

ارزیابی آلودگی فلزات سنگین در آب و رسوب زهکش قره باغ (جنوب شرق شیراز)

الهام بی کینه^۱، فرید مُر^۲، بهنام کشاورزی^۳، وحیده شیخی^۴

۱- دانش آموخته کارشناسی ارشد زمین شناسی زیست محیطی، بخش علوم زمین، دانشکده علوم پایه، دانشگاه شیراز.

elhambikineh1368@gmail.com

۲- استاد بخش علوم زمین، دانشکده علوم پایه، دانشگاه شیراز

۳- استادیار بخش علوم زمین، دانشکده علوم پایه، دانشگاه شیراز

۴- دانشیار زمین شناسی زیست محیطی، بخش علوم زمین، دانشکده علوم پایه، دانشگاه شیراز

تاریخ دریافت: ۹۳/۲/۲۷ تاریخ تصویب: ۹۳/۶/۳۱

چکیده

در این پژوهش، زهکش قره باغ در جنوب شرقی شهر شیراز مطالعه شده است. اهمیت این زهکش به دلیل تخلیه پساب شهرک صنعتی بزرگ شیراز، آب برگشتی کشاورزی، و فاضلاب‌های شهری روستاهای بالادست و در نهایت ورود آن به دریاچه مهارلو است. بنابراین، بررسی غلظت فلزات سنگین و ویژگیهای فیزیکوشیمیایی آب و رسوب این زهکش ضروری به نظر می‌رسد. نتایج حاصل، روند کاهشی فراوانی فلزات سنگین در نمونه‌های آب را به صورت $Zn > Ni > Cu > Pb > Mo > As > Co > Cd$ و در نمونه‌های رسوب را به صورت $Cr > Ni > Zn > Cu > Pb > Mo > As > Cd$ نشان داد. به منظور برآورد شدت آلودگی، از شاخص‌های زمین‌شیمیایی ضریب‌غنی‌شدگی، شاخص زمین‌انباشت، ضریب آلودگی و درجه آلودگی استفاده شد. براساس این شاخص‌ها، رسوبات زهکش قره باغ نسبت به عناصر مولیبدن، روی، نیکل، کروم، و در بعضی از ایستگاه‌ها نسبت به عنصر سرب آلودگی متوسط تا شدید دارند. از ضریب همبستگی و تحلیل مؤلفه اصلی برای یافتن ارتباط بین عناصر و نیز تعیین منشأ عناصر (زمین‌زاد یا انسان‌زاد) استفاده شد. نتایج حاصل از تحلیل مؤلفه اصلی نمونه‌های رسوب نشان می‌دهد که عنصر نیکل بیشتر منبع زمین‌زاد و از ترکیب زمین‌شیمیایی سنگ بستر ناشی می‌شود، در حالی که سایر عناصر (به استثنای کروم) دارای منشأ انسان‌زاد هستند. عنصر کروم در منطقه مورد مطالعه دارای هر دو منشأ زمین‌زاد و انسان‌زاد است.

واژگان کلیدی: تخلیه پساب، فلزات سنگین، شاخص‌های زمین‌شیمیایی، زهکش قره باغ.

مقدمه

آبی در نتیجه ورود مواد انسان‌زاد و تغییر الگوی مصرف به طور قابل توجهی افزایش یافته است. رسوبات سامانه‌های آبگین منبع اصلی عناصری است که در صورت تغییر شرایط زیست‌محیطی و ایجاد شرایط مساعد، بار دیگر متحرک شده و وارد فاز آبی می‌شوند. بنابراین، پایش غلظت و توزیع فلزات سنگین در سامانه‌های آب و رسوب برای مدیریت و ارزیابی آلودگی امری ضروری است. زهکش قره باغ در معرض ورود پساب‌های صنعتی شهرک صنعتی بزرگ شیراز، آب برگشتی کشاورزی اراضی اطراف، و فاضلاب‌های شهری روستاهای بالادست است. این زهکش از چشمه آهکی پیرینو شروع، و پس از گذشتن از مجاورت شهرک صنعتی بزرگ شیراز، تا پل

آلودگی بوم‌سامانه‌های زمین با فلزات و شبه فلزات بالقوه سمی مشکلی جهانی است که با افزایش جمعیت و به تبع آن افزایش تقاضا برای منابع طبیعی (آب، غذا و انرژی) و کالاهای فلزی پیوسته در حال افزایش بوده است. اثرات بهداشتی ناشی از آلودگی به فلزات و شبه فلزات سنگین از راه ورود این عناصر به بدن از مسیرهای تنفس، غذا و آب آشامیدنی، طولانی مدت بوده و به شکل‌های گوناگونی خود را آشکار می‌کند. بسیاری از پژوهشگران بر این باورند که آلوده شدن محیط زیست به فلزات سنگین به دلیل سمناکی و زیست‌انباشت این عناصر در اندامگان‌های زیستی مشکلی جدی است (Idris 2008) از نیمه دوم قرن بیستم، ورود فلزات سنگین به بوم سامانه

قره باغ از مجاورت شهرک صنعتی بزرگ شیراز تا دریاچه مهارلو انجام شد. با توجه به نمونه برداری در فصل خشک و نبودن آب در تمام طول زهکش، در مجموع تعداد ۱۶ نمونه رسوب (S1 تا S16) و ۱۰ نمونه آب سطحی (S7 تا S16) در مهرماه ۹۲ برداشته شد. در (شکل ۱) منطقه مورد مطالعه و موقعیت نقاط نمونه برداری مشخص شده است. منابع احتمالی آلودگی هر ایستگاه نیز در (جدول ۱) ارائه شده است.

آماده سازی نمونه ها

نمونه های آب به دو گروه تقسیم شد. یک بخش از نمونه ها با استفاده از پمپ خلأ و کاغذهای صافی $0.45 \mu\text{m}$ فیلتر شدند تا مواد معلق جدا شود. سپس با چند قطره HNO_3 غلیظ مرک، اسیدی ($\text{pH} < 2$) شدند. از این نمونه ها برای تعیین غلظت عناصر حل شده استفاده شد. از بخش فیلتر نشده نیز برای تعیین غلظت آنیون و کاتیونهای حل شده استفاده شد. نمونه ها تا زمان انجام تجزیه در دمای 4°C در یخچال نگهداری شدند (Loska & Wiechula 2003) غلظت آنیون و کاتیونها در آزمایشگاه زاگرس آبشناس فارس، و غلظت فلزات سنگین در آزمایشگاه مطالعات مواد معدنی زرآزمای تهران با استفاده از روش ICP-MS اندازه گیری شدند. اسیدایی (pH)، هدایت الکتریکی (EC)، و کل جامدات حل شده (TDS) نمونه های آب در محل نمونه برداری با استفاده از دستگاه قابل حمل (water proof portable meter PCD650) اندازه گیری و ثبت شد. نمونه های رسوب نیز پس از خشک شدن در هوای اتاق، توسط هاون به آرامی پودر، و کسر اندازه مورد نیاز (2mm) برای تعیین پارامترهای فیزیکوشیمیایی و $< 63 \mu\text{m}$ برای تجزیه شیمیایی) با الک جدا شد. غلظت عناصر در نمونه های رسوب با استفاده از روش ICP-OES در آزمایشگاه مواد معدنی زرآزمای تهران اندازه گیری شد. از جمله پارامترهای فیزیکوشیمیایی رسوب که مورد مطالعه قرار گرفت، می توان به درصد ماده آلی، درصد کربنات و ظرفیت تبادل کاتیونی اشاره کرد. درصد ماده آلی و کربنات با استفاده از روش اندازه گیری افت متوالی وزن در اثر احتراق (Loss on Ignition) تعیین شدند (Heiri & Lotter 2001).

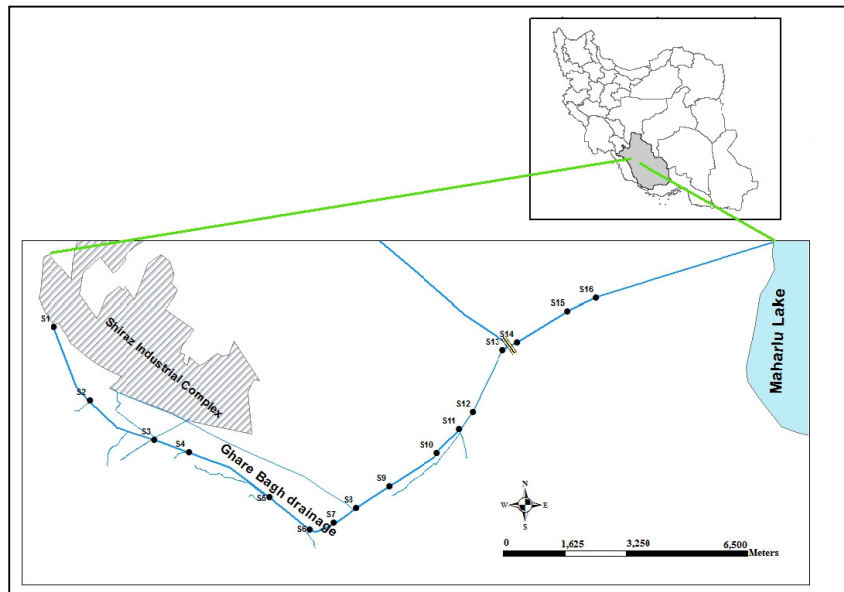
فسا ادامه می یابد. در این محل زهکش سلطان آباد با فاضلاب های شهری و خانگی همراه خود، به زهکش قره باغ می پیوندد و هر دو تبدیل به یک شاخه شده و به دریاچه مهارلو که دریاچه ای تفریحی و میزبان برخی گونه های جانوری است تخلیه می شوند. کشاورزان نیز در طول مسیر از آب زهکش قره باغ برای آبیاری مزارع و زمین های کشاورزی اطراف استفاده می کنند. بنابراین، با توجه به استفاده از آب زهکش قره باغ برای مصارف کشاورزی و تخلیه نهایی این زهکش به دریاچه تفریحی مهارلو، تعیین غلظت فلزات سنگین در آب و رسوب این زهکش، کمک شایان توجهی به مدیریت صحیح و کاهش آلودگی و همچنین، جلوگیری از وارد شدن آسیب های جبران ناپذیر به بوم سامانه مهارلو، می کند (شاکری و مدبری ۱۳۹۰). نقش شهرک صنعتی بزرگ شیراز در آلودگی آب، خاک و رسوب دشت قره باغ را بررسی و به این نتیجه رسیدند که پساب شهرک صنعتی بزرگ شیراز که در زهکش قره باغ تخلیه می شود، نقش مهمی در آلودگی آب و خاک محدوده شهرک با فلزات سنگین دارد. هدف از این مطالعه، تعیین غلظت فلزات سنگین در آب و رسوب زهکش قره باغ، به منظور مشخص شدن بار آلودگی وارده از زهکش قره باغ به دریاچه مهارلو، برآورد شدت آلودگی و تعیین منشأ احتمالی عناصر است.

مواد و روش ها

زهکش قره باغ در دشت قره باغ در حوضه آبریز مهارلو و جنوب شرقی شهر شیراز بین طول های جغرافیایی $52^{\circ}25'$ الی $52^{\circ}25'$ شرقی و عرض های جغرافیایی $29^{\circ}25'$ الی $29^{\circ}35'$ شمالی قرار دارد (شکل ۱). طول این زهکش در حدود ۱۸ تا ۲۰ کیلومتر، عمق متوسط آن ۴ متر و پهنای متوسط آن ۱۲ متر است. شیب این زهکش به طور متوسط $0/05$ درجه است. مهم ترین واحدهای چینه شناختی دارای بیرون زدگی در محدوده مطالعاتی قره باغ، سازندهای آسماری- جهرم، رازک، آغاچاری، بختیاری، و نهشته های دوران چهارم هستند.

نمونه برداری

به منظور مطالعه آلودگی آب سطحی و رسوبات زهکش قره باغ، نمونه برداری به صورت خطی در طول زهکش



شکل ۱- موقعیت نقاط نمونه برداری از آب و رسوب زهکش قره باغ

جدول ۱- مختصات جغرافیایی و منابع احتمالی آلودگی ایستگاه‌های نمونه برداری

ایستگاه‌ها	X (m)	Y (m)	ارتفاع (m)	منابع احتمالی آلودگی
۱	۶۴۶۶۱۹	۳۲۶۳۲۴۵	۱۴۸۸	صنعتی
۲	۶۴۷۵۷۹	۳۲۶۱۳۰۹	۱۴۹۶	کشاورزی
۳	۶۴۹۲۹۹	۳۲۶۰۲۸۸	۱۴۸۳	صنعتی - کشاورزی
۴	۶۵۰۲۰۵	۳۲۵۹۹۶۵	۱۴۸۳	کشاورزی
۵	۶۵۲۳۴۹	۳۲۵۸۷۶۶	۱۴۸۲	کشاورزی
۶	۶۵۳۴۲۲	۳۲۵۷۹۳۰	۱۴۸۳	کشاورزی
۷	۶۵۴۰۵۹	۳۲۵۸۱۰۳	۱۴۷۹	-
۸	۶۵۴۶۷۱	۳۲۵۸۴۹۳	۱۴۸۱	صنعتی
۹	۶۵۵۵۴۰	۳۲۵۹۰۵۴	۱۴۸۹	-
۱۰	۶۵۶۷۹۲	۳۲۵۹۹۴۰	۱۵۰۳	-
۱۱	۶۵۷۳۸۸	۳۲۶۰۵۷۳	۱۴۸۶	کشاورزی
۱۲	۶۵۷۷۶۰	۳۲۶۱۰۰۹	۱۴۷۸	-
۱۳	۶۵۸۵۴۲	۳۲۶۲۶۴۴	۱۴۷۰	ترافیک و رفت و آمد وسایل نقلیه (پل فسا)
۱۴	۶۵۸۹۲۸	۳۲۶۲۸۴۰	۱۴۸۴	فاضلاب شهری (محل پیوستن زهکش سلطان آباد)
۱۵	۶۶۰۲۵۶	۳۲۶۳۶۶۶	۱۴۷۶	-
۱۶	۶۶۱۰۳۹	۳۲۶۴۰۱۳	۱۴۸۴	-

شاخص‌های زمین‌شیمیایی برای ارزیابی آلودگی به منظور ارزیابی شدت آلودگی رسوبات به فلزات سنگین شاخص‌های زمین‌شیمیایی مختلفی وجود دارد. در این

برای تعیین ظرفیت تبادل کاتیونی نمونه‌های رسوب از روش A ۹۰۸۱ سازمان حفاظت محیط زیست آمریکا استفاده شد (US EPA, 1998).

اعمال شد. این شاخص با استفاده از فرمول زیر محاسبه می‌شود:

$$I_{geo} = \log_2 \left[\frac{C_n}{1.5B_n} \right] \quad \text{رابطه (۲)}$$

که در آن، C_n غلظت اندازه‌گیری شده فلز n و B_n غلظت زمینه عنصر n (در این مطالعه شیل میانگین) است. ضریب $1/5$ نیز برای به حداقل رساندن تأثیر احتمالی غلظت فلز در ترکیب زمینه که از تغییرات سنگ شناختی در رسوبات است و نیز حذف تأثیرات انسانزاد بسیار کوچک استفاده می‌شود (Stoffers & Glasby 1986).

براساس رده‌بندی مولر (Muller 1969) اگر $I_{geo} < 0$ ، رسوب نآلوده، $0 < I_{geo} < 1$ ، نآلوده تا آلودگی متوسط، $1 < I_{geo} < 2$ ، آلودگی متوسط، $2 < I_{geo} < 3$ ، آلودگی بالا، $4 < I_{geo} < 5$ ، آلودگی بسیار بالا و $I_{geo} > 5$ ، آلودگی بسیار بالا است.

ضریب آلودگی و درجه آلودگی

این ضریب توسط هاکنسون (Hakanson 1980) ارائه شده است و از رابطه زیر تعیین می‌شود:

$$C_f = \frac{C_n}{B_n} \quad \text{رابطه (۳)}$$

در این رابطه نیز C_n غلظت عنصر تجزیه شده n در نمونه‌های مورد مطالعه، و B_n غلظت زمینه زمین‌شیمیایی عنصر n (شیل میانگین) است. مجموع ضرایب آلودگی آلاینده‌های مورد مطالعه، درجه کلی آلودگی رسوب را بیان می‌کند که به آن درجه آلودگی هاکنسون گفته می‌شود و از رابطه زیر محاسبه می‌شود:

$$C_d = \sum_{i=1}^n C_f \quad \text{رابطه (۴)}$$

براساس رده‌بندی هاکنسون (Hakanson 1980) اگر $C_f < 1$ باشد، ضریب آلودگی پایین، $1 \leq C_f < 3$ ، ضریب آلودگی متوسط، $3 \leq C_f < 6$ ، ضریب آلودگی قابل توجه، و $C_f \geq 6$ ، ضریب آلودگی بسیار بالا است.

هم‌چنین، $C_d < 6$ ، درجه آلودگی پایین، $6 \leq C_d < 12$ ، درجه آلودگی متوسط؛ $12 \leq C_d < 24$ ، درجه آلودگی قابل توجه، و $C_d \geq 24$ ، درجه آلودگی بسیار بالا را نشان می‌دهد.

پژوهش، برای مطالعه آلودگی از شاخص‌های ضریب غنی‌شدگی (Enrichment Factor)، شاخص زمین‌انباشت (Geoaccumulation Index)، ضریب و درجه آلودگی (Contamination Factor and Contamination Degree) استفاده شد.

ضریب غنی‌شدگی

ضریب غنی‌شدگی فلزات سنگین یکی از رویکردهای رایج در ارزیابی اثرهای انسانزاد بر روی رسوبات است (Yongming 2006) و از رابطه (۱) محاسبه می‌شود:

$$EF = \frac{(C_i / C_n)_{sample}}{(C_i / C_n)_{background}} \quad \text{رابطه (۱)}$$

که در آن، $(C_i / C_n)_{sample}$ نسبت غلظت عنصر i به عنصر مرجع در نمونه و $(C_i / C_n)_{background}$ نسبت غلظت عنصر i به عنصر مرجع در نمونه زمینه است. رایج‌ترین عناصر مرجع مورد استفاده، شامل عناصری مانند Fe, Mn, Al, Si, Cs, Sc و Ti است.

انتخاب زمینه نیز نقش مهمی در محاسبه این ضریب و تفسیر داده‌های زمین‌شیمیایی بازی می‌کند و معمولاً از شیل میانگین یا پوسته قاره‌ای بالایی به عنوان زمینه استفاده می‌شود (Olivares-Rieumont 2005). در این مطالعه از آلومینیم به دلیل ماهیت زمین‌شیمیایی، تغییرات بسیار ناچیز و تحرک کمی که در محیط زمین‌شیمیایی از خود نشان می‌دهد (Eby 2004).

به عنوان عنصر مرجع و از شیل میانگین به عنوان زمینه استفاده شد.

براساس رده‌بندی (Acevedo-Figueroa 2006) اگر $EF < 1$ باشد، فاقد غنی‌شدگی، $1 < EF < 3$ ، غنی‌شدگی کم، $3 < EF < 5$ ، غنی‌شدگی متوسط، $5 < EF < 10$ ، غنی‌شدگی نسبتاً شدید، $10 < EF < 25$ ، غنی‌شدگی شدید $25 < EF < 50$ ، غنی‌شدگی خیلی شدید، و $EF > 50$ ، غنی‌شدگی فوق العاده شدید است.

شاخص زمین‌انباشت

این شاخص اولین بار توسط مولر (Muller 1969) برای تعیین و توصیف آلودگی فلز در رسوبات ارائه شده است و بعدها توسط پژوهشگران دیگر، تصحیحاتی روی آن

روش‌های آماری

در این مطالعه از ضریب همبستگی اسپیرمن (Spearman) و تحلیل مؤلفه اصلی (PCA) با چرخش واریمکس و ویژه مقادیرهای بزرگتر از ۱، برای تحلیل داده‌ها استفاده شد.

تجزیه و تحلیل‌های آماری، با استفاده از نرم‌افزار SPSS 17.0 انجام شد.

بحث و نتایج

ویژگی‌های آب زهکش قره باغ

توصیف آماری یون‌ها، هدایت الکتریکی (EC)، اسیدیته (pH)، و کل جامدات حل شده (TDS) نمونه‌های آب زهکش قره باغ در جدول ۲ و توصیف آماری فلزات بالقوه سمی در جدول ۳ ارائه شده است. میانگین pH در نمونه‌های آب سطحی ۸/۰۸ و گستره آن از ۷/۳۶ تا ۸/۸۱ است، که نشان دهنده ماهیت قلیایی نمونه‌های آب است. تغییر هدایت الکتریکی در نمونه‌های آب سطحی از ۳/۵۶۸ تا ۳۲/۶۰ و میانگین ۱۸/۰۸ میلی‌زیمنس بر سانتی‌متر اندازه‌گیری شده است.

بالا بودن هدایت الکتریکی آب زهکش می‌تواند ناشی از فعالیت‌های صنعتی و کشاورزی در منطقه باشد (Banerjee & Gupta 2013) روند کاهش میانگین

غلظت کاتیون‌های اصلی نمونه‌های آب زهکش قره باغ به صورت سدیم < منیزیم < کلسیم < پتاسیم، و ترتیب غلظت آنیون‌ها در نمونه‌های آب سطحی به صورت کلر < سولفات < بی‌کربنات < نیترات < فسفات است.

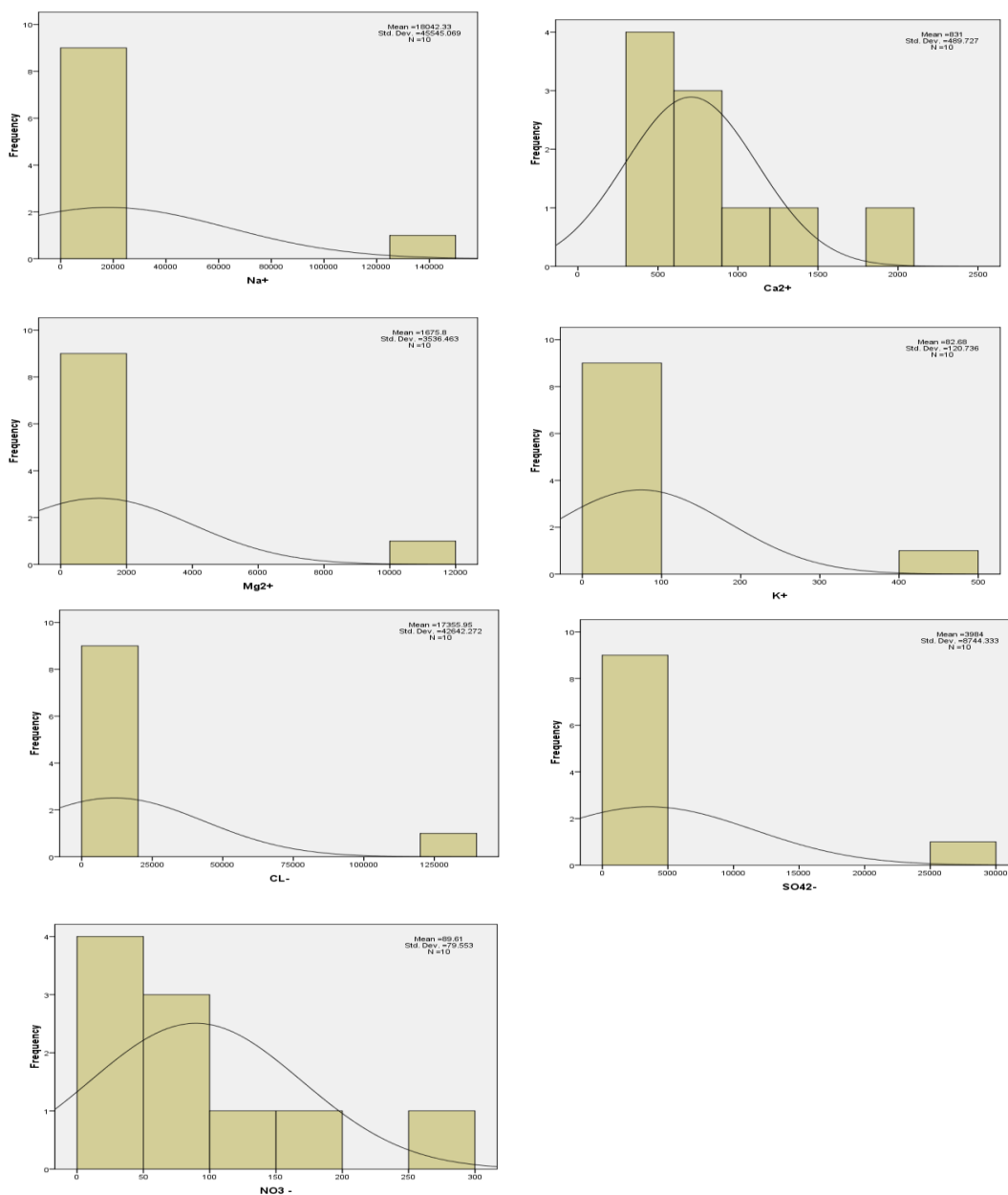
بالا بودن غلظت سدیم، کلسیم، منیزیم، پتاسیم، کلر، سولفات، و نیترات، و همچنین توزیع غیرنرمال آنها (شکل ۲) نشان دهنده منشأ انسانزاد این عناصر (پساب‌های صنعتی، فاضلاب‌های شهری، و جریان برگشتی کشاورزی) در منطقه است، اما عواملی مانند نفوذ آب شور، تبخیر، و وجود سازند تبخیری به عنوان سنگ کف زهکش، نباید نادیده گرفته شود.

توزیع نرمال فسفات و بی‌کربنات در آب زهکش (شکل ۳) نشان می‌دهد که منبع انسانزاد خاصی در غلظت این آنیون‌ها تأثیر نداشته و غلظت آنها بیشتر ناشی از عوامل طبیعی است.

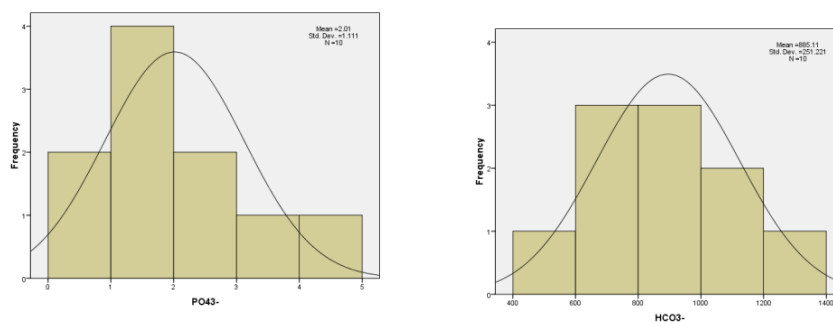
آب زهکش قره باغ در نمودار پایپر (شکل ۴) نشان می‌دهد که بیشتر نمونه‌ها به جز چند مورد از نوع کلروره و در رخساره سدیک-پتاسیک قرار دارند. تیپ آب در نمونه‌های S13 تا S16 (پل فسا و پایین دست آن) به سمت کلسیم-منیزیم و سولفات تغییر می‌کند.

جدول ۲- غلظت یون‌ها (ppm)، هدایت الکتریکی (ms/cm)، کل جامدات حل شده (ppm) و pH نمونه‌های آب زهکش قره باغ

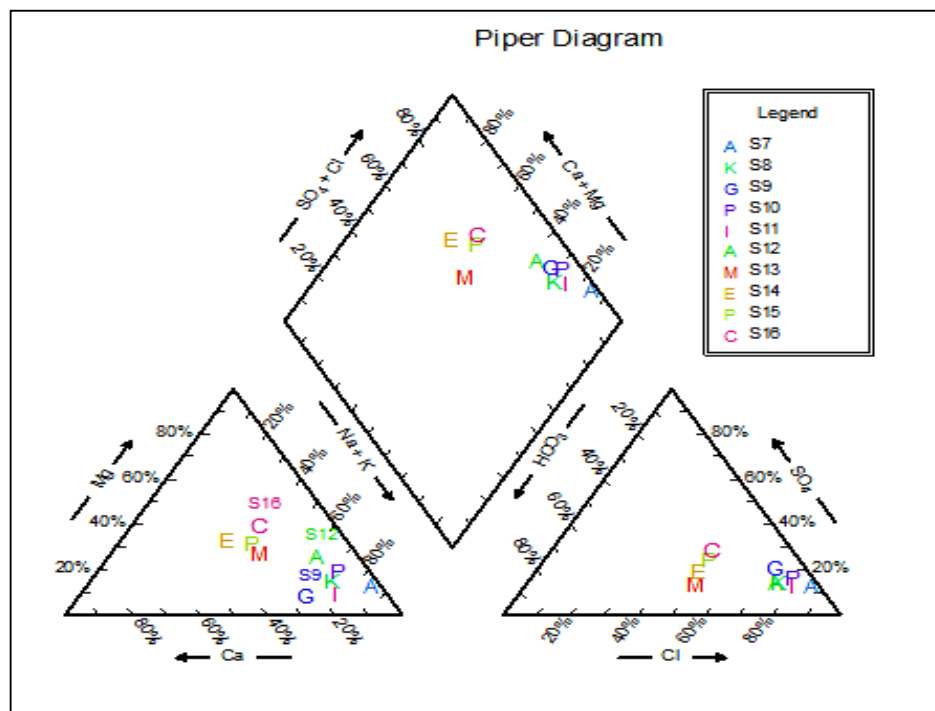
parameters	K ⁺	Na ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	SO ₄ ²⁻	CL ⁻	HCO ₃ ⁻	PO ₄ ³⁻	NO ₃ ⁻	pH	EC	TDS
Min.	30.42	525.090	300	350	360	887.500	427.0	0.55	14.60	7.36	3.568	3698.54
Max.	424.3	147416	11700	2000	28800	138450	1214	4.08	262.1	8.81	32.60	329217
Mean	227.3	73970.6	6000	1175	14580	69669.0	820.4	2.32	138.4	8.08	18.08	166458
Median	43.1	4392.2	444	700	1440	5325	918.1	1.72	58.34	8.10	17.38	14243
Kurtosis	9.68	9.89	9.78	3.21	9.84	9.88	-0.511	-0.45	1.28	-1.83	-1.52	9.88
Skewness	3.10	3.14	3.11	1.71	3.13	3.14	-0.36	0.61	1.38	0.02	0.18	3.14
Standard deviation	14.67	3057.02	357	296	742	3160.29	199.6	1.10	86.29	0.50	8.44	7289.36



شکل ۲- توزیع غیرنرمال عناصر سدیم، کلسیم، منیزیم، پتاسیم، کلر، سولفات، و نترات در آب زهکش قره باغ



شکل ۳- توزیع نرمال بی کربنات و فسفات در آب زهکش قره باغ



شکل ۴- نمونه‌های آب زهکش قره باغ در نمودار پایپر

آبیاری (Pratt 1972) مقایسه شدند (جدول ۳). مقایسه غلظت فلزات سنگین با استاندارد آب آبیاری نشان می‌دهد که تمام عناصر در همه نمونه‌ها (به استثنای مولیبدن در برخی نمونه‌ها) غلظت‌هایی کمتر از استاندارد آب آبیاری دارند. احتمالاً pH قلیایی آب زهکش شرایط را برای ته‌نشینی آبی از عناصر، نسبتاً مطلوب کرده است، زیرا بیشتر عناصر جزئی در محیط‌های به شدت اسیدی به سادگی حل شده و در شرایط pH خنثی تا قلیایی ته‌نشین می‌شوند (Chakrapani 2002)، مولیبدن شرایط ته‌نشینی برخلاف سایر عناصر مورد بررسی است.

فراوانی فلزات سنگین در نمونه‌های آب عبارتند از: $Zn > Ni > Cu > Pb > Mo > As > Co > Cd$. غلظت کروم در نمونه‌های آب زهکش قره باغ زیر حد آشکارسازی دستگاه بود. دلیل این امر می‌تواند این باشد که در طبیعت Cr^{6+} بسیار کم‌تر از Cr^{3+} رخ می‌دهد و Cr^{3+} نیز تنها در محیط بسیار اسیدی، اندکی متحرک است و در pH ۵/۵ تقریباً به طور کامل نهشته می‌شود (Kabata-Pendias 2001). بنابراین، در زهکش قره باغ که میانگین pH آن بیش از ۵/۵ است، کروم در آب پایدار نیست. غلظت عناصر در نمونه‌های آب با استاندارد آب

جدول ۳- غلظت فلزات بالقوه سمی (ppb) در نمونه‌های آب زهکش قره باغ

parameters	As	Cd	Co	Cr	Cu	Mo	Ni	Pb	Zn
Min.	5.48	0.06	1.32	<50	29.93	4.83	45.40	19.52	107.46
Max.	17.38	0.82	3.26	<50	41.43	34.55	57.33	40.25	172.83
Mean	9.80	0.40	2.00	-	35.57	12.08	50.92	29.71	138.33
Median	9.13	0.41	1.63	-	35.61	8.41	50.96	28.55	139.28
Kurtosis	0.85	1.03	-1.19	-	-1.88	4.18	-0.54	-0.01	-0.66
Skewness	1.06	0.52	0.86	-	-0.01	1.97	0.48	0.29	0.30
Standard deviation	3.68	0.21	0.76	-	4.21	9.06	4.08	6.27	22.25

این دو عنصر با مس و مولیبدن ($r > 0.564$, $p < 0.01$) وجود دارد که می‌تواند به دلیل منشأ مشترک این عناصر باشد.

همبستگی خوبی نیز بین نیترات و فسفات ($r = 0.673$, $p < 0.05$) وجود دارد. با توجه به افزایش غلظت این دو یون در نمونه S13، این همبستگی می‌تواند نشان‌دهنده منبع مشترک این دو یون (احتمالاً فعالیت‌های کشاورزی) باشد. همچنین همبستگی مثبتی بین مس با فسفات وجود دارد که احتمالاً ناشی از حضور عنصر مس به صورت فسفات حل‌شده در نمونه‌های آب زهکش قره باغ است (Rashed & Awadallah 1995).

از ضریب همبستگی برای تعیین روابط بین عناصر استفاده می‌شود. نتایج ضریب همبستگی نمونه‌های آب زهکش در جدول ۴ ارائه شده است. ضریب همبستگی به دست آمده بین عناصر و کل جامدات حل‌شده نشان می‌دهد که کلر، سولفات، و کل جامدات حل‌شده همبستگی خوبی با یکدیگر دارند ($r > 0.821$, $p < 0.01$). بنابراین، افزایش کل جامدات حل‌شده به دلیل افزایش انحلال این یون‌ها در آب است. همبستگی مثبت بین نیکل و کبالت ($r = 0.661$, $p < 0.05$) می‌تواند به دلیل خواص زمین شیمیایی مشابه این عناصر و قرار گرفتن آنها در گروه یونهای نامتحرک باشد. همچنین، همبستگی خوبی بین

جدول ۴- نتایج ضریب همبستگی بین عناصر، یون‌ها و کل جامدات حل‌شده در نمونه‌های آب زهکش قره باغ

	TDS	NO ₃ ⁻	PO ₄ ³⁻	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	Zn	Pb	Ni	Mo	Cu	Co	Cd	As
As	0.515	-0.103	-0.370	0.468	0.304	-0.321	0.018	-0.200	-0.152	-0.018	0.115	0.142	1
Cd	0.006	0.560	0.098	0.138	-0.022	0.123	0.148	-0.025	-0.086	0.394	-0.055	1	
Co	-0.030	-0.152	0.103	-0.135	-0.201	-0.018	-0.321	0.661*	0.891**	0.612	1		
Cu	-0.467	0.358	0.600	-0.425	-0.608	0.382	-0.406	0.794**	0.552	1			
Mo	-0.261	0.079	0.345	-0.351	-0.413	0.176	-0.006	0.564	1				
Ni	-0.273	-0.152	0.285	-0.265	-0.304	0.479	-0.697*	1					
Pb	-0.067	0.491	0.164	-0.105	-0.134	0.018	1						
Zn	-0.321	0.273	0.358	-0.271	-0.255	1							
SO ₄ ²⁻	0.833**	-0.584	-0.985**	0.821**	1								
Cl ⁻	0.972**	-0.597	-0.843**	1									
PO ₄ ³⁻	-0.879**	0.673*	1										
NO ₃ ⁻	-0.673*	1											
TDS	1												

۲۸/۹ درصد با میانگین ۲۰/۹ درصد است. درصد کربنات مشاهده شده می‌تواند بازتابنده ماهیت آهکی سازندهای زمین‌شناختی منطقه باشد. ظرفیت تبادل کاتیونی در نمونه‌های رسوب گستره‌ای بین ۹/۱ تا ۲۰/۱ cmol⁽⁺⁾/kg را نشان می‌دهد. پایین بودن CEC رسوب حاکی از آن است که درصد کمی از فلزات به صورت یونهای جذب سطحی شده حضور دارند. روند کاهش فراوانی میانگین فلزات سنگین در رسوبات زهکش قره باغ به شرح زیر است:

Cr > Ni > Zn > Cu > Co > Pb > Mo > As > Cd
مقایسه میانگین غلظت فلزات سنگین با مقادیر مشابه در شیل میانگین (Turekian & Wedepohl 1961) نشان

ویژگیهای رسوب زهکش قره باغ

توصیف آماری فلزات سنگین و ویژگیهای فیزیک و شیمیایی نمونه‌های رسوب زهکش قره باغ در جدول ۵ ارائه شده است. بیشینه و کمینه ماده آلی در نمونه‌های رسوب به ترتیب ۱۸/۲ و ۴/۸ درصد اندازه گیری شده است. میانگین ماده آلی نمونه‌های رسوب در زهکش ۱۱/۲ درصد است. درصد بالای ماده آلی در رسوبات احتمالاً به دلیل تخلیه پساب صنایع و آب برگشتی کشاورزی به درون زهکش است که می‌تواند بر روی غلظت فلزات سنگین در رسوبات نیز تأثیر داشته باشد (Suthar & Nema & Chabukdhara 2009) گستره تغییرات درصد کربنات نمونه‌های رسوب از ۱۲/۷ تا

نمونه S14 (ورودی زهکش سلطان آباد)، و سرب (۳۳ ppm) و روی (۲۲۷ ppm)، در نمونه S15 (پایین دست زهکش سلطان آباد) مشاهده شد. بنابراین، پساب‌های صنعتی، آب برگشتی کشاورزی، و فاضلاب شهری منابع آلاینده رسوبات زهکش قره باغ هستند.

می‌دهد که عناصر آرسنیک، کادمیم، کبالت، مس، و سرب غلظت پایین‌تر و عناصر کروم، نیکل، مولیبدن، و روی غلظت بالاتری نسبت به شیل میانگین دارند. بیشینه غلظت نیکل (۱۴۲ ppm) در نمونه S5 (ورودی زهکش کشاورزی)، مولیبدن (۱۹/۰۰ ppm) در نمونه S8 (محل تخلیه پساب شهرک صنعتی)، کروم (۴۳۱ ppm) در

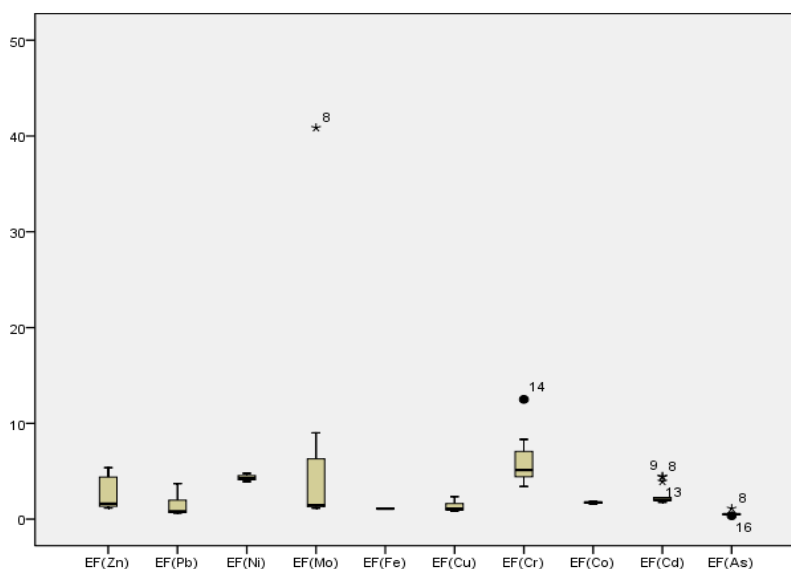
جدول ۵- غلظت عناصر (ppm)، ماده آلی (%)، کربنات (%)، و ظرفیت تبادل کاتیونی (cmol⁺/kg) رسوبات

parameters	As	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Mo	Ni	Pb	Zn	ماده آلی	کربنات	CEC
Max.	3.4	0.50	16	431	47	25144	517	19.00	142	33	227	18.2	28.9	20.1
Min.	2.0	0.23	6	55	8	9417	320	1.24	52	5	24	4.8	12.7	9.1
Mean	2.56	0.26	12.28	228.4	21.72	19204	404	3.64	108	10.33	86.8	11.2	20.9	12.02
Median	2.6	0.25	13	192	20	21519	408	1.59	121	6	65	11.67	21.92	11.72
Kurtosis	0.61	6.39	2.91	1.67	0.21	4.61	0.72	6.08	3.52	0.49	-1.0	0.82	-0.37	2.89
Skewness	0.12	2.60	-1.49	0.93	0.79	-1.95	0.03	2.34	-1.57	1.34	0.81	0.38	-0.16	1.54
Standard deviation	0.62	0.08	3.64	154.4	10.96	5932	110	4.56	34.3	9.11	66.6	3.33	4.47	2.96
ERL	33	5	-	80	70	-	-	-	30	35	120	-	-	-
ERM	85	9	-	145	390	-	-	-	50	110	270	-	-	-

ضریب غنی‌شدگی

روی در بیشتر نمونه‌ها غنی‌شدگی متوسط تا شدید و سایر عناصر غنی‌شدگی ضعیف نشان می‌دهند. بیشینه غنی‌شدگی محاسبه‌شده مربوط به مولیبدن در نمونه S8 با ضریب غنی‌شدگی ۸۶/۴۰ (غنی‌شدگی خیلی شدید) است. این نمونه در پایین‌دست محل تخلیه زهکش شهرک صنعتی قرار دارد.

در شکل ۵ ضریب غنی‌شدگی عناصر مورد مطالعه بر روی نمودار جعبه‌ای نشان داده شده است. میانگین مقادیر ضریب غنی‌شدگی فلزات سنگین در رسوبات براساس روند کاهشی زیر است: Cr > Mo > Ni > Zn > Cd > Co > Pb > Cu > Fe > As. براساس رده‌بندی [19]، عناصر نیکل، کروم، مولیبدن و



شکل ۵- نمودار جعبه‌ای ضریب غنی‌شدگی نمونه‌های رسوب زهکش قره باغ (*: داده‌های دورافتاده (outliers)) شاخ

ضریب آلودگی و درجه آلودگی

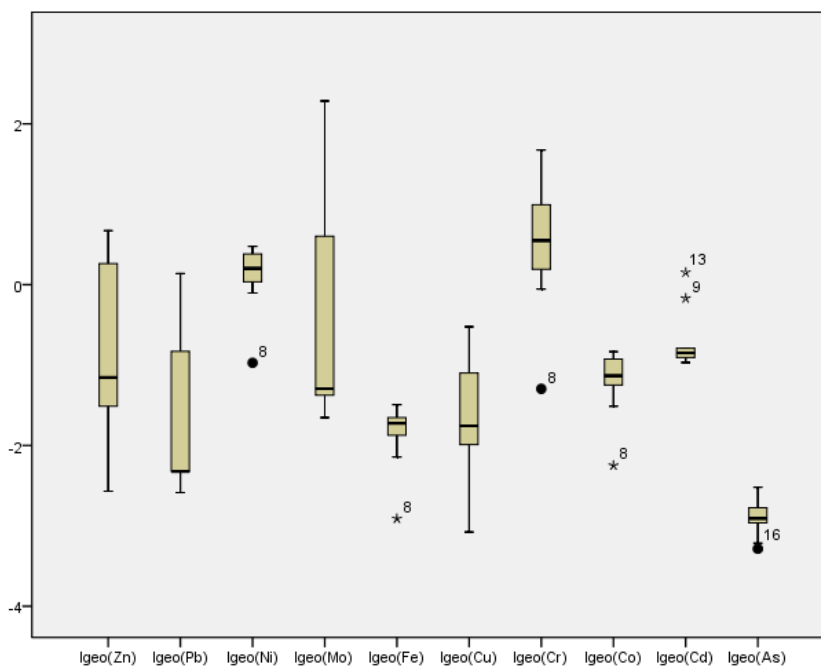
شکل ۷ ضریب آلودگی محاسبه شده برای عناصر را نشان می‌دهد. میانگین ضریب آلودگی فلزات سنگین در رسوبات براساس روند زیر کاهش می‌یابد:

$Cr > Ni > Mo > Zn > Cd > Co > Pb > Cu > Fe$
عناصر کروم، نیکل، مولیبدن، و روی در بیشتر نمونه‌ها آلودگی متوسط داشته و سایر عناصر در بیشتر نمونه‌ها در گروه غیرآلوده قرار می‌گیرند.

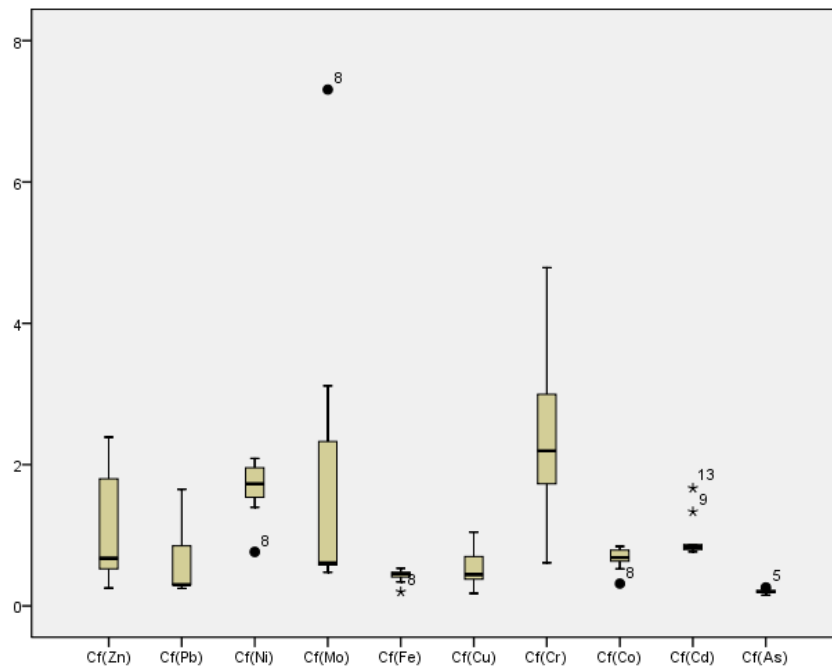
با وجود اینکه عنصر سرب در بیشتر نمونه‌ها ناآلوده است، اما در نمونه‌های S13 تا S15 آلودگی متوسط نشان می‌دهد. این نشان دهنده نقش ترافیک و رفت‌وآمد اتومبیل‌ها در محل پل فسا و پایین دست آن است. محاسبه درجه آلودگی نیز بر مبنای استاندارد شیل میانگین نشانگر درجه آلودگی متوسط رسوبات زهکش قره باغ است.

در (شکل ۶) شاخص زمین‌انباشت محاسبه شده برای عناصر نشان داده شده است. میانگین مقادیر شاخص زمین‌انباشت فلزات سنگین در رسوبات روند کاهشی زیر را نشان می‌دهد:

$Cr > Ni > Mo > Cd > Zn > Co > Cu > Pb >$
براساس رده‌بندی مولر (Muller 1969)، تمام ایستگاه‌ها نسبت به عناصر آرسنیک، کبالت، مس، و آهن در رده ناآلوده، ایستگاه S13 نسبت به کادمیم، کروم، و روی، ایستگاه S15 نسبت به سرب و روی، ایستگاه S10 نسبت به روی، ایستگاه S14 و S16 نسبت به روی و کروم و همچنین ایستگاه S1 نسبت به کروم در رده ناآلوده تا آلودگی متوسط قرار دارند. تمام ایستگاه‌ها به جز S8 و S9 نسبت به نیکل و ایستگاه S7 و S12 نسبت به مولیبدن در رده ناآلوده تا آلودگی متوسط قرار دارند. ایستگاه S8 نسبت به مولیبدن در رده آلودگی متوسط تا آلودگی بالا قرار دارد.



شکل ۶- نمودار جعبه‌ای شاخص زمین‌انباشت نمونه‌های رسوب زهکش قره باغ



شکل ۷- نمودار جعبه‌ای ضریب آلودگی نمونه‌های رسوب زهکش قره باغ

ارزیابی بوم‌شناختی فلزات سنگین در رسوبات

برای بررسی میزان خطر آلودگی فلزی رسوبات در زهکش قره باغ از دیدگاه بوم‌شناسی سم‌شناسی (ecotoxicology)، نتایج به دست آمده با استانداردهای کیفیت رسوب (SQGs) مقایسه شد. این استانداردها که به گستره تأثیر میانی (Effects Range Median-ERM) و گستره تأثیر پایین (Effects Range Low-ERL) اشاره می‌کنند، مبنایی منطقی برای ارزیابی شرایط کیفیت رسوب در بوم سامانه‌های آبی هستند.

ERL غلظتی را نشان می‌دهد که کمتر از آن احتمال مشاهده اثرات مضر وجود ندارد، در حالی که ERM غلظتی را توصیف می‌کند که بالاتر از آن، احتمال اثرات مضر توسط فلز وجود دارد (MacDonald et al. 2000). هدف اولیه استفاده از این استانداردها، حفظ آبریان از اثرات منفی ناشی از آلاینده‌های فلزی موجود در رسوبات، رده‌بندی و اولویت بخشیدن به مناطق آلوده برای بررسی بیشتر، ارزیابی مکانی آلودگی رسوب، و برنامه‌های پیش‌مستقیم است (Farkas et al. 2007). مقایسه نتایج با ERM و ERL (جدول ۵) نشان می‌دهد که عناصر آرسنیک، کادمیم، مس، و سرب در تمام

نمونه‌ها غلظت‌هایی پایین‌تر از ERL دارند، در حالی که عناصر نیکل و کروم در همه نمونه‌ها غلظت‌هایی بالاتر از ERM دارند. در مورد عنصر روی، بعضی از نمونه‌ها غلظت‌هایی بین ERM و ERL نشان می‌دهند. در این ارتباط از عناصر کبالت و مولیبدن به دلیل نبود استاندارد لازم برای مقایسه، صرف نظر شد. بنابراین، عناصر نیکل، کروم (در بعضی از نمونه‌ها عنصر روی) می‌توانند اثر منفی بر بوم‌سامانه‌ها داشته باشند.

تحلیل آماری نمونه‌های رسوب

تحلیل آماری رسوبات زهکش قره باغ با استفاده از ضریب همبستگی برای یافتن روابط بین عناصر و تحلیل مؤلفه اصلی به منظور تعیین منشأ عناصر (زمین‌زاد یا انسان‌زاد) انجام شد.

نتایج ضریب همبستگی نمونه‌های رسوب در (جدول ۶) ارائه شده است.

همبستگی مثبتی بین عنصر روی با سرب، مس، و کروم ($r > 0.671$, $p < 0.01$) وجود دارد. این چند عنصر در ایستگاه‌های نمونه‌برداری S14 و S15 (زهکش سلطان آباد و پایین‌دست آن) غلظت بالایی دارند و احتمالاً از یک منبع مشترک وارد زهکش شده‌اند.

آرسنیک و کادمیم با هیچکدام از عناصر همبستگی قوی ندارند. دلیل این امر غلظت نامتغیر این دو عنصر در طول مسیر زهکش است.

انحراف از معیار پایین این دو عنصر (جدول ۵) نیز نشان دهنده این مطلب است.

مولیدن با تمام عناصر همبستگی منفی دارد که ناشی از منشأ یا ویژگیهای زمین شیمیایی متفاوت این عنصر است.

همبستگی مثبتی بین آلومینیم با نیکل و کبالت ($r > 0.913$, $p < 0.01$) وجود دارد که احتمالاً به دلیل پتانسیل یونی مشابه این عناصر و قرار گرفتن آنها در گروه یونهای نامتحرک است.

همبستگی مثبت بین آهن و منگنز نیز با این عناصر ($r > 0.604$, $p < 0.05$) نشان دهنده حضور نیکل و کبالت به همراه اکسی- هیدروکسیدهای آهن و منگنز در رسوبات است.

جدول ۶- نتایج ضریب همبستگی بین عناصر و ماده آلی در نمونه‌های رسوب زهکش قره باغ

	%OM	Zn	Pb	Ni	Mo	Mn	Fe	Cu	Cr	Co	Cd	As	Al
Al	-0.224	0.562*	0.530*	0.913**	-0.542*	0.584*	0.950**	0.491**	0.350	0.921**	0.266	0.389	1
As	-0.034	-0.210	-0.177	0.538	-0.133	0.529*	0.582*	-0.800	-0.154	0.509*	-0.090	1	
Cd	0.097	0.405	0.464	0.087	-0.183	-0.036	0.301	0.499*	0.474	0.094	1		
Co	-0.268	0.438	0.372	0.965**	-0.405	0.604*	0.912**	0.570*	0.280	1			
Cr	-0.550*	0.671**	0.824**	0.143	-0.547*	0.390	0.288	0.704**	1				
Cu	-0.381	0.896**	0.928**	0.530*	-0.334	0.200	0.449	1					
Fe	-0.179	0.512*	0.481	0.918**	-0.458	0.584*	1						
Mn	-0.518*	0.130	0.200	0.477	-0.791**	1							
Mo	0.324	-0.227	-0.424	-0.303	1								
Ni	-0.134	0.395	0.318	1									
Pb	-0.366	0.905**	1										
Zn	-0.299	1											
%OM	1												

غلظت بیشینه دارند که نشان دهنده منشأ مشترک این عناصر است. این مؤلفه رامی‌توان مؤلفه انسانزاد در نظر گرفت.

مؤلفه ۳ (۹/۶٪ کل واریانس) شامل متغیرهای کادمیم و ماده آلی است که احتمالاً به دلیل نقش ماده آلی در کنترل غلظت کادمیم است.

هم چنین، کروم در مؤلفه ۱ نیز با بار مثبت متوسطی وجود دارد. اگرچه غلظت بالای کروم ناشی از فعالیتهای انسانزاد در منطقه است، اما بخشی از این آلودگی مربوط به سنگ بستر است.

سازند رازک دارای غلظت‌های بالایی از نیکل و کروم است (Salati & Moore 2010).

بنابراین، غلظت نیکل و کروم در ایستگاه‌های نمونه‌برداری می‌تواند بازتاب ترکیب زمین شیمیایی رسوبات باشد.

نتایج حاصل از تحلیل مؤلفه اصلی نمونه‌های رسوب (جدول ۷) نشان می‌دهد که کل متغیرها در ۳ مؤلفه اصلی قرار می‌گیرند.

این ۳ مؤلفه در مجموع ۸۵٪ از واریانس کل داده‌ها را دربرمی‌گیرد.

براساس این نتایج، مؤلفه ۱ (۵۵/۴٪ کل واریانس) شامل متغیرهای آهن، آلومینیم، منگنز، نیکل، و کبالت است. همراهی نیکل و کبالت با عناصر آلومینیم، آهن، و منگنز می‌تواند نشان دهنده این باشد که غلظت این دو عنصر تحت تأثیر ترکیب سنگ بستر است.

بنابراین، این مؤلفه می‌تواند مؤلفه زمین‌زاد در نظر گرفته شود.

مؤلفه ۲ (۱۹/۹٪ کل واریانس) شامل متغیرهای سرب، روی، مس، و کروم است.

