فصلنامه زمین‌شناسی کاربردی
سال ۸ (۱۳۹۱)، شماره ۲: ۱۴۵-۱۳۳
www.appliedgeology.ir

توزیع ژئوشیمیایی و میزان آلودگی فلزات سنگین (سرب، روی، نیکل، کروم و آرسنیک) در رسوبات رودخانه‌ی کر (جنوب مرودشت)

مهرداد کریمی*[1] و سید محمدرضا قاسمپور شیرازی[2]

۱) استادیار گروه زمین‌شناسی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد شیراز، mhk@iaushiraz.net

۲) دانشجوی کارشناسی ارشد زمین‌شناسی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد شیراز

*) عهده‌دار مکاتبات

دریافت: ۹۱/۳/٤ ؛ دریافت اصلاح شده: ۹۱/٤/۱۳؛ پذیرش: ۹۱/٤/۱٤؛ قابل دسترس در تارنما: ۹۱/۷/۲۰

چکیده

در این تحقیق محدوده‌ی مورد مطالعه قسمتی از رودخانه‌ی کر می‌باشد که در استان فارس، جنوب شهر مرودشت و در ۵۰ کیلومتری شمال شهر شیراز واقع شده است. به دلیل قرارگیری مجتمع پتروشیمی شیراز، کارