز اصلی استخراج می‌شود که عبارت‌اند از: فاز تبادل‌پذیر- فاز محلول در آب و اسید (F1)، فاز

منشأ غیرطبیعی (انسان‌زاد) دارند با خواص ذاتی و طبیعی رسوبات رابطه‌ای نشان نمی‌دهند و این به علت منشأ بیرونی یا اگزوژنیک^۱ آن‌ها است. بنابراین دو فلز سرب و کادمیم احتمالاً دارای منشأ غیرطبیعی (انسانزاد) بوده و در اثر ورود فاضلاب‌ها یا رواناب‌ها، غلظت آن‌ها در رسوبات بالا رفته است. شایان ذکر آن که عنصر آرسنیک با درصد ماده آلی و محتوای رس رسوبات رابطه آماری خوبی نشان می‌دهد ($\alpha = 0.01, r = 0.441-0.498$) که این می‌تواند دلیلی بر منشأ عمدتاً زمین‌زاد این عنصر در رسوبات رودخانه سیاهرود است. با این حال بالا بودن غلظت این عنصر به ویژه در ایستگاه‌های پایین‌دست رودخانه می‌تواند دلیلی بر منشأ انسانزاد آن (ورود رواناب‌های کشاورزی) نیز است.

ارزیابی شدت آلودگی در نمونه‌های رسوب

در این مطالعه از ضریب زمین‌انباشت 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 (۱) و نمودار جعبه‌ای ضریب زمین‌انباشت (شکل ۹)، فلزات کادمیم سرب و کادمیم در بخش آلودگی متوسط تا شدید و دیگر فلزات در رده غیرآلوده یا آلودگی خیلی کم قرار می‌گیرند.



شکل ۹- شاخص زمین‌انباشت (Igeo) محاسبه شده برای فلزات

مختلف

² Non-Residual

³ Speciation

⁴ Fractionation

¹ Exogenic

شرایط مساعد (تغییر pH و شرایط اکسیداسیون و احیای محیط) در دسترس موجودات زنده در رسوبات این رودخانه قرار گیرد و از سوی دیگر به عنوان یک فلز آلاینده در رسوبات عمل می‌کند. به طور کلی در رسوبات فاقد آلودگی 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، نشان‌دهنده آلودگی انسانزاد رسوبات به این فلز است.

کادمیم

میانگین درصد حضور فلز کادمیم در ۴ فاز مورد نظر به صورت $F_2 = F_3 > F_4 (> 0.43\%) > F_1 (> 0.60\%)$ به دست آمد. همان‌طور که مشاهده می‌شود بیش از ۵۰ درصد از غلظت کل کادمیم در فاز تبادل‌پذیر و مابقی در فاز باقی‌مانده حضور دارد و در فازهای ۲ و ۳ غلظت آن بسیار اندک است (پایین‌تر از ۰/۰۵ ppb که حد آشکارسازی دستگاه است). مقادیر بالای کادمیم موجود در بخش تبادل رسوبات، پتانسیل بالای دسترس زیستی 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 دسترسی زیستی بالایی داشته و عمدتاً در داخل رسوبات به همراه فازهای غیر باقی‌مانده یافت می‌شود. در رسوبات رودخانه سیاه‌رود با توجه به شواهدی چون غلظت بالای کادمیم ضریب زمین‌انباشت بالاتر از صفر ($I_{geo} > 0$)، 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 می‌توان چنین استنباط کرد که این فلز عمدتاً دارای منشأ انسانزاد یا غیرطبیعی است.

کاهش‌پذیر یا متصل به اکسیدهای آهن و منگنز (F2)، فاز اکسایش‌پذیر یا متصل به مواد آلی و سولفیدها (F3) و فاز باقی‌مانده (F4) (شکل ۳). برای بررسی دقت و صحت نتایج تجزیه استخراج ترتیبی، مجموع غلظت فلزات استخراج شده توسط واکنش گره‌های (حلال‌های) شیمیایی مختلف در مراحل مختلف BCR، با نتایج به دست آمده از تجزیه غلظت کل فلزات مقایسه شده و درصد بازیافت^۱ فلزات مورد مطالعه در طی مراحل استخراج ترتیبی محاسبه گردید. 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 کل داشته و بازیافت‌ها رضایت‌بخش است.

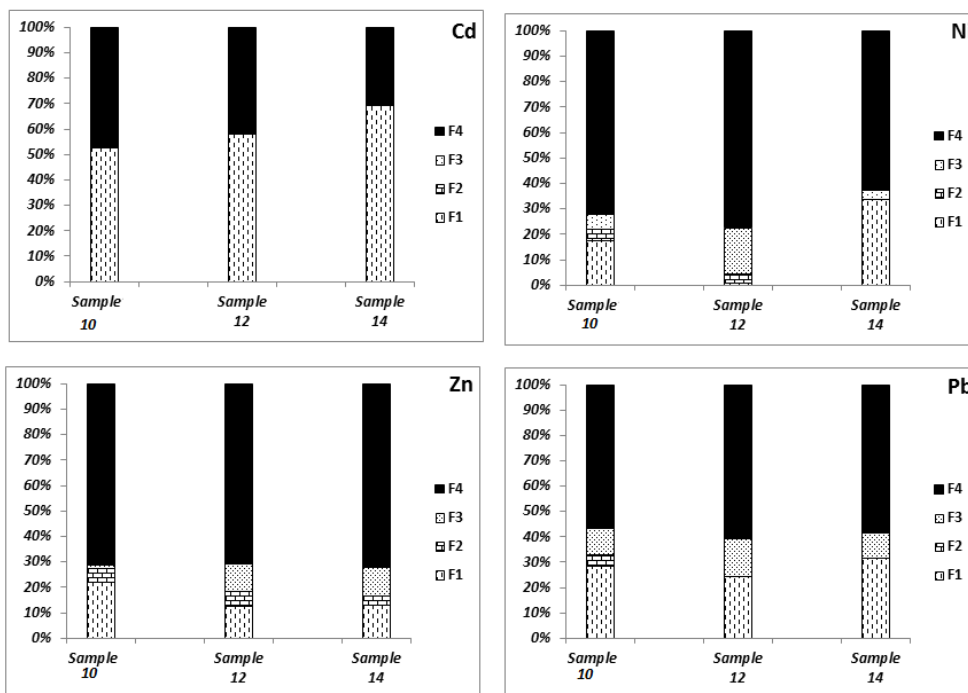
گونه‌سازی فلزات در نمونه‌های رسوب

سرب

درصد همراهی سرب در فازهای تبادل پذیر (F1)، کاهش پذیر (F2)، اکسایش پذیر (F3) و باقی‌مانده (F4) در شکل (۱۰) آورده شده است: با توجه به این شکل، میانگین درصد همراهی سرب در ۴ فاز استخراج شده به این ترتیب است: $F_2 (> 1.1\%) > F_3 (> 0.9/5\%) > F_1 (> 0.31\%) > F_4 (> 0.58\%)$. نمونه‌ها بیش‌ترین غلظت سرب را در فاز باقیمانده و سپس فاز تبادل‌پذیر نشان می‌دهند.

فاز باقی‌مانده در حقیقت بخشی از فلز را در بر می‌گیرد که در ساختمان بلوری کانی‌های سیلیکاته حضور دارد و به سختی از رسوبات جدا می‌شوند بنابراین فلزات تجمع یافته در این فاز خطری برای محیط‌زیست نخواهد داشت (Kersten & Forstner 1995). با وجود حضور قابل توجه فلز سرب در فاز باقی‌مانده رسوبات رودخانه سیاه‌رود (۵۸٪)، حدود ۳۰ درصد سرب از فاز انحلال‌پذیر استخراج شده است. این امر حاکی از آن است که از یک سو این فلز می‌تواند در صورت

¹ Recovery Percent



شکل ۱۰- توزیع گونه‌های مختلف فلز کادمیم، نیکل، روی و سرب در نمونه‌های رسوب ایستگاه‌های ۱۰، ۱۲ و ۱۴

رسوبات رودخانه سیاهرود است.