این متغیرها در پایین دست دست زهکش سلطان آباد

جدول ۷- نتایج تحلیل مؤلفه اصلی نمونه‌های رسوب زهکش قره باغ

Component	Component		
	1	2	3
Al	0.93	0.29	-0.06
As	0.53	-0.53	0.01
Cd	-0.08	0.37	0.66
Co	0.95	0.22	-0.02
Cr	0.58	0.70	-0.28
Cu	0.50	0.84	0.01
Fe	0.94	0.29	-0.03
Mn	0.85	-0.11	-0.33
Mo	-0.76	-0.27	0.25
Ni	0.94	0.19	0.09
Pb	0.08	0.95	0.01
Zn	0.32	0.91	0.06
OM%	-0.19	-0.36	0.83
Eigenvalue	7.20	2.59	1.25
Variance%	55.4	19.9	9.60
Cumulative%	55.4	75.4	84.9

نتیجه‌گیری

نتایج این مطالعه نشان می‌دهد که رسوبات زهکش قره باغ به عناصر روی، مولیبدن، نیکل، کروم، و در بعضی ایستگاه‌ها، سرب آلوده شده‌اند. منبع احتمالی عناصر روی و مولیبدن تخلیه پساب‌های شهرک صنعتی، آب برگشتی کشاورزی، و فاضلاب‌های شهری به درون زهکش قره باغ است، اما غلظت بالای نیکل بازتابنده ترکیب زمین‌شیمیایی سنگ بستر است. اگرچه غلظت بالای کروم ناشی از فعالیتهای انسان زاد در منطقه است، اما بخشی از این آلودگی نیز مربوط به سنگ بستر است. هم‌چنین، افزایش غلظت عنصر سرب در ایستگاه پل فسا و پایین‌دست آن، نشان دهنده نقش ترافیک و رفت‌وآمد وسایل نقلیه است. براساس نتایج ضریب‌غنی‌شدگی، شاخص زمین‌انباشت، و ضریب آلودگی، عناصر روی، مولیبدن، نیکل، و کروم دارای آلودگی متوسط تا شدید هستند. هم‌چنین، مقایسه غلظت فلزات سنگین با استاندارد کیفیت رسوب نشان می‌دهد که عناصر نیکل، کروم و در بعضی از نمونه‌ها عنصر روی می‌توانند اثر منفی بر بوم‌سامانه‌ها داشته باشند. غلظت عناصر در نمونه‌های آب زهکش قره باغ پایین است و نمونه‌های آب تنها به عنصر مولیبدن آلوده‌اند. احتمالاً pH قلیایی آب زهکش، شرایط را برای تهی‌شدگی آب از عناصر و تجمع آنها در رسوبات، نسبتاً مطلوب کرده است. بنابراین، رسوبات زهکش قره باغ به عنوان مخزنی برای این عناصر

عمل می‌کنند و پاکسازی و از بین بردن آنها ممکن است صدها سال طول بکشد. بر این اساس و با توجه به تخلیه این زهکش در دریاچه مهارلو که دریاچه‌ای تفریحی و میزبان برخی از گونه‌های جانوری است، تدوین برنامه‌های مدیریتی ویژه برای کاهش آلودگی ضرورت دارد.

تشکر و قدردانی

نویسندگان این مقاله لازم می‌دانند از مرکز پژوهشی زمین‌شناسی پزشکی، بنیاد ملی نخبگان به خاطر همکاری و معاونت پژوهشی دانشگاه شیراز که امکان انجام این پژوهش را فراهم آورده‌اند، تشکر و قدردانی کنند.

منابع

- ۱- شاکری، ع. م.، ف. مدبری، س.، (۱۳۹۰)، "اثرات زیست‌محیطی شهرک صنعتی بزرگ شیراز در رهاسازی فلزات سنگین به زهکش قره باغ"، دومین کنفرانس ملی پژوهشهای کاربردی منابع آب ایران، زنجان، ۸ ص.
- 2- Idris, A. M., (2008). "Combining multivariate statistical analysis and geochemical approaches for the assessment of the level of heavy metals in sediments from Sudanese harbors along the Red Sea coas". *Microchemical Journal*, 90(2), pp 159–163.
- 3- 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". *Journal of Paleolimnology*, 25, pp 101–110.
- 4- US EPA, (1998). "Test methods for evaluating solid waste." Method 9081 A, Washington, D. C.

- of the earth's crust". *Bulletin Geological Society of America*, 72, pp 175-192.
- 20-MacDonald, D. D., Ingersoll, C. G., Berger, T. A., (2000). "Development and evaluation of consensus-based sediment quality guidelines for freshwater ecosystems". *Journal of Environmental Contamination and Toxicology*, 39, pp 20-31.
- 21- Farkas, A., Erratico, C., Vigano, L., (2007). "Assessment of the environmental significance of heavy metal pollution in surficial sediments of River Po". *Chemosphere*, 68, pp 761-768.
- 22- Salati, S., Moore, F., (2010). "Assessment of heavy metal concentration in the Khoshk River water and sediment, Shiraz, Southwest Iran". *Journal of Environmental Monitoring and Assessment*, 164, pp 677-689.
- 5-Yongming, H., Peixuan, D., Junji, C., Posmentier, E. S., (2006). "Multivariate analysis of heavy metal contamination in urban dusts of Xi'an, Central China". *Journal of The Science of the Total Environment*, 355, pp 176-118.
- 6-Loska, K., Wiechula, D., (2003). "Application of principal component analysis for the estimation of sources of heavy metal contamination in surface sediments from the Rybnik Reservoir". *Chemosphere*, 51, pp 723-733.
- 7-Olivares-Rieumont, S., de la Rosa, D., Lima, L., Graham, D. W., Alessandro, K. D., Borroto, J., Martinez, F., Sanchez, J., (2005). "Assessment of heavy metal levels in Almendares River sediments-Havana City, Cuba". *Journal of Water Res.*, 39, pp 3945-3953.
- 8-Eby, G. N., (2004). "Principle of environmental geochemistry". Thompson, 515 P.
- 18-Cevik, U., Celik, N., Celik, A., Damla, N. Coskuncelebi, K., (2009). "Radioactivity and heavy metal levels in hazelnut growing in the Eastern Black Sea Region of Turkey". *Journal of Food and Chemical Toxicology*, 47 (9), pp 2351-2355.
- 9-Acevedo-Figueroa, D., Jimenez, B. D., Rodriguez-Sierra, C. J., (2006). "Trace metals in sediments of two estuarine lagoons from Puerto Rico". *Journal of Environmental Pollution*, 141, pp 336-342.
- 10-Muller, G., (1969). "Index of geoaccumulation in sediments of the Rhine River". *GeoJournal*, 2, pp 108-118.
- 11-Stoffers, P., Glasby, G. P., Wilson, C. J., Davis, K. R., Watter, P., (1986). "Heavy metal pollution in Wellington Harbour, New Zealand". *Journal of Marine and Freshwater Research*, 20, pp 495-512.
- 12-Hakanson, L., (1980). "An ecological risk index for aquatic pollution control: A sedimentological approach". *Water Research*, 14(8), pp 975-1001.
- 13-Banerjee, U. S., Gupta, S., (2013). "Impact of industrial waste effluents on river Damodar adjacent to Durgapur industrial complex, West Bengal, India". *Journal of Environmental Monitoring and Assessment*, 185, pp 2083-2094.
- 14-Kabata-Pendias, A., Pendias, H., (2001). "Trace elements in soil and plants". 3rd ed., Boca Raton, FL: CRC, 432 P.
- 15-Pratt, P. F., (1972). "Quality criteria for trace elements in irrigation waters". California Agricultural Experiment Station, 46 P.
- 16-Chakrapani, G., (2002). "Water and sediment geochemistry of major Kumaun Himalayan lakes, India". *Journal of Environmental Geology*, 43, pp 99-107.
- 17-Rashed, M. N., Awadallah, R. M., Soltan, M. E., Hassan, S. M., (1995). "Interrelationship between major, minor and trace elements in Kalabsha wells and in High Dam Lake waters". *Journal of Environmental Science and Health*, 30, pp 2205-2219.
- 18-Suthar, S., Nema, A. K., Chabukdhara, M., 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*, 171, pp 1088-1095.
- 19-Turekian, K. K., Wedepohl, K. H., 1961. "Distribution of the elements in some major units