فصلنامه علمی پژوهشی زمین شناسی محیط زیست
سال سیزدهم، شماره ۴۸، پاییز ۹۸

ارزیابی توزیع زیست محیطی فلزات سنگین در رسوبات رودخانه دوهزار با استفاده از شیوه های آماری چند متغیره و شاخص های زیست محیطی

محمد رضا انصاری [۱*] ، سحر سرتیپی یاراحمدی [۲] و حنانه السادات نصر [۳]

۱- استادیارگروه زمین شناسی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد چالوس، چالوس، ایران.rezaansari2@gmail.com
۲- دانشجوی دکتری گروه آلودگی محیط زیست، دانشگاه برگن، برگن، نروژ.sartipi.sahar65@gmail.com
۳- کارشناس ارشد زمین شناسی گروه علوم زمین، دانشگاه آزاد اسلامی واحد چالوس ، چالوس، ایران.hananasr966@gmail.com

چکیده

رسوبات رودخانه دو هزار تنکابن حاوی مقادیر فلزات سنگین بالایی بوده و به این منظور، رسوبات این رودخانه، برای تعیین غلظت فلزات سنگین و شدت آلودگی، تحت آنالیز شیمیایی واقع شدند. در واقع، هدف این پژوهش، ارزیابی میزان آلودگی فلزات سنگین As، Pb، Ni، Mn، Cr، Zn، Mo، Cu،Co، Fe در رسوبات رودخانه ایی بوده است. در این پژوهش، شاخصهای آلودگی نظیر ضریب آلودگی، شاخص بار آلودگی، فاکتور غنی شدگی و شاخص زمین انباشتگی استفاده شد، و لذا با توجه به میانگین غلظت عناصر سنگین در کلیه ایستگاه ها بیشترین مقدار میانگین عناصر متعلق به عنصر آهن بوده و کمترین میانگین غلظت عناصر متعلق به عنصر مولیبدن می باشد ، بنابراین میانگین تغییرات غلظت عناصر بشرح زیر می باشد Fe> Mn> Zn> Cr> Ni> Pb> Cu> Co> As> Mo غلظت فلزات سنگین در نمونه های قابل بررسی ارزیابی شد. با توجه به محاسبه شاخص زمین انباشتگی برای فلزات سنگین با توجه به جدول کلاسه بندی فاکتور EF بیشترین تعداد ایستگاهها با ۸۴،۸۸ درصد در طبقه دوم به معنی آلودگی متوسط قرار گرفته اند و مابقی ایستگاهها با ۱۲،۷۹درصد در طبقه اول به معنی فاکتور آلودگی پائین و ۲،۳۳ درصد در طبقه سوم آلودگی قابل توجه قرار گرفته اند. در این پژوهش از مطالعات آماری ضریب همبستگی و آنالیز خوشه ای و آنالیز فاکتور جهت یافتن منشأ فلزات سنگین موجود در رسوبات، الگوی پراکنش عناصر و ارزشیابی زیست محیطی وضعیت موجود در منطقه مورد مطالعه کمک گرفته شد. نتایج به دست آمده از مطالعات ژئوشیمیایی، آماری به کارگیری صحیح آمار چند متغیره و محاسبه شاخص های آلودگی، فاکتور غنی شدگی، شاخص زمین انباشتگی، ضریب آلودگی و شاخص بار آلودگی برای نمونه های رسوب، تأییدکننده غلظتهای بالای این فلزات است. نتایج به دست آمده از آنالیز فاکتوری و آنالیز خوشه ای میزان بار فلز سنگین بر نمونه های رسوبات منطقه مورد مطالعه با نتایج حاصل از محاسبه ضریب آلودگی برای ایستگاه های نمونه برداری مطابقت کامل دارد.

واژگان کلیدی: رودخانه دو هزار، شاخص غنی شدگی، فلزات سنگین، آنالیز خوشه ای، آنالیز فاکتور عاملی.

مقدمه

فلزات سنگین به عناصر کمیابی اطلاق می شوند که اغلب به عنوان آلاینده های محیطی شناخته شده و ورود آنها به آبها و سیستمهای گیاهی و جانوری نشان بر حضور آلاینده های انسانی یا طبیعی است . منبع اصلی این فلزات در سیستمهای آبی، فرسایش خاکها و صخره ها و فعالیتهای انسانی (زهکشی اراضی و تغییر کاربری اراضی)، تخلیه فاضلابهای

شهری و صنعتی در بدنه آبها و سپس توزیع مساوی بین فلزات در رسوبات و خاک و آبهای زیر زمینی یا آبهای سطحی می باشد (Chabukdhara, Nema, 2012) .به طور کلی سیستمهای آبی کمتر از ۱٪ آلودگی را به صورت محلول در خود نگه داشته و در حالیکه ۹۹٪ آلودگی جذب منابع خاک و رسوبات می شوند، از اینرو محیطهای آبی بدلیل ذخیره و حمل فلزات سنگین به عنوان عامل توضیع آلودگی ها شناخته می شوند. رسوبات و آبهای سطحی غالبا"بتوسط آلاینده های گوناگون از جمله فلزات سنگین که در اثر تخلیه فاضلابهای شهری و صنعتی ایجاد می شوند آسیب پذیر و آلوده می شوند و به دلیل تمایل شدید جذب فلزات سنگین در منابع خاک و رسوبات، اثرات مخرب بالایی بر روی زندگی عمومی مردم خواهند داشت.تجمع فلزات سنگین در چرخه غذایی نیز دارای اثرات قابل ملاحظه ای بر روی سلامت انسانها در طولانی مدت داشته و لذا تعیین کیفیت رسوبات با توجه به اینکه به صورت عمده ای جاذب آلودگی های مختلف مثل فلزات تخلیه شده در محیط زیست هستند به عنوان یک اندیکاتور مهم زیست محیطی برای ارزیابی آلودگی منابع آب و اثرات آن ها بر زندگی انسانی نیز مورد شناسایی قرار می گیرد.

آلودگی فلزات سنگین در محیط زیست تحت تاثیر یک تغییرات وسیع جهانی است که بعلت عدم تخریب و تجزیه پذیری بیولوژیک آنها در طبیعت برای مدت طولانی پایدار می باشند. (Chabukdhara,Nema, 2012).ظرفیت جذب رسوبات با کاهش اندازه ذرات افزایش می یابد و عمدتا به عوامل شیمیایی نظیر نوع پیوندها ، Ph و پتانسیل اکسیداسیون و احیا وابسته هستند . از اینرو عناصر کمیاب و فلزات سنگین بعد از جذب بتوسط رسوبات می توانند دوباره به منابع و محیط های آبی باز گردند ، همچنین کانی شناسی و اندازه ذرات تشکیل دهنده رسوبات بر روی تمرکز غلظت فلزات سنگین در رسوبات بسیار موثربوده و حتی این عناصر کمیاب می توانند در مواد ارگانیک مثل کربو هیدراتها نیز متمرکز شوند. (Bartoli , 2012)

فلزات سنگین ناشی از فعالیت های انسانی به راحتی با رسوبات معلق ایجاد پیوند های ضعیف هیدروکسیل و یا با واکنش های ضعیف شیمیایی و فیزیکی بتوسط رسوبات جذب و در نتیجه می توانند براحتی از رسوبات جدا و مجددا به محیط های آبی وارد شوند. طیف وسیعی از روشهای گوناگون برای مشخص کردن آلودگی خاک وجود دارد. در تمام این روشها تلاش این است که بر اساس مقایسه مناطق، تحلیلهای آماری و استفاده از غلظت مرجع میزان آلودگی مشخص شود. بر همین اساس، تاکنون این روشها به شکلهای مختلف طبقه بندی شده اند. این روشها در یک طبقه بندی به دو دسته کیفی مانند تجزیه مؤلفه های و فاکتور عاملی اصلی و از لحاظ کمی مانند فاکتور غنی شدگی و شاخص زمین انباشتگی شناخته می شوند و بهمین جهت اندازه گیری میزان فلزات سنگین در رسوبات روش نامناسبی برای تعیین سطح آلودگی فلزات سنگین ناشی از منابع آنتروپوژنیک و یا طبیعی بوده و شیوه های ارزیابی زمین شناسی نظیر فاکتور غنی شدگی و شاخص زمین انباشتگی برای تعیین درجه آثار فعالیتهای انسانی بر رسوبات به طور موفقیت آمیزی مورد استفاده قرار گرفته است.بنابراین انتخاب شیوه های مناسب آماری نتایج معنا دار و تفاسیر مناسبی را از مجموعه داده ها ایجاد می کند و همچنین به طور خاص تکنیکهای آماری چند متغیره شامل PCA, CA نیزبه میزان قابل توجهی در مطالعات زیست محیطی مورد استفاده قرار می گیرد این مطالعات شامل اندازه گیری و مانیتور کردن فلزات سنگین در محیط زیست می باشد. تحلیل مؤلفه های اصلی (PCA) و تعیین ضریب KMO به منظور منشأیابی عناصر موجود در رسوبات به کرات در مطالعات مختلف استفاده شده است و معمولا قاعده این است که فلزاتی که در کنار یکدیگر قرار

گرفته اند به احتمال زیاد از منابع کنترل کننده یکسان مشتق می شوند.

منطقه مورد مطالعه

هدف از انجام این پژوهش تعیین سطح فلزات سنگین و عوامل آلاینده رسوبات رودخانه دو هزار در شمالی ترین بخش از کشور ایران بوده و لذا منطقه مورد مطالعه در استان مازندران و جنوب شهرستان تنکابن در حاشیه رودخانه دو هزار و در محدوده عرض های جغرافیایی °36-″36 °36 ″39 شرقی و طولهای جغرافیایی ″50 °50-″42 °50 شمالی در یک منطقه کاملا " کوهستانی و با پوشش متراکم جنگلی واقع گردیده است .برای دسترسی به بعضی از قسمتهای این منطقه دشواری های زیادی وجود دارد بطوریکه هیچگونه جاده ای برای تردد وجود نداشته و دارای شیب توپوگرافی شدید و عمدتا صعب العبور بوده است برای دسترسی به محدوده مورد مطالعه می بایست از طریق جاده جنگلی و درجه ۲ تنکابن به ارتفاعات دو هزار استفاده کرد بطوریکه پس از عبور از شهرستان تنکابن و بخش خرم آباد و ادامه مسیر در جهت دره دو هزار وارد منطقه مورد مطالعه خواهیم شد. با توجه به کوهستانی بودن محدوده مطالعاتی و واقع شدن آن در جنوب دریای خزر و دامنه های شمالی رشته کوههای البرز، میزان بارندگی در این ناحیه سالانه نزدیک به ۱۹۰۰ میلیمتر و در فصول سرد سال عمدتا به صورت برف می باشد . با توجه به ساختارهای زمین شناسی ، وجود سازند های متعلق به پالئوزوییک تا مزوزوئیک بهمراه واحد های سنگی آتشفشانی ، وبژگیهای طبیعی، پستی و بلندی در منطقه و وضعیت خاص اقلیمی و آب و هوا شهرستان تنکابن دارای رودهای متعددی می باشد. رودها مسیر جنوبی- شمالی دارند و همگی از کوههای البرز سرچشمه می گیرند و پس از طی مسیر خود به دریای خزر می ریزند. طول رودخانه ها غالبا کوتاه بوده و حوضه آبریز آنان محدود است هرچند اکثر رودخانه های کوچک این منطقه دارای رژیم بارانی هستند و، رودخانه های نظیر رودخانه دو هزار دارای حوضه آبریز وسیع و رژیم برفی- یخچالی بوده و از دبی قابل توجه برخوردارند و پس از پیوستن با رودخانه سه هزار نهایتا به به رودخانه چشمه کیله منتهی می گردند.

نمونه گیری و آماده سازی رسوبات

در این پژوهش رسوبات رودخانه ای از ۸۶ ایستگاه در امتداد و انشعابات اصلی رودخانه و از محل انباشته شدن رسوبات در قسمت های کم انرژی رودخانه اخذ وپس از خشک کردن ، نمونه های رسوب از الک ۸۰مش عبور داده شد و سپس در بسته های پلی اتیلنی با نامهای(s1-s86) و در دمای ۴ درجه سانتیگراد نگهداری شدند. پس از عبور نمونه های خشک شده از الک < 2mm بتوسط آسیاب کروم آنها را به ذرات ریزتر از 180nm تبدیل و نهایتا پودر نمونه ها بتوسط محلول HCl و HNO3 با نسبت 3:1 هضم و بتوسط دستگاه ICP-MS در آزمایشگاه Amdel استرالیا تحت آنالیز واقع گردید.روشهای شیمیایی و ژئو شیمیایی برای تعیین آلودگی فلزات سنگین در رسوبات رودخانه ای به صورت زیر می باشد :

- ارزیابی ژئوشیمیایی و آماری داده ها

منابع موثر در آلودگی رسوبات به منظور کنترل و حداقل کردن اثرشان در ترکیب رسوبات باید بهتر شناخته شوند. با این حال ارزیابی نقش منابع متعدد در منطقه تحت مطالعه امری سخت و طاقت فرسا بوده و بهمین سبب می بایست با استفاده از روش های آماری چندمتغیره، مانند تجزیه مولفه های اصلی (PCA) ،آنالیز فاکتور(FA) و تجزیه خوشه ای(CA) ابزارهای قدرتمندی برای جداسازی منابع موثر در آلودگی را در اختیار محققین قرار گیرد. این تکنیکها برای تمایز و تفاوت بین منابع طبیعی مختلف که موجب تغییرات در ترکیب رسوبات و برای شناسایی منابع آلودگی

که تاثیرگذار در مقدار فلزات در رسوبات هستند استفاده شده است. تجزیه مولفه های اصلی، یک تکنیک مفید آماری است که برای یافتن الگوها در دادهها با بعد زیاد کاربرد دارد. به بیان دیگر این تکنیک راهی است برای شناسایی الگوها در مجموعه داده ها و نشان دادن دادهها به طریقی که شباهت و اختلافها را برجسته نماید . بهمین جهت در صورت عدم دسترسی به امکانات لازم، می‌توان از شیوه هایی نظیر آنالیز خوشه ای نیز جهت منشایابی عناصر سنگین در رسوبات استفاده کرد. تجزیه خوشهای، یکی از روشهای آماری چندمتغیره که در این مطالعه به منظور منشایابی آماری عناصر استفاده کرد، همچنین از ضرایب همبستگی بدست آمده نیز می توان برای ضرایب تشابه و رسم دندروگرام استفاده کرد. درخت خوشه ای گزینه های هموزن را به هم متصل میکند تا خوشه های بزرگتر ایجاد شود و تشابهات بین نمونه ها را سنجش و ارزیابی می نماید

آنالیز خوشه ای

هدف آنالیز خوشه ای شناخت متغیرهای شبیه به یکدیگر در یک خوشه یا گروه بر پایه شباهتهای یک رده و یا عدم شباهت با رده و کلاسهای دیگر می باشد (Spark, 2000) . آنالیز خوشه ای (CA) فاصله بین نمونه ها رابرازش و اندازه گیری کرده و متغیرهایی که بیشترین شباهت را با یکدیگر دارند را در یک خوشه قرار می دهند و این مکانیسمها تا زمانی که همه متغیرها در خوشه های مختلف قرار گیرند ادامه دارد (Danielsson, 1999) و با توجه به اینکه نتایج بدست آمده بصورت دو بعدی نمایش داده می شوند که به دندروگرام معروف می باشد . در این پژوهش از روش Ward جهت ترسیم دندروگرام استفاده گردید : . (Chabukdhara , Nema 2012)

$$D_{ij}^2 = \sum_{k=1}^{n} (Zik - Zjk)^2$$

$$Z_{ik} = X_{ik} - \mu_k / \sigma_k$$

D_{ij} فاصله مربعات اقلیدسی بین عوامل I و j می باشد Z_{ik} و Zjk مقدار نرمال شده متغیر k می باشد که حداقل آن متاثر از تفاوت واحد های اندازه گیری شده و واریانسها و داده های بدون بعد ارائه شده است علاوه بر این X_{ik} و μ_k و σ_k به ترتیب داده های اندازه گیری شده ، میانگین و انحراف از معیار ناشی از متغیر k می باشد. [Chabukdhara ,Nema 2012]

آنالیز مولفه اصلی

آنالیز تحلیل عاملی (PCA)یک تکنیک تحلیلی قدرتمند برای تبدیل متغیرهای اندازه گیری شده به متغییر هایی جدید و نا همبسته و شناخت مجدد از الگوی طراحی داده ها می باشد ،که ترکیب خطی از متغیرهای اصلی می باشد. مقادیر ویژه و بردارهای ویژه از ماتریس کواریانس متغیرهای اصلی محاسبه و مقادیر ویژه PCs از واریانس متغییرهای اصلی اندازه گیری میشود ، مشارکت متغیرهای اصلی جهت اندازه گیری PCs به امتیاز دهی ،بارگذاری و جایگذاری عوامل اصلی در ماتریکس عددی مرتبط می باشد. تحلیل عاملی و یا آنالیز فاکتوری روشی برای بررسی و مطالعه هم زمان تغییرات متغیرهای مورد بررسی در یک نقطه و انعکاس نحوه تغییرات آن‌هاست .مهم ترین مسئله در آنالیز فاکتوری ، اصل بیان همبستگی بین مقادیر غلظت عناصر به منظور نمایش الگوی تغییرات هم زمان آن ها در یک مکان است. به‌این منظور ابتدا باید میزان اعتبار آنالیز فاکتوری روی غلظت فلزات سنگین بررسی شود . اجزای اصلی (PCS) در رابطه زیر بیان شده است.
(Singh et al., 2005)

$$Z_{ij} = a_{i1} X_{1j} + a_{i2} X_{2j} + \ldots + a_{im} X_{mj}$$

که در آن Z نمره مولفه است، a بارگذاری جزء دیگر، x مقدار اندازه گیری متغیر، i تعداد جزء است، J تعداد نمونه و m تعداد کل متغیر است. در اینجا، PCA برای استخراج مولفه های اصلی قابل توجهی (PCS) از مجموعه داده های رسوب از تمام سایت های نمونه برداری برای ارزیابی

تغییرات مکانی فلزات در رسوبات انجام شد ، که احتمالا در شناسایی سهم منابع توزیع برخی از فلزات سنگین کمک می کند.

شاخص غنی شدگی (EF)

شاخص غنی شدگی یک شاخص ژئوشیمیایی است بر مبنای تخمین آلودگی به تغییرات غلظت شیمیایی طبیعی در رسوبات بوده و در واقع یک رابطه خطی بین عناصر مرجع نظیر Fe یا Al با دیگر عناصر برقرار بوده و به همین جهت می توان آلودگی های طبیعی را از انسانی جدا کرد، لذا شاخص غنی شدگی (Enrichment Factor)یک شاخص ژئوشیمیایی بر اساس شرایط طبیعی رسوبات بوده و همچنین عناصر مرجع می بایست یکسری ضابطه ها را در نظر قرارداد:

۱- غلظت بالا در رسوبات
۲- جدا بودن از توزیع انسانی
۳- به راحتی با استفاده از تکنیک آنالیتیکی تعیین می شود
۴- درون نمونه ها آلودگی ایجا د نمی کند

این عناصر که اغلب به عنوان عنصر مرجع هستند AlوFe می باشند.

EF= (Me/Fe) sample/ (Me/Fe) background

(Me/Fe) sample رنج فلز مورد نظر تقسیم بر آهن درون نمونه ها و (Me/Fe) background ارزش حد زمینه ژئوشیمیایی هر فلز بر حد زمینه ژئوشیمیایی آهن است. حد زمینه طبیعی ژئوشیمیایی برای فلزات با استفاده از سطح میانگین مقادیر پوسته اولیه زمین که توسط (Clarke, 1924) ارایه شده محاسبه می گردند و بهمین جهت مقادیر فاکتور غنی شدگی(جدول ۱) به صورت زیر طبقه بندی می شود :

Cr =35 PPM, Mn=550 PPM, Fe=32000 PPM, As=1.30 PPM, Co=3.80 PPM, Cu=11.50 PPM, Mo=0.75 PPM, Ni=14 PPM, Pb=11.50 PPM, Zn=33.50 PPM

شاخص زمین انباشتگی

شاخص زمین انباشتگی به وسیله Muller 1979 جهت ارزیابی میزا ن آلودگی فلزات سنگین و عوامل آلاینده در رسوبات معرفی گردید. شاخص زمین انباشتگی قادر است عوامل آلاینده و سطح آلودگی ها را با توجه به غلظت های پیش صنعتی و یا غلظت های طبیعی اولیه تخمین و ارزیابی کند(Audry, 2004) .

به همین سبب برای تفکیک سهم عوامل طبیعی از عوامل انسانی در تمرکز فلزات سنگین در رسوبات از شاخص زمین انباشتگی استفاده می شود . این اندیس نسبت غلظت فلزات سنگین در نمونه های سطحی به غلظت آنها در بخش زمینه , میزان غنی شدگی آنها را در اثر عوامل انسانی نشان می دهد .که از طریق رابطه زبر محاسبه می‌شود:

Igeo=Log 2 (Cn/1.5Bn)

Cnغلظت فلزات ، Bn حد زمینه ژئوشیمیایی فلزات و ۱,۵ به عنوان فاکتور برای متغیرهای ژئولوژیکی عناصر سنگین مورد استفاده قرار می گیرد .در اینجا هم به دلیل عدم دسترسی به ارزش اصلی حد زمینه فلزات همچون EF از مقادیر کلارک فلزات استفاده می‌شود (جدول ۲). شاخص زمین انباشتگی با توجه به جدول زیر طبقه بندی و مورد استفاده واقع می شود.

فاکتور آلودگی (Contamination Factor)

بر اساس فاکتور آلودگی، می توان مقدار فلزات را نسبت به مقدار طبیعی آن ها سنجید و میزان آلایندگی خاک را تعیین کرد جهت تعیین پتانسیل آلودگی خاک به عناصر سنگین از این فاکتور استفاده می شود . ضریب آلودگی از تقسیم کردن غلظت عنصر در نمونه برداشت شده به غلظت همان عنصر

در نمونه زمینه به دست می آید که بر اساس رابطه زیر برای داده های خام متغیر مذکور محاسبه می شود.

معادله $CF=\frac{Cn}{Bn}$

در رابطه فوق CF فاکتور آلودگی ، Cn غلظت عنصر در نمونه آلوده وBnغلظت همان‌عنصردرنمونه‌استاندارد، پوسته زمین و یا غلظت زمینه طبیعی منطقه می‌باشد.(Shamsodin et. All, 1394)مقادیر فاکتور آلودگی به صورت زیر طبقه بندی می شود(جدول ۳).

جدول۱ - جدول کلاسه بندی شاخص غنی شدگی *(EF)*

Enrichment status	Class EF
No enrichment	<۱
Minor enrichment	1-3
Moderate enrichment	3-5
Moderately severe enrichment	5-10
severe enrichment	10-25
Very severe enrichment	25-50
Extremely severe enrichment	50<

جدول۲- طبقه بندی شاخص زمین انباشتگی *(Igeo)*

Sediment quality	Class Igeo
Practically Uncontaminated	<۰
Uncontaminated to moderate	0-1
Moderate	1-2
Moderate to strong	2-3
Strong	3-4
Strong to very strong	4-5
Very strong	5<

جدول ۳- جدول طبقه بندی فاکتور آلودگی *(CF)*

Contamination Factor	Class CF
low contamination factor	$C_f < 1$
:moderate contamination factor	$1<C_F <3$
considerable contamination factor	$3<C_F <6$
very high contamination factor	<6

شاخص بار آلودگی

شاخص بار آلودگی (PLI) توسط تاملینسون و همکاران (۱۹۸۰) نیز به منظور بررسی اثر آلودگی متقابل از اندازه گیری نه فلز در این مطالعه مورد بررسی قرار گرفت. این شاخص به عنوان معادله زیر بیان می شود که در آن CF عامل آلودگی به دست آمده با محاسبه بین غلظت هر فلز و ارزش پس زمینه آن است: (Hankanson, 1979) .

$$PLI = (CF_{n1}\times CF_{n2}\times CF_{n3}\times\dots)^{1/n}$$

توصیف آماری فلزات سنگین در رسوبات

بررسی صحت انجام آنالیزشیمیایی عناصر در رسوبات

جهت تعیین روایی و نرمال بودن توزیع آماری نمونه ها ، از آزمونKolmogorov-Smirnov استفاده گردید و با توجه به اینکه مقادیر عناصر اندازه گیری شده Cr, Fe.,Co,Cu,Mo,Ni, Zn به جز عناصر Pb,Mn,As, در ۸۶ ایستگاه نمونه برداری دارای ارزش Sig بالای ۰,۰۵ بوده و بر اساس جدول ۵ تغییرات عمده عناصرموجود در رسوبات رودخانه دو هزار دارای توزیع نرمال می باشند.

ارزیابی تغییرات غلظت فلزات سنگین در نمونه های رسوب

بر ساس پردازش توصیفی نتایج بدست آمده و با توجه به جدول شماره ۳ عنصر کروم دارای دامنه تغییرات غلظت

بین (PPM)135-7 با میانگین64.52(PPM) بوده که بیشترین غلظت متعلق به ایستگاه S76 و کمترین غلظت در ایستگاه S55 گزارش شده است ، عنصر منگنز نیز دارای دامنه تغییرات غلظت بین (PPM)1690-228 با میانگین743(PPM) که بیشترین غلظت در ایستگاه S65 و کمترین غلظت در ایستگاه S53 دیده شده ، عنصرآهن همچنین دارای دامنه تغییرات غلظت بین-16600 (PPM)85500 با میانگین 44113.95(PPM) بوده که بیشترین غلظت در ایستگاه S76 و کمترین غلظت آن در ایستگاه S55 گزارش شده است. عنصر آرسنیک دارای دامنه تغییرات غلظت بین(PPM)66.70-4.10 با میانگین15.47(PPM) که بیشترین غلظت در ایستگاه S39 و کمترین غلظت در ایستگاه S9 بوده ، همچنین عنصر کبالت دارای دامنه تغییرات غلظت بین-5.40 (PPM)29.80 با میانگین15.90(PPM) که بیشترین غلظت را در ایستگاه S68 و کمترین غلظت را در ایستگاه S55 به نمایش می گذارد، عنصرمس دارای دامنه تغییرات غلظت بین(PPM)40.30-4.70 باميانگین18.34(PPM) بوده و یشترین غلظت در ایستگاه S66 و کمترین غلظت را در ایستگاه S55 داشته است . عنصر مولیبدن تغییرات غلظتی بین(PPM)9.40-1.10 با میانگین2.88(PPM) که یشترین غلظت را در ایستگاه S39 و کمترین غلظت را در ایستگاه S81 داشته و عنصر نیکل بادامنه تغییرات غلظت بین(PPM)80-12 با میانگین40.67(PPM) در ایستگاه S40 یشترین غلظت و در ایستگاه S55 کمترین غلظت را دارا می باشند. عنصر سرب نیز دارای دامنه تغییراتی غلظت بین (PPM)66.40-9.10 با میانگین25.10(PPM) بوده ، که بیشترین غلظت در ایستگاه S4 و کمترین غلظت در ایستگاه S46 و عنصرروی دامنه تغییرات غلظت بین -18.20 (PPM)122 با میانگین68.16(PPM) را در ایستگاه S43 با بیشترین مقدار و ایستگاه S31 با کمترین مقدار به نمایش می گذارد.(جدول ۶). با توجه به توصیفات آماری ارایه شده بیشترین میزان تجمع غلظت عناصر متعلق به ایستگاه S76 و کمترین میزان غلظت تجمعی عناصر سنگین در رسوبات ایستگاه S55 مشاهده گردیده و لذا با توجه به میانگین غلظت عناصر سنگین در کلیه ایستگاه ها بیشترین مقدار میانگین عناصر متعلق به عنصر آهن بوده و کمترین میانگین غلظت عناصر متعلق به عنصر مولیبدن می باشد ، بنابراین میانگین تغییرات غلظت عناصر بشرح زیر می باشد ، Fe> Mn> Zn> Cr> Ni> Pb> Cu> Co> As> Mo همبستگی بین غلظت فلزات سنگین بر اساس ضریب همبستگی پیرسون مورد بررسی قرار گرفت (جدول ۴) ، همبستگی بالا بین غلظت فلزات سنگین خاک میتواند نشان دهندۀ این مطلب باشد که احتمالاً منبع این فلزات یکسان بوده و عناصری که دارای همبستگی کمی باشند رفتار ژئوشیمی متفاوتی نسبت به عناصر دیگر از خود نشان میدهند .بر این اساس، همبستگی معنی داری بینCr با عناصر Fe, Co, Cu, Ni, Mn وجود داشته و بالاترین مقدار همبستگی بین عنصر Fe با عناصر Co, Cu, Cr, Mn به نمایش گذاشته می شود ، در حالیکه هیچ ارتباط معنی داری بین عناصر Zn, Pb, As, Mo وجود ندارد. (جدول ۷).

مطالعات ژئوشیمیایی رسوبات میتواند گام مؤثری برای یافتن منشأ رسوبات، الگوی پراکنش عناصر و ارزشیابی زیست محیطی وضعیت موجود در یک منطقه باشد در صورت نبود دسترسی به امکانات لازم، میتوان از علم آنالیز خوشه ای برای منشأیابی عناصر سنگین در رسوبات استفاده نمود. به منظور تعیین ایستگاه های همگن از نظر غلظت عناصر تشکیل دهنده و همچنین تعیین عناصر همسان به لحاظ تغییرات غلظت از آنالیز خوشه ای استفاده شده است.

جدول۴- طبقه بندی شاخص بار آلودگی *(PLI)*

PLI	Class PLI
no metal contamination	0-1
Moderate contamination	1-3
High contamination	3<

جدول ۵- آزمون نرمال بودن داده های نمونه های اخذ شده ازرسوبات رودخانه دوهزار (کولوموگراف اسمیرنف)

One-Sample Kolmogorov-Smirnov Test											
		Cr	Mn	Fe	As	Co	Cu	Mo	Ni	Pb	Zn
N		86	86	86	86	86	86	86	86	86	86
Normal Parameters[a,b]	Mean	64.523	742.7442	44114	15.5	15.9419	18.349	2.907	40.6744	25.1279	68.2326
	Std. Deviation	27.546	331.4618	15074.3	11.237	5.80538	7.0457	1.3774	12.3683	10.83762	25.95774
Most Extreme Differences	Absolute	0.077	0.181	0.109	0.153	0.134	0.142	0.229	0.052	0.164	0.123
	Positive	0.077	0.181	0.109	0.13	0.134	0.142	0.229	0.052	0.164	0.123
	Negative	-0.037	-0.101	-0.066	-0.153	-0.074	-0.056	-0.162	-0.037	-0.118	-0.102
Kolmogorov-Smirnov Z		0.712	1.674	1.008	1.419	1.245	1.319	2.123	0.482	1.518	1.142
Asymp. Sig. (2-tailed)		0.691	0.007	0.261	0.036	0.09	0.062	0	0.974	0.02	0.147
a. Test distribution is Normal.											
b. Calculated from data.											

جدول ۶- توصیف آماری فلزات سنگین مورد مطالعه

Statistics

		Cr	Mn	Fe	As	Co	Cu	Mo	Ni	Pb	Zn
N	Valid	86	86	86	86	86	86	86	86	86	86
Mean		64.0000	742.0000	44113.0000	15.0000	15.0000	18.0000	2.0000	40.0000	25.0953	68.0000
Std. Deviation		27.00000	331.00000	15074.00000	11.00000	5.00000	7.06433	1.00000	12.00000	10.00000	25.00000
Range		128.00	1462.00	68900.00	62.00	24.00	35.00	8.00	68.00	57.00	103.00
Minimum		7.00	228.00	16600.00	4.00	5.00	4.00	1.00	12.00	9.00	18.00
Maximum		135.00	1690.00	85500.00	66.00	29.00	40.00	9.00	80.00	66.00	122.00

جدول ۷- بررسی توزیع همبستگی بین مقادیر فلزات سنگین ایستگاه های نمونه برداری رودخانه دو هزار تنکابن

	Cr	Mn	Fe	As	Co	Cu	Mo	Ni	Pb	Zn
Cr	**1**	.665	**.822**	.405	**.779**	**.762**	-.067	**.802**	.061	.242
Mn	.665	**1**	**.808**	.484	**.794**	**.720**	.069	.502	.293	.420
Fe	**.822**	**.808**	**1**	.514	**.829**	**.817**	.096	.607	.169	.346
As	.405	.484	.514	1	.457	.465	.621	.339	.272	.250
Co	**.779**	**.794**	.829	.457	**1**	**.844**	-.040	**.734**	.178	.228
Cu	**.762**	**.720**	.817	.465	**.844**	**1**	-.159	.670	.025	.311
Mo	-.067	.069	.096	.621	-.040	-.159	1	-.114	.285	.008
Ni	**.802**	.502	.607	.339	**.734**	.670	-.114	1	.030	-.041
Pb	.061	.293	.169	.272	.178	.025	.285	.030	1	.016
Zn	.242	.420	.346	.250	.228	.311	.008	-.041	.016	1

نتایج آنالیز خوشه ای در اشکال ۱و۲ ارایه شده حاکی از آنست که در روش آنالیز خوشه ای تعیین ایستگاه های همگن متغییر ها به دو گروه عمده تقسیم می‌شوند: در شاخه اول ایستگاه های S76, S86, S66, S67, S77, S39 دارای بیشترین مقادیر عناصر تشکیل دهنده بوده و احتمالا یک هم منشایی قویی بین ایستگاه نامبرده وجود داشته و همچنین در شاخه دوم که عمده ایستگاه ها نیز در این خوشه واقع می شوند دارای کمترین میزان غلظت تجمعی عناصر تشکیل دهنده بوده و در این میان ایستگاه های S55, S53, S13 یک همبستگی و هم منشایی مشخصی را در بین دیگر ایستگاه ها به نمایش می گذارند. (شکل ۱و۲) همچنین جهت تعیین عناصر همسان و همگن از لحاظ تغییرات غلظتبا استفاده از آنالیز خوشه ای چنین نتیجه گیری می شود که در شاخه اول که دارای بالاترین مقادیر عناصر نیز می باشد فلز Fe به تنهایی واقع گردیده و در خوشه دوم فلزاتPb, Cu, Cr, ،Co, Mo, Zn, Ni As, Mn در کنار یکدیگر واقع می شوند و با کمی نگاه دقیقتر چنین میتوان نتیجه گرفت که در خوشه دوم عناصر Zn با Cr و همچنین عناصر Co, Cu و As نیز بایکدیگر یک همبستگی و هم منشایی قوی را به نمایش گذاشته و عناصر Mn, Ni, Pb, Mo نیز با یکدیگر یک هم منشایی و همگنی را نشان می دهند. تحلیل عاملی یا آنالیز فاکتوری روشی برای بررسی و مطالعه همزمان تغییرات متغیرهای مورد بررسی در یک نقطه وانعکاس نحوه تغییرات آنهاست ، مهمترین مسئله در آنالیز فاکتوری، اصل بیان همبستگی بین مقادیر غلظت عناصر به منظور نمایش الگوی تغییرات همزمان آنها در یک مکان است. به این منظور ابتدا باید میزان اعتبار آنالیز فاکتوری روی غلظت فلزات سنگین بررسی شود. در این راه از آزمونهای Bartlett KMO بهره گرفته می شود در این پژوهش، مقدار KMOمعادل 0/779به دست می آید که انجام آنالیز فاکتوری را تأیید می نماید. در آنالیز فاکتوری به روش مؤلفه های اصلی برآورد ماتریس ضرایب همبستگی به دست می آید. با محاسبه مقادیر ویژه این ماتریس مقادیر بزرگتر از یک جدا شده و برای آنها بردارهای ویژه محاسبه می گردد. با محاسبه درصد تجمعی واریانس آمده است، مقادیر ویژه، درصد واریانس و درصد تجمعی واریانس متناظر با عوامل، محاسبه شده و سپس مقادیر بزرگتر از یک استخراج و دوران داده شده اند . با توجه به جدول ماتریس دوران یافته جدول۶و نیز میزان بار فاکتوری که نرم افزار برای هر

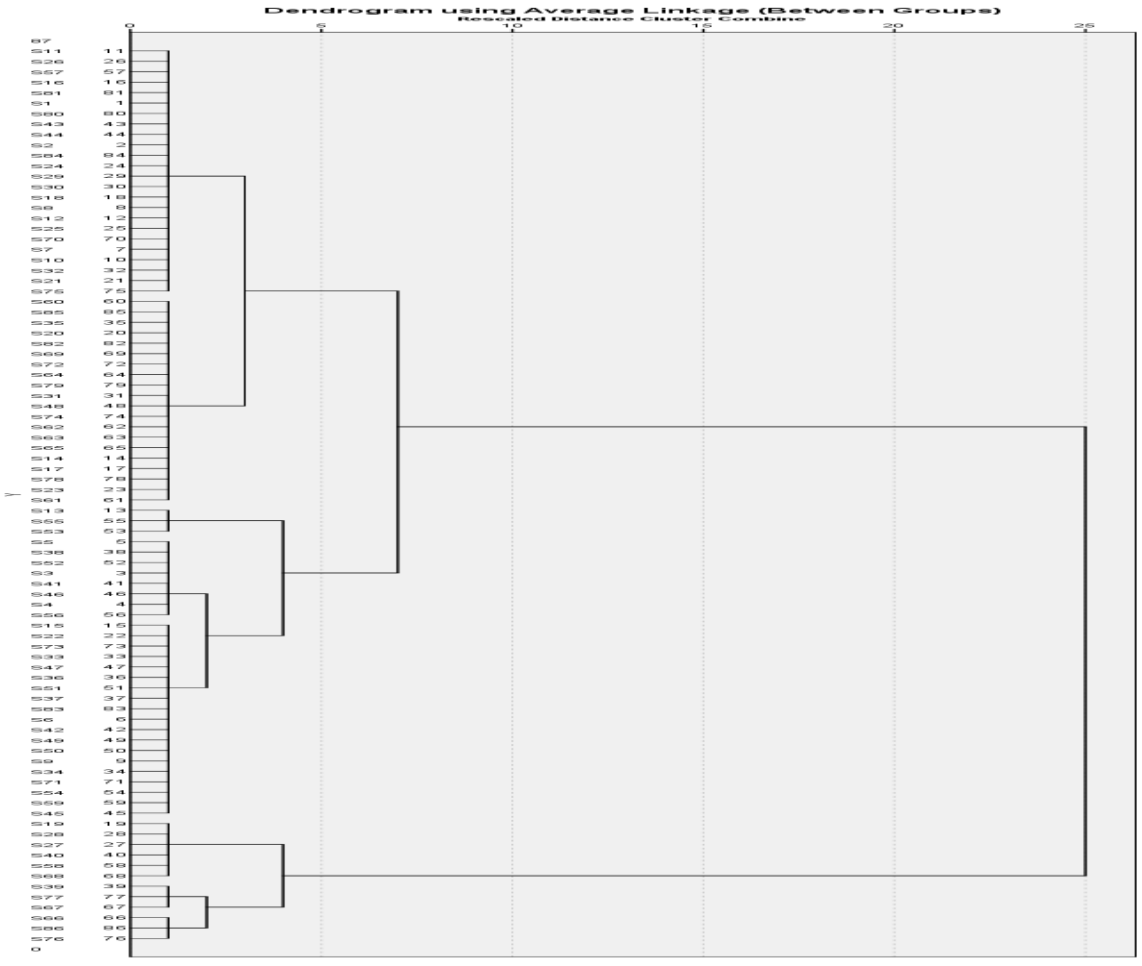
عامل محاسبه می کند، سه فاکتور اصلی در نمونه های اخذ شده در این پژوهش به نمایش گذاشته می شود:

فاکتور اول: این فاکتور بیشتر تحت تأثیر فلزات سنگین Cr, Mn, As, Co, Cu, Ni, Fe، بوده است.

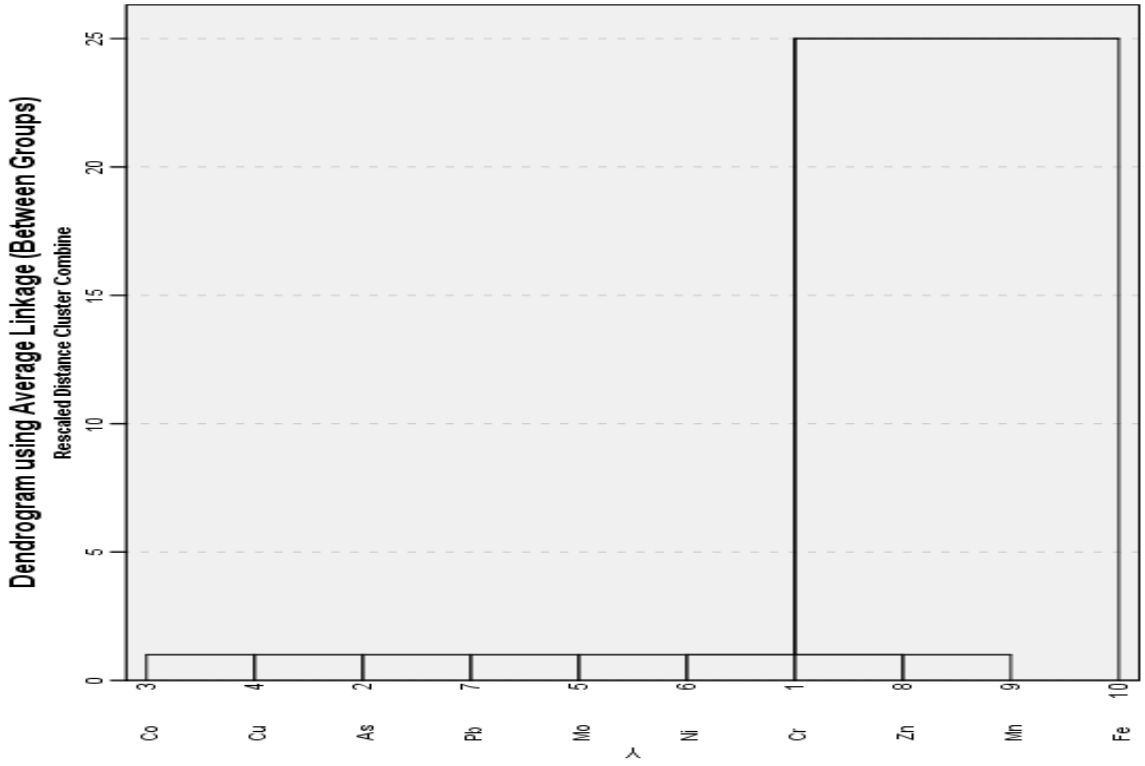
فاکتور دوم: این فاکتور بیشتر تحت تأثیر فلزات سنگین As, Mo, Pb می باشد.

فاکتور سوم: این فاکتور بیشتر تحت تأثیر فلز سنگین Zn است.

نتایج نشان داد که 3مقادیر ویژه بیشتر از 1می باشد که این مقادیر حدود ۷۹,۷% از کل واریانس را شامل می شود. فاکتورهای دیگر در استنباط آماری در نظر گرفته نشدند چون که درصد کمی از واریانس را شامل می شوند. PCA1در حالی که ۴۸,۰۲% از کل واریانس را شامل می شود و دارای ارزش عددی برای عناصر Cr: 0.912, Mn: 0.762, Fe: 0.863, Co: 0.922, Cu: 0.896, Ni : 0.874 بو ده و در صورتی که PCA2 دارای ارزش عددی برای عناصر As: 0.75, Mo: 0.894 , Pb: 0.624 که ۱۸,۷%از کل واریانس را پوشش میدهد. به همین ترتیب PCA3دارای ارزش عددی برای عنصر Zn: 0.95 و دارای که ۱۳ % از کل واریانس را پوشش میدهد. رابطه میان فلزات سنگین بر اساس تجزیه مولفه های اصلی در فضای سه بعدی در شکل 5نشان داده شده است. ماتریس ترکیب ابتدایی F1 نشان میدهد که چون عناصر Cr, Mn, As, Co, Cu, Ni, Fe مقادیر نسبتاً بیشتری را در ترکیب F1 از خود نشان نتیجتا وابستگی قوی تری را به نمایش گذاشته و در حالی که As, Mo, Pb در ترکیب (F2) و Zn, Mn در ترکیب F3 مقادیر نسبتا ضعیفت و بالطبع همبستگی ضعیف تری را نسبت به دیگر عناصر به نمایش می گذارند. (جدول ۸).



شکل ۱- آنالیز خوشه ای همبستگی ایستگاه های نمونه برداری

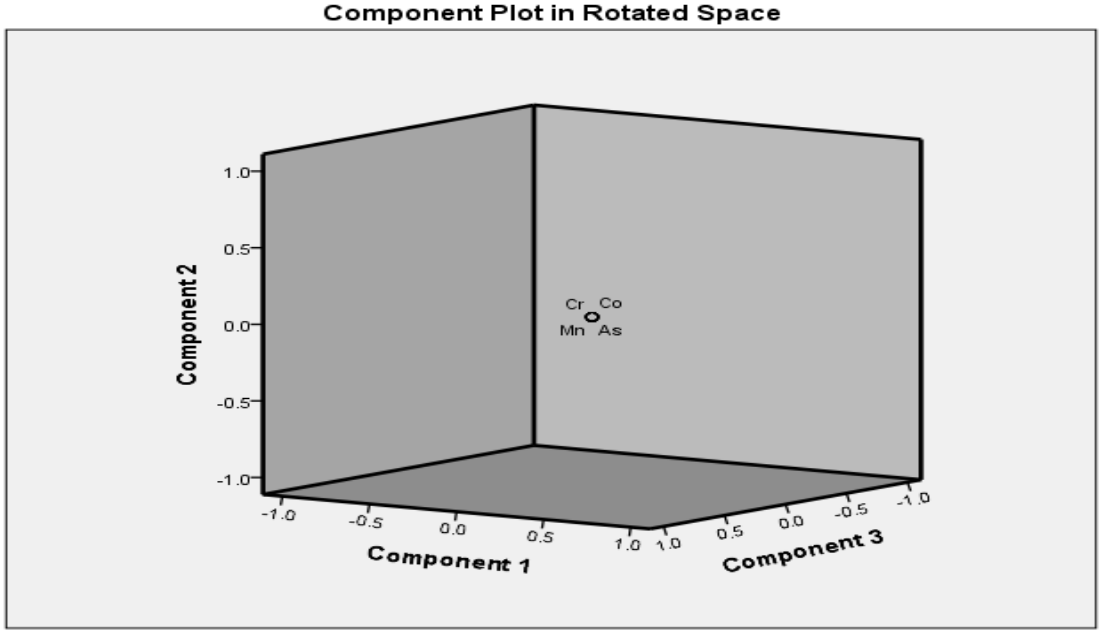


شکل۲-آنالیز خوشه ای همبستگی فلزات سنگین آنالیز شده از رسوبات رودخانه دوهزار تنکابن.

جدول ۸ – بررسی تحلیل عاملی یا آنالیز فاکتوری نمونه های اخذ شده از رودخانه دو هزار تنکابن

Rotated Component Matrix[a]			
	Component		
	F1	F2	F3
Cr	**.912**	.027	.063
Mn	**.762**	.248	**.384**
As	.420	**.750**	.184
Co	**.922**	.117	.106
Cu	**.896**	-.018	**.222**
Mo	-.148	**.894**	.013
Ni	**.874**	-.016	-.281
Pb	.080	**.624**	-.039
Zn	.152	.014	**.950**
Fe	**.863**	.210	.268

همچنین ماتریس چرخشی نیز از این نتایج حمایت کرده و هر چه فاصله میان این عناصر کمتر باشد نشان دهنده این است که این عناصر دارای همبستگی زیاد و منبع یکسان میباشند. برای نمونه فاصله As با Mo, Ni در نمودار سه بعدی نیز PCA قابل توجه بوده و در حالی جدول ماتریس چرخشی نیز نشان دهنده این است که این عنصر دارای همبستگی ضعیف با یکدیگر هستند ،نمودار آنالیز خوشه ای نیز این ارتباط ضعیف ژئوشیمی را به نمایش گذاشته و در مقابل در مولفه اول Cr با Co, Cu با اختلاف بسیار کم و همبستگی قوی را به نمایش گذاشته و همچنین نمودار آنالیز خوشه ای نیز این ارتباط قوی ژئوشیمی را به نمایش می گذارد. فاکتورهایی که شامل انواع سنگ منشأ و خاک، فرایندهای هوازدگی، پدیده های جذب سطحی و مشخصات محیط های رسوبگذاری هستند، تأثیر به سزایی در توزیع فلزات موجود در رسوبات دارد. در نتیجه ارتباط فلز/ فلز میتواند بسیار حائز اهمیت باشد، همچنین معمولا قاعده این است که فلزاتی که و بعنوان یک فاکتور در کنار یکدیگر قرار گرفته اند به احتمال زیاد از لحاظ منابع کنترل کننده یکسان هستند. (شکل ۳)



شکل ۳- ارزیابی رفتار فلزات سنگین با استفاده از تحلیل عاملی یا آنالیز فاکتوری نمونه های اخذ شده از رودخانه دو هزار تنکابن

پردازش غلظت فلزات سنگین در نمونه های رسوب با استفاده از شاخص غنی شدگی EF

تغییرات شاخص الودگی EF برای عنصر کروم دارای دامنه تغییرات غلظت بین (PPM) 0.39-2.58 و انحراف از معیار (PPM) 0.33 و مدیان (PPM) 1.35 می باشد که بیشترین غنی شدگی در ایستگاه S82 و کمترین غنی شدگی در ایستگاه S55 گزارش شده است . که بیشتر ایستگاهها با میزان ۸۶,۰۵ درصد در محدوده غنی شدگی 3-1 به معنی غنی شدگی کم (Minor enrichment) قرار گرفته است و ۱۳,۹۵ درصد در محدوده بدون غنی شدگی (no enrichment) واقع شده اند.

تغییرات شاخص الودگی EF برای عنصر منگنز دارای دامنه تغییرات غلظت بین (PPM) 0.45-1.79 و انحراف از معیار (PPM) 0.24 و مدیان (PPM) 0.91می باشد که بیشترین غنی شدگی در ایستگاه S65 و کمترین غنی شدگی در ایستگاه S20 گزارش شده است .که بیشتر ایستگاهها با ۶۳,۹۵ درصد در محدوده غنی شدگی کمتر از ۱ به معنی بدون غنی شدگی (No enrichment) و ۳۶,۰۵ درصد در محدوده غنی شدگی3-1 به معنی غنی شدگی کم (Minor enrichment)قرار گرفته است . تغییرات شاخص الودگی EF برای عنصر آرسنیک دارای دامنه تغییرات غلظت بین (PPM) 2.83-23.12 و انحراف از معیار (PPM) 4.72 و مدیان (PPM) 8.18می باشد که بیشترین غنی شدگی در ایستگاه S20 و کمترین غنی شدگی در ایستگاه S2 گزارش شده است . که بیشتر ایستگاهها با ۴۳,۰۲ درصد در محدوده Moderately severe Enrichment با غلظت بین 10-5 قرار گرفته اند و ۲۹,۰۷ درصد از ایستگاهها در محدوده severe Enrichment با غلظت بین 25-10 واقع شده اند و ۲۶,۷۴ درصد ایستگاهها در محدوده Moderate Enrichment با غلظت بین 5-3 و ۱,۱۶ درصد در محدوده غنی شدگی کم Minor (enrichment) قرار گرفته است. تغییرات شاخص الودگی EF برای عنصر کبالت دارای دامنه تغییرات غلظت بین (PPM) 1.72-5.50 و انحراف از معیار (PPM) 0.60 و مدیان (PPM) 3.03 می باشد که بیشترین غنی شدگی در ایستگاه S13 و کمترین غنی شدگی در ایستگاه S48 گزارش شده است . که بجز ایستگاه S13 با غنی شدگی 5.50 که در محدوده Moderately severe Enrichment قرار کرفته است ، بیشتر ایستگاهها با ۵۱,۱۶ درصد در محدوده Moderately Enrichment با غلظت بین 5-3 قرار گرفته اند و 47.67درصد از ایستگاهها در محدوده غنی شدگی کم (Minor enrichment) قرار گرفته اند. تغییرات شاخص الودگی EF برای عنصر مس دارای دامنه تغییرات غلظت بین (PPM) 0.75-1.63 و انحراف از معیار (PPM) 0.24 و مدیان (PPM) 1.11 می باشد که بیشترین غنی شدگی در ایستگاه S72 و کمترین غنی شدگی در ایستگاه S86 گزارش شده است . که بیشتر ایستگاهها با میزان ۶۹,۷۷درصد در محدوده غنی شدگی 3-1 به معنی غنی شدگی کم (Minor enrichment) قرار گرفته است و ۳۰,۲۳درصد در محدوده بدون غنی شدگی (no enrichment) واقع شده اند. تغییرات شاخص الودگی EF برای عنصر مولیبدن دارای دامنه تغییرات غلظت بین -0.80 (PPM) 8.63 و انحراف از معیار (PPM)1.65 و مدیان (PPM) 2.56 می باشد که بیشترین غنی شدگی در ایستگاه S13 و کمترین غنی شدگی در ایستگاه S19 گزارش شده است . که بیشتر ایستگاهها با 53.49 درصد در محدوده غنی شدگی کم (Minor enrichment) و ۲۷,۹۱ درصد از ایستگاهها در محدوده Moderate Enrichment با غلظت بین 5-3 و ۱۵,۱۲ درصد ایستگاهها در محدوده Moderately severe Enrichment با غلظت بین -5 10و ۳,۴۹ درصد در محدوده بدون غنی شدگی (no enrichment) واقع شده اند.تغییرات شاخص الودگی EF برای عنصر نیکل دارای دامنه تغییرات غلظت بین -1.04 (PPM) 4.49 و انحراف از معیار (PPM) 0.57 و مدیان (PPM) 2.14می باشد که بیشترین غنی شدگی در ایستگاه S13 و کمترین غنی شدگی در ایستگاه S86 گزارش شده است . که بجز چهار ایستگاه S82 و S34و S80 و S13 با ۴,۶۵ درصد که در محدوده غنی شدگی Moderate Enrichment با غلظت بین 5-3 قرار گرفته اند مابقی ایستگاهها یعنی ۹۵,۳۵ درصد در محدوده غنی شدگی -1 3 به معنی غنی شدگی کم (Minor enrichment) قرار گرفته اند. تغییرات شاخص الودگی EF برای عنصر سرب دارای دامنه تغییرات غلظت بین (PPM) 0.63-6.92 و انحراف از معیار (PPM)1.14 و مدیان (PPM) 1.42 می باشد که بیشترین غنی شدگی در ایستگاه S4 و کمترین

غنی شدگی در ایستگاه S28 گزارش شده است . که بجز دو ایستگاه S32 و S13 با ۲,۳۳ درصد که در محدوده غنی شدگی Moderate Enrichment با غلظت بین 3-5 قرار گرفته اند و چهار ایستگاه S6 و S3 و S5 و S4 با ۴,۶۵ درصد که در محدوده Moderately severe Enrichment با غلظت بین 5-10 قرار گرفته اند مابقی ایستگاهها با ۸۳,۷۲ درصد در محدوده غنی شدگی 1-3 به معنی غنی شدگی کم (Minor enrichment) قرار گرفته است .تغییرات شاخص الودگی EF برای عنصر روی دارای دامنه تغییرات غلظت بین (PPM) 0.58-5.37 و انحراف از معیار (PPM)0.83 و مدیان (PPM) 1.31 می باشد که بیشترین غنی شدگی در ایستگاه S55 و کمترین غنی شدگی در ایستگاه S37 گزارش شده است . که بجز سه ایستگاه S52 و S56 و S53 با ۳,۴۹ درصد که در محدوده غنی شدگی Moderate Enrichment با غلظت بین 3-5 قرار گرفته اند و ایستگاه S55 با غلظت 5.37 که در محدوده Moderately severe Enrichment با غلظت بین 5-10 قرار گرفته اند مابقی ایستگاهها با ۷۷,۹۱ درصد در محدوده غنی شدگی 1-3 به معنی غنی شدگی کم (Minor enrichment) قرار گرفته است .

پردازش غلظت فلزات سنگین در نمونه های رسوب با استفاده از شاخص تجمع ژئوشیمیایی Igeo

تغییرات شاخص الودگی Igeo برای عنصر کروم دارای دامنه تغییرات غلظت بین (PPM) 2.89-1.38- و انحراف از معیار (PPM) 0.73 و مدیان (PPM) 0.28 می باشد که بیشترین آلودگی در ایستگاه S76 و کمترین آلودگی در ایستگاه S55 گزارش شده است . بجز ایستگاههای S23و S81و S77 و S40و S19و S39 و S82 وS76 با ۹,۳۰ درصد که در آنها کیفیت رسوبات در محدوده بین 1-2 یعنی Moderate قرار گرفته است ۵۴,۶۵ درصد ایستگاهها در محدوده Uncontaminated to moderate و ۳۶,۰۵ درصد ایستگاه ها در محدوده Practically Uncontaminated قرار گرفته اند.

تغییرات شاخص الودگی Igeo برای عنصر منگنز دارای دامنه تغییرات غلظت بین (PPM) 1.86-1.03- و انحراف از معیار (PPM) 0.63 و مدیان (PPM) 0.45-می باشد که بیشترین غنی شدگی در ایستگاه S65 و کمترین غنی شدگی در ایستگاه S53 گزارش شده است .که بجز ایستگاه S65 با غلظت 1.03 که کیفیت رسوبات در محدوده Moderate قرار گرفته است ۶۹,۷۷ درصد ایستگاهها در محدوده Practically Uncontaminated و ۲۹,۰۷ در صد در محدوده Uncontaminated to moderate قرار گرفته اند.

تغییرات شاخص الودگی Igeo برای عنصر آرسنیک دارای دامنه تغییرات غلظت بین (PPM) 1.07-5.10 و انحراف از معیار (PPM) 0.90 و مدیان (PPM) 2.75می باشد که بیشترین غنی شدگی در ایستگاه S39 و کمترین غنی شدگی در ایستگاه S9 گزارش شده است . با توجه به جدول کلاسه بندی Igeo ایستگاه S39 با غلظت 5.10 بیشترین میزان آلودگی به فلز آرسنیک را نشان می دهد و در رده بندی Very strong قرار گرفته است. ایستگاههای S14وS69 وS66 و S20 و S40 با ۵,۸۱ درصد در رده بندی Strong to very strong قرار گرفته اند و غلظتی مابین 4-5(PPM) را نشان می دهند و مابقی ایستگاهها به ترتیب با ۳۳,۷۲ درصد در محدوده strong با غلظت بین 3-4 و ۳۲,۵۶ درصد ایستگاهها در محدوده Moderate to strong با غلظت بین 2-3 و ۲۶,۷۴ درصد ایستگاهها در محدوده Moderate با غلظت بین 1-2 قرار گرفته اند .

تغییرات شاخص الودگی Igeo برای عنصر کبالت دارای دامنه تغییرات غلظت بین (PPM) 0.08-2.39- و انحراف از معیار (PPM) 0.53 و مدیان (PPM) 1.35می باشد که بیشترین غنی شدگی در ایستگاه S68 و کمترین غنی شدگی در ایستگاه S55 گزارش شده است . بجز ایستگاه

S55 با غلظت 0.08- که در محدوده Practically Uncontaminated از نظر کیفیت رسوبات قرار گرفته است بیشتر ایستگاهها با ۵۶,۹۸ درصد در محدوده Moderate و ۲۶,۷۴ درصد در محدوده Uncontaminated to moderate و ۱۵,۱۲ درصد در محدوده Moderate to strong طبقه بندی شده اند.

تغییرات شاخص الودگی Igeo برای عنصر مس دارای دامنه تغییرات غلظت بین (PPM) 1.22-1.88- و انحراف از معیار (PPM) 0.58 و مدیان (PPM) 0.08- می باشد که بیشترین غنی شدگی در ایستگاه S66 و کمترین غنی شدگی در ایستگاه S55 گزارش شده است . بجز S19 و S66 با ۲,۳۳ درصد که در محدوده Moderate از نظر کیفیت رسوبات قرار گرفته است ۵۴,۶۵ درصد ایستگاهها در محدوده Practically Uncontaminated و ۴۳,۰۲ درصد از ایستگاهها در محدوده Uncontaminated to moderate قرار گرفته اند. تغییرات شاخص الودگی Igeo برای عنصر مولیبدن دارای دامنه تغییرات غلظت بین (PPM) 0.04-3.06 و انحراف از معیار (PPM)0.60 و مدیان (PPM) 1.20 می باشد که بیشترین غنی شدگی در ایستگاه S39 و کمترین غنی شدگی در ایستگاه S81 گزارش شده است . که بجز ایستگاههای S75 و S20 و S70 و S86 و S40 و S39 با ۶,۹۸ درصد که در محدوده 2-3 یعنی Moderate to strong قرار گرفته اند و دو ایستگاه S81 و S80 با ۲,۳۳ درصد با غلظت 0.04- در محدوده Practically Uncontaminated از نظر کیفیت رسوبات قرار گرفته اند. ۵۸,۱۴ درصد از ایستگاهها در محدوده Moderate و ۳۲,۵۶ درصد از ایستگاهها در محدوده Uncontaminated to moderate قرار گرفته اند. تغییرات شاخص الودگی Igeo برای عنصر نیکل دارای دامنه تغییرات غلظت بین (PPM) 0.81-1.93- و انحراف از معیار (PPM) 0.48 و مدیان (PPM) 0.95 می باشد که بیشترین غنی شدگی در ایستگاه S40 و کمترین غنی شدگی در ایستگاه S55 گزارش شده است .بجز سه ایستگاه S55 و S56 و S53 با ۳,۴۹ درصد که در محدوده Practically Uncontaminated قرار گرفته اند ۵۰ درصد ایستگاهها در محدوده Uncontaminated to moderate و ۴۶,۵۱ درصد ایستگاهها در محدوده Moderate قرار گرفته اند. تغییرات شاخص الودگی Igeo برای عنصر سرب دارای دامنه تغییرات غلظت بین -0.92- (PPM) 1.94 و انحراف از معیار (PPM)0.54 و مدیان (PPM) 0.37 می باشد که بیشترین غنی شدگی در ایستگاه S4 و کمترین غنی شدگی در ایستگاه S46 گزارش شده است . ایستگاههای S27و S66 و S32 و S31 و S3 و S6 و S39 و S5و S4 با ۱۰,۴۷ درصد در محدوده Moderate قرار گرفته اند و ۷۴,۴۲ درصد از ایستگاهها در محدوده Uncontaminated to moderate و ۱۵,۱۲ درصد از ایستگاهها در محدوده Practically Uncontaminated قرار گرفته اند. تغییرات شاخص الودگی Igeo برای عنصر روی دارای دامنه تغییرات غلظت بین 1.28-1.47- (PPM) و انحراف از معیار (PPM)0.60 و مدیان (PPM) 0.41 می باشد که بیشترین غنی شدگی در ایستگاه S43 و کمترین غنی شدگی در ایستگاه S37 گزارش شده است . ایستگاههای S57و S76 و S68 و S56 و S58 و S65 و S27 و S44و S43 با ۱۰,۴۷ درصد در محدوده Moderate قرار گرفته اند و ۵۵,۸۱ درصد از ایستگاهها در محدوده Uncontaminated to moderate و ۳۳,۷۲درصد از ایستگاهها در محدوده Practically Uncontaminated قرار گرفته اند.

پردازش غلظت فلزات سنگین در نمونه های رسوب با استفاده از CF

تغییرات شاخص الودگی CF برای عنصر کروم دارای دامنه تغییرات غلظت بین (PPM)0.2-3.86 و انحراف از معیار (PPM) 0.79 و مدیان (PPM) 1.80 می باشد که

بیشترین غلظت در ایستگاه S76 با غلظت 3.86 و کمترین غلظت در ایستگاه S55 با غلظت 0.20 گزارش شده است. با توجه به جدول کلاسه بندی فاکتور CF بیشترین تعداد ایستگاهها با ۷۹,۰۷ درصد در طبقه دوم به معنی آلودگی متوسط (moderate contamination factor) قرار گرفته اند و مابقی ایستگاهها با ۱۲,۷۹ درصد در طبقه اول به معنی فاکتور آلودگی پائین low contamination factor)) و ۸,۱۴ درصد در طبقه آلودگی قابل توجه (considerable contamination factor) قرار گرفته اند. تغییرات شاخص الودگی CF برای عنصر منگنز دارای دامنه تغییرات غلظت بین (PPM)0.41-3.07 و انحراف از معیار (PPM) 0.60 و مدیان (PPM) 8.59می باشد که بیشترین غلظت در ایستگاه S65 با غلظت 3.07 و کمترین غلظت در ایستگاه S53 با غلظت 0.41 گزارش شده است. با توجه به جدول کلاسه بندی فاکتور CF بیشترین تعداد ایستگاهها با ۷۲,۰۹ درصد در طبقه دوم به معنی آلودگی متوسط (moderate contamination factor) قرار گرفته اند و مابقی ایستگاهها با ۲۶,۷۴درصد در طبقه اول به معنی فاکتور آلودگی پائین low contamination factor)) و ۱,۱۶ درصد در طبقه آلودگی قابل توجه (considerable contamination factor) قرار گرفته اند. تغییرات شاخص الودگی CF برای عنصر آرسنیک دارای دامنه تغییرات غلظت بین 3.15-51.31(PPM) و انحراف از معیار (PPM)8.59 و مدیان (PPM) 10.08 می باشد که بیشترین غلظت در ایستگاه S39 با غلظت 51.31 و کمترین غلظت در ایستگاه S9 با غلظت 3.15 گزارش شده است. با توجه به جدول کلاسه بندی فاکتور CF ۲۶,۷۴درصد ایستگاهها در طبقه سوم به معنی آلودگی قابل توجه (considerable contamination factor) قرار گرفته اند و مابقی ایستگاهها با ۷۳,۲۶درصد در طبقه چهارم به معنی آلودگی خیلی بالا(very high contamination factor)قرار گرفته اند.

تغییرات شاخص الودگی CF برای عنصر کبالت دارای دامنه تغییرات غلظت بین (PPM)1.42-7.84 و انحراف از معیار (PPM)1.53 و مدیان (PPM) 3.82 می باشد که بیشترین غلظت در ایستگاه S68 با غلظت ۷,۸۴و کمترین غلظت در ایستگاه S55 با غلظت ۱,۴۲ گزارش شده است. با توجه به جدول کلاسه بندی فاکتور CF ۱۵,۱۲درصد ایستگاهها در طبقه چهارم به معنی آلودگی خیلی بالا(very high contamination factor)قرار گرفته اندو مابقی ایستگاهها با ۵۶,۹۸درصد در طبقه سوم به معنی آلودگی قابل توجه (considerable contamination factor) و ۲۷,۹۱ درصد ایستگاهها در طبقه دوم به معنی آلودگی متوسط (moderate contamination factor) قرار گرفته اند تغییرات شاخص الودگی CF برای عنصر مس دارای دامنه تغییرات غلظت بین (PPM)0.41-3.50 و انحراف از معیار 0.61 (PPM) و مدیان (PPM) 1.42 می باشد که بیشترین غلظت در ایستگاه S66 با غلظت ۳,۵۰و کمترین غلظت در ایستگاه S55 با غلظت ۰,۴۱گزارش شده است. با توجه به جدول کلاسه بندی فاکتور CF بیشترین تعداد ایستگاهها با ۸۴,۸۸ درصد در طبقه دوم به معنی آلودگی متوسط (moderate contamination factor) قرار گرفته اند و مابقی ایستگاهها با ۱۲,۷۹درصد در طبقه اول به معنی فاکتور آلودگی پائین (low contamination factor) و ۲,۳۳ درصد در طبقه سوم آلودگی قابل توجه (considerable contamination factor) قرار گرفته اند. تغییرات شاخص الودگی CF برای عنصر مولیبدن دارای دامنه تغییرات غلظت بین (PPM)1.47-12.53 و انحراف

از معیار (PPM) 1.78 و مدیان (PPM) 3.47 می باشد که بیشترین غلظت در ایستگاه S39 با غلظت ۱۲,۵۳و کمترین غلظت در ایستگاه S81 با غلظت ۱,۴۷گزارش شده است. با توجه به جدول کلاسه بندی فاکتور CF بیشترین تعداد ایستگاهها با ۵۶,۹۸درصد در طبقه سوم آلودگی قابل توجه (considerable contamination factor) قرار گرفته اند.و مابقی ایستگاهها با ۳۴,۸۸درصد در طبقه دوم به معنی آلودگی متوسط (moderate contamination factor) و ۸,۱۶ درصد در طبقه چهارم به معنی آلودگی خیلی بالا(very high contamination factor)قرار گرفته اند.

تغییرات شاخص الودگی CF برای عنصر نیکل دارای دامنه تغییرات غلظت بین (PPM)0.86-5.71 و انحراف از معیار (PPM) 0.88 و مدیان (PPM) 2.89 می باشد که بیشترین غلظت در ایستگاه S40 با غلظت ۵,۷۱و کمترین غلظت در ایستگاه S55 با غلظت ۰,۸۶گزارش شده است. با توجه به جدول کلاسه بندی فاکتور CF بیشترین تعداد ایستگاهها با ۵۲,۳۳درصد در طبقه دوم به معنی آلودگی متوسط (moderate contamination factor) قرار گرفته اند.و مابقی ایستگاهها با ۱,۱۶درصد در طبقه اول به معنی فاکتور آلودگی پائین (low contamination factor) و ۴۶,۵۱ درصد در طبقه سوم آلودگی قابل توجه (considerable contamination factor) قرارگرفته اند.

تغییرات شاخص الودگی CF برای عنصر سرب دارای دامنه تغییرات غلظت بین (PPM)0.79-5.77 و انحراف از معیار (PPM) 0.94 و مدیان (PPM) 1.94 می باشد که بیشترین غلظت در ایستگاه S4 با غلظت ۵,۷۷ و کمترین غلظت در ایستگاه S46 با غلظت ۰,۷۹گزارش شده است. با توجه به جدول کلاسه بندی فاکتور CF بیشترین تعداد ایستگاهها با ۸۷,۲۱ درصد در طبقه دوم به معنی آلودگی متوسط (moderate contamination factor) قرار گرفته اند.و مابقی ایستگاهها با ۲,۳۳درصد در طبقه اول به معنی فاکتور آلودگی پائین (low contamination factor) و ۱۰,۴۷ درصد در طبقه سوم آلودگی قابل توجه (considerable contamination factor) قرارگرفته اند.

تغییرات شاخص الودگی CF برای عنصر روی دارای دامنه تغییرات غلظت بین (PPM) 0.54-3.64 و انحراف از معیار (PPM) 0.78 و مدیان (PPM) 1.99 می باشد که بیشترین غلظت در ایستگاه S43 با غلظت ۳,۶۴و کمترین غلظت در ایستگاه S37 با غلظت ۰,۵۴گزارش شده است. با توجه به جدول کلاسه بندی فاکتور CF بیشترین تعداد ایستگاهها با ۸۳,۷۲ درصد در طبقه دوم به معنی آلودگی متوسط (moderate contamination factor) قرار گرفته اند.و مابقی ایستگاهها با ۵,۸۱درصد در طبقه اول به معنی فاکتور آلودگی پائین (low contamination factor) و ۱۰,۴۷ درصد در طبقه سوم آلودگی قابل توجه (considerable contamination factor) قرارگرفته اند.

پردازش غلظت فلزات سنگین در نمونه های رسوب با استفاده از شاخص PLI

شاخص PLI دارای رنج بین 1.06 تا 5.12 می باشد که با توجه به جدول زیر۲۹,۰۷ درصد از ایستگاهها دارای بیشترین آلودگی (High contamination) می باشند و آلوده ترین ایستگاه S39 با غلظت ۵,۱۲ می باشد و ۷۰,۹۳ درصد از ایستگاهها در رده آلودگی متوسط(Moderate) contamination هستند. در جدول زیر خلاصه ای از نتایج پردازشهای ژئوشیمیایی آورده شده است که در آن خانه های رنگی بیشترین درصد را به خود اختصاص داده است :

جدول۹- نتایج پردازشهای ژئوشیمیایی، (خانه های رنگی بیشترین درصد را به خود اختصاص داده است)

Contamination Factor	Cr	Mn	As	Co	Cu	Mo	Ni	Pb	Zn
low contamination factor	12.79	26.74			12.79		1.16	2.33	5.81
moderate contamination factor:	79.07	72.09		27.91	84.88	34.88	52.33	87.21	83.72
considerable contamination factor	8.14	1.16	26.74	56.98	2.33	56.98	46.51	10.47	10.47
very high contamination factor			73.26	15.12		8.16			

Enrichment status	Cr	Mn	As	Co	Cu	Mo	Ni	Pb	Zn
No enrichment	13.95	63.95			30.23	3.49			
Minor enrichment	86.05	36.05	1.16	47.67	69.77	53.49	95.35	83.72	77.91
Moderate enrichment			26.74	51.16		27.91	4.65	2.33	3.49
Moderately severe enrichment			43.02	5.5		15.12		4.65	5.37
severe enrichment			29.07						
Very severe enrichment									
Extremely severe enrichment									

(Igeo)Sediment quality	Cr	Mn	As	Co	Cu	Mo	Ni	Pb	Zn
Practically Uncontaminated	36.05	69.77			54.65	2.33	3.49	15.12	33.72
Uncontaminated to moderate	54.65	29.07		26.74	43.02	32.56	50	74.42	55.81
Moderate	9.3	1.03	26.74	56.98	2.33	58.14	46.51	10.47	10.47
Moderate to strong			32.56	15.12		6.98			
Strong			33.72						
Strong to very strong			5.81						
Very strong			5.1						

نتیجه گیری

در پژوهش حاضر، از شاخص های آلودگی مختلف نظیر فاکتور غنی شدگی، شاخص زمین انباشتگی، ضریب آلودگی و شاخص بار آلودگی(برای تعیین و ارزیابی فلزات سنگین)، Co،Cu As، Pb، Ni، Mn، Cr، Zn،Moو Feدر رسوبات رودخانه ای رودخانه دو هزار تنکابن استفاده شد. نتایج حاکی از آن است که کلیه فلزات سنگین اندازه گیری شده در نمونه های رسوبات منطقه مورد مطالعه، غنی شده اند. بر اساس مقادیر محاسبه شده شاخص زمین انباشتگی (Igeo،) رسوبات منطقه مورد مطالعه به وسیله فلز سنگین As به شدت آلوده شده اند، درحالیکه در رسوبات، آلودگی به وسیله فلزات سنگینMn، Cu مشاهده نگردیده ، همچنین ضریب آلودگی برای عمده فلزات سنگین بالاتر از یک بوده و نشاندهنده غلظتهای بالای این فلزات و تأثیر عوامل طبیعی و انسانی بر غلظت این فلزات است. از عوامل طبیعی موجود در منطقه میتوان به ورودی رسوبات ناشی از هوازدگی شیمیایی و فیزیکی واحد های سنگی رسوبی و آتشفشانی و همچنین کاهش شیب آبراهه ها و گاه با ورود آلاینده های انسانی با شدت کمتر ، رسوبات رودخانه دو هزار تحت آلایش فلزات سنگین قرار می گیرند. بیشترین ضریب همبستگی حاصل از آزمون همبستگی برای جفت عناصر همبستگی معنی داری بینCr با عناصر Fe, Co, Cu, Ni, Mn وجود داشته و بالاترین مقدار همبستگی بین عنصر Fe با عناصر Co, Cu, Cr, Mn به نمایش گذاشته می شود ، در حالیکه هیچ

ارتباط معنی داری بین عناصر Zn, Pb, As, Mo وجود ندارد. ضریب همبستگی متفاوت این عناصر با آهن و منگنز می تواند نشان دهنده جذب متفاوت این عناصر با اکسید و هیدروکسیدهای آهن و منگنز باشد. نتایج حاصل از آنالیز فاکتوری و آنالیز خوشه ای میزان بار فلز سنگین بر رسوبات منطقه مورد مطالعه با نتایج حاصل از محاسبه ضریب آلودگی برای ایستگاه های نمونه برداری کاملا مطابقت داشته و لذا با توجه عدم حضور جوامع انسانی در حاشیه این رودخانه و دارا بودن عمدتا کاربری اراضی جنگلی در این ناحیه؛ عوامل لیتوژنیک و طبیعی اصلی ترین عوامل آلایش رسوبات این رودخانه به فلزات سنگین می باشند.

منابع

- Audry, S., Schafer, J., Blanc, G., Jouanneau, JM; (2004). "Fifty- year sedimentary record of heavy metal pollution(Cd, Zn, Cu, Pb) in the Lot River reservoirs (France)", Environmental Pollution Vol.132, No. 3, pp. 413- 426.

-Bermejo Santos, JC. Beltran, R., Gomez Araiza, JL; (2003) , "Spatial variations of heavy metals contamination in sediments from Odiel River (southwest Spain)", Environ Int Vol. 29, No.1, pp. 69- 77.

-Danielsson, Å., Cato, I., Carman, R., Rahm, L. (1999), "Spatial clustering of metals in the sediments of Skagerrak/Kattegat". Appl. Geochem. 14, 689–706.

-Davis, J.C. (1986); "Statistics and data analysis in Geology", Wiley International, New York, 646p.

-Hankason , L ; ,(1979) ,"An ecological risk index for aquatic pollution control . a sedimentological approach" The National Swedish Environment . Protection Board, Water Quality Laboratory Uppsala, Box 8043, 750 08 Uppsala, Sweden.–

-Helena, B., Pardo, R., Vega, M., Barrado, E., Fernandez, J.M., Fernandez, L. .(2000) "Temporal evolution of groundwater composition in an alluvial aquifer (Pisuerga River, Spain)". by principal component analysisWater Res. 34, 807–816.

-G,Bartoli ;S,Papa ;E,Sangnella;A,Fioretto(2012) ; "Heavy metal content in sediments along the Calore river :relationships with physical – chemical characteristic" ; journal of EnvironmentalManagement 95S9-S14.

-Muller, G; ,(1969) ," Index of geoaccumulation in sedimentsof the Rhine River" .Geojournal 2. 108-118

-M ,Chabukdhara ; A, K.Nema(2012) ; "Assessment of heavy metal contamination in Hidon river sediments : a chemometric and geochemical approach "; chemosghere 87 ,945-953.

-Munendra, S., Muller, G., Sinhg, B; (2002) , "Heavy metals in freshly deposited stream sediments of rivers associated with urbanization of the Ganga plain, India",Water, Air Soil Pollut 141, pp. 35- 54.

-Singh, K.P., Malik, A., Sinha, S. (2005) ." Water quality assessment and apportionment of pollution sources of Gomti River (India) using multivariate statistical techniques: a case study". Anal. Chim. Acta . 538, 355–374.

-Shamsuddin ,H , Jafari ,A , Jalali ,R ; (1394) ,"The application of multivariate statistical methods and environmental indicators in the evaluation of distribution heavy metals" , Journal of Soil and Water Conservation, fourth year , Number Three.

Wunderlin, D.A., Diaz, M., Ame, M.M.V., Pesce,- S.F., Hued, A.C., Bistoni, M. (2001)." Pattern recognition techniques for the evaluation of spatial and temporal variations in water quality". A case study: Suquia River basin (CordobaArtgentina). Water Res. 35, 2881–2894.

The application of multivariate statistical methods and environmental indicators in the evaluation of distribution heavy metals in riverin sediments of Dohezar River, North of Iran

Mohamad Reza Ansari[1*], sahar Sartipi Yarahmadi [2]& Hanane alsadat Nasr[3]

1- Faculty Member, Islamic Azad University, Chalus Branch, Chalus, Iran.
2- Ph.D student in Environmental Pollution Department, Bergen University, Bergen, Norway
3- Department Earth Scinece, Islamic Azad University, Chaloos Branch, Chalus, Iran.

Abstract

Riverin sediments of the Dohezar River in Tonekabon contain high levels of heavy metals and therefore, they were chemically analyzed to determine concentrations of these elements. In fact, this research intended to evaluate the ecological risks of the heavy metals As, Pb, Cr, Zn, and Cu in the river sediments. Contamination indices such as enrichment factor and contamination factor, were evaluated. Considering the average concentrations of the heavy metals at all of the Stations, the maximum average for the elements was zinc and the minimum was copper. Therefore, the averages of changes in the concentrations of the elements are Zn > Cr > Pb > As > Cu. Considering calculation of the enrichment factors for the heavy metals according to the EF classification table, the maximum number of Stations (43.02%) with respect to contamination with As were in class 4(moderately severe enrichment). With respect to enrichment of Pb, Zn, Cr, and copper, the rest of the stations with 83.72, 77.91, 86.05, and 69.77%, respectively, were in class 2 (minor enrichment). Considering the high concentrations of the studied elements in the sediments of the region compared to the background value, and based on calculations related to contamination factor, arsenic with the average of 11.9 exceeded the most from the standard limit. It was followed by Pb with 2.2, zinc with 2, Cr with 1.8, and Cu with1.6 (copper exceeding the least from the standard limit). This research used statistical studies on correlation coefficients and cluster analysis to find the origin of the heavy metals in the sediments of the region. The low correlation between the heavy metals in the soil can indicate they probably did not have the same source. Moreover, these elements have different geochemical behaviors due to their low correlation.

KeyWorlds: Dohezar River, Enrichment factors, Heavy Metals, Cluster Analysis, Principal Component Analysis