نیکل

طبق نتایج به دست آمده، بیش‌ترین درصد نیکل (بیش از ۷۵٪) در فاز باقی‌مانده مشاهده شد (شکل ۱۰). به طور کلی ترتیب میانگین درصد همراهی نیکل در ۴ فاز استخراج شده به صورت: $F_4 (77\%) > F_1 (11\%) > F_3 (8.5\%) > F_2 (3.4\%)$ است. بنابراین فلز نیکل در نمونه‌های رسوب دسترس زیستی بسیار پایینی داشته و غلظت آن به ترکیب ژئوشیمیایی 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) نشان می‌دهد و به این علت در سنگ‌ها و مواد حاصل از سنگ‌ها (خاک‌ها یا رسوبات) تمایل زیادی دارد که در داخل شبکه بلوری کانی‌های سیلیکاته و یا همراه با اکسیدهای آهن و منگنز حضور داشته باشد (Kabata-Pendias & Pendias, 2001). بنابراین رخداد بخش اعظم نیکل در فاز باقی‌مانده می‌تواند دلیل دیگری بر منشأ زمین‌زاد یا طبیعی این فلز در

روی

با توجه به شکل توزیع درصد‌های فلز روی در فازهای مختلف (شکل ۱۰) مشاهده می‌شود که بخش اعظم این فلز در رسوبات از فاز باقی‌مانده و تنها ۳۰ درصد آن از سایر فازهای استخراج شده است. این امر نیز نشان‌دهنده آن است که فلز روی در رسوبات رودخانه سیاهرود دسترسی زیستی کمی داشته و عمدتاً در ساختار کانی‌های تشکیل‌دهنده رسوب قرار دارد. این مسأله به همراه همبستگی بالای روی با درصد محتوای رس نمونه‌ها به منشأ طبیعی این فلز در رسوبات رودخانه دلالت دارد. با این حال مجموع درصد‌های فلز روی در دو فاز F_2 و F_3 نشان می‌دهد $(F_2 (4\%) > F_3 (8\%) > F_1 (17\%) > F_4 (71\%)$ که با تغییر pH و شرایط رداکس، این فلز می‌تواند احتمالاً از سطح رسوبات آزاد شده و وارد فاز محلول شود. همان‌طور که قبلاً گفته شد در رسوبات مورد

فلزاتی چون سرب و کادمیم در همه نقاط نمونه‌برداری، بیش از غلظت میانگین رسوبات جهانی است. همچنین همبستگی مثبت و معناداری بین غلظت برخی فلزات چون آرسنیک، مس، نیکل و روی با میران ماده آلی و درصد رس مشاهده گردید که نشان‌دهنده تأثیر این عوامل بر تغییرات غلظت این عناصر در نمونه‌های رسوب است. با توجه به ضرایب زمین‌انباشت محاسبه شده برای هر فلز آشکار شد که در میان فلزات مورد مطالعه، دو فلز کادمیم و سرب دارای بیش‌ترین درجه آلودگی هستند. محاسبه این ضریب در کنار شواهد دیگر چون همبستگی بالای فلزاتی چون نیکل، کروم و روی با درصد ماده آلی و درصد رس نشان می‌دهد که فلزات مزبور عمدتاً دارای منشأ زمین‌زاد بوده و در مقابل فلزاتی چون کادمیم و سرب و تا حدی آرسنیک دارای منشأ انسان‌زاد (تخلیه فاضلاب‌های شهری، نساجی و رواناب‌های شهری و کشاورزی) هستند. نتایج حاصل از آنالیز استخراج ترتیبی چهار مرحله‌ای (روش BCR) نیز مشخص ساخت که دو فلز Cd و Pb عمدتاً در فاز تبادل‌پذیر و فلزات روی و کروم در فاز چهارم (فاز باقی‌مانده) تجمع یافته‌اند که موید منشأ عمدتاً انسان‌زاد سرب و کادمیم و منشأ عمدتاً طبیعی دو فلز روی و کروم در نمونه‌های رسوب رودخانه سیاهرود است.

منابع

رستمی، ش.، ۱۳۹۱، ارزیابی کیفیت و آلودگی آب و رسوبات بستر رودخانه سیاهرود، منطقه قائم‌شهر، استان مازندران، پایان‌نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه صنعتی شاهرود، ۱۶۶ ص.

پوراصغر، م.، نوربخش، ج.، قنبری، ن.، و ع. یداللهی، ۱۳۸۷، بررسی وضعیت کیفی شش رودخانه مازندران با استفاده از شاخص NSFQI، دومین همایش تخصصی مهندسی محیط‌زیست.

دانشمند، ف.، و ح. کریمی، ۱۳۸۲، نقشه زمین‌شناسی قائم‌شهر با مقیاس ۱:۱۰۰۰۰۰، سازمان زمین‌شناسی کشور.

مطالعه غلظت فلز روی پایین است این مسأله در کنار دلایل دیگری چون همبستگی بالای آن با فلزاتی چون کروم و همچنین رخداد این فلز در فاز باقی‌مانده همگی نشان می‌دهند که منشأ فلز روی در رسوبات رودخانه سیاهرود عمدتاً طبیعی است.

برای تعیین شدت آلودگی (با استفاده از داده‌های گونه‌سازی عناصر) و همچنین ارزیابی ریسک احتمالی حاصل از حضور گونه‌های دسترس‌پذیر در نمونه‌های رسوب، از شاخص کد ارزیابی ریسک^۱ استفاده گردید (Singh et al. 2005). این کد، با به‌کارگیری مقیاسی برای مجموع درصد فلزات در فاز اول (فاز محلول در اسید-آب: % Exc Carb)، دسترس‌پذیری فلزات در رسوب را ارزیابی می‌کند. بر مبنای این مقیاس، اگر درصد فلز در این فاز کم‌تر از ۱ باشد، فاقد ریسک، مقادیر بین ۱۰-۱ 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 است. بر این اساس، میانگین مجموع درصد فلزات در فاز اول برای فلزات مورد مطالعه در رسوبات به صورت زیر تغییر می‌کند: $Ni > Zn > Pb > Cd$. بنابراین بر مبنای نسبت‌های به دست آمده، ریسک احتمالی عناصر مورد مطالعه (از نظر رها شدن از سطح رسوب و وارد شدن به زنجیره غذایی) به صورت زیر طبقه‌بندی می‌شود: فلز کادمیم دارای ریسک بالا، سرب دارای ریسک متوسط، روی و نیکل دارای ریسک پایین.

نتیجه

این پژوهش با هدف بررسی تغییرات غلظت فلزات سنگین، ارزیابی میزان آلودگی و تعیین فازهای ژئوشیمیایی فلزات سنگین در رسوبات رودخانه سیاهرود انجام گردید. بر اساس نتایج به دست آمده مشخص گردید که تغییرات غلظت بیشتر فلزات سنگین در طول رودخانه یکنواخت نبوده و غلظت

¹ Risk Assessment Code (RAC)

- Market, B., and K. Friese, 2000, Trace Elements, Their Distribution and Effects in the Environment: Elsevier, 582 p.
- McLennan, S.M., and R.W. Murray, 1999, Geochemistry of Sediments. In: C. P. Marshall, and R.W. Fairbridge (Eds.), *Encyclopaedia of geochemistry*: Kluwer Academic Press, Dordrecht, p. 384-387.
- Muller, G., 1979, Index of geoaccumulation Müllein sediments of the Rhine River: *Geology*, v. 2, p. 108-118.
- Owens, P.N., and A.J. Collins, 2006, Soil Erosion and sediment redistribution in river catchments: Measurement, Modeling and Management: CABI, 328 p.
- Qishlaqi, A., F. Moore, and G. Forghani, 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*, v. 172, p. 374-384.
- Rauret, G., J.F. López-Sánchez, A. Sahuquillo, R. Rubio, C. Davidson, A. Ure, and P. Quevauviller, 1999, Improvement of the BCR three step sequential extraction procedure prior to the certification of new sediment and soil reference materials: *Journal of Environmental Monitoring*, v. 1, p. 57-61.
- Rayment, G.E., and F.R. Higginson, 1992, *Australian Laboratory Handbook of Soil and Water Chemical Methods*: Inkata Press, Sydney, 330 p.
- Salamons, W., and U. Förstner, 1984, Trace metal analysis on polluted sediments, Evaluation of environmental impact: *Environmental Technology Letters*, v. 1, p. 506-517.
- Singh, M., G. Muller, and L.B. Singh, 2005, Geogenic distribution and baseline concentration of heavy metals in sediments of the Ganges River, India: *Journal of Geochemical Exploration*, v. 80, p.1 - 17.
- Westrich, B. and U. Förstner, 2005, Sediment dynamics and pollutant mobility in rivers SEDYMO. Assessing catchment-wide emission-immission relationships from sediment studies. *Journal of Soils and Sediments*, v. 5, p.197-200.
- Allen, S.E., H.M. Grimshaw, J.A. Parkinson and C. Quarmby, 1974, *Chemical analysis of ecological materials*: Blackwell, Wiley-Interscience, New York, 565 p.
- Barringer, J., P.A. Reilly, D. D. Eberl and A. E. Blum, 2011, Arsenic in sediments, groundwater, and stream water of a glauconitic Coastal Plain terrain, New Jersey, USA—Chemical fingerprints for geogenic and anthropogenic sources: *Applied Geochemistry*, v. 26, p.763-776.
- Bowen, H.J.M., 1979, *Environmental chemistry of the elements*: Academic Press, New York, 333p.
- Bradl, H.B., 2005, Heavy metals in the Environment. In: A. Hubbard (Ed.), *Interface Science and Technology*: Elsevier, 269 p.
- Chakraborty, P., P.V.R. Babu, and V.V. Sarma, 2012, A study of lead and cadmium speciation in some estuarine and coastal sediments: *Chemical Geology*, v. 294, p. 217-225.
- Forghani, G., F. Moore, S. Lee, and A. Qishlaqi, 2009, Geochemistry and speciation of metals in sediments of the Maharlu Saline Lake, Shiraz, SW Iran: *Environmental Earth Science*, v.59, p.173-184.
- Gao, S., J. William, A. Randy, and J. Bold, 1997, Simultaneous sorption of Cd, Cu, Ni, Zn, Pb, and Cr on soils treated with sewage sludge supernatant: *Water, Air and Soil Pollution*, v. 93, p. 331-345.
- Kabata-Pendias, A. and H. Pendias, 2001, *Trace elements in soils and plants*: CRC Press, Boca Raton, 413 p.
- Kersten, M., Forstner, U., 1995, Speciation of trace metals in sediments and combustion waste. In: A. M. Ure, and C.M. Davidson (Eds.), *Chemical Speciation in the Environment*: Blackie Academic and Professional, London, p. 234-275.
- Lin, J.G., and S.Y. Chen, 1998, The relationship between adsorption of heavy metal and organic matter in river sediments: *Environment International*, v. 24, p. 345-352.
- Ma, L.Q, and G.N. Rao, 1997, Chemical fractionation of cadmium, copper, nickel, and zinc in contaminated soils: *Journal of Environmental Quality*, v. 26, p. 259-264.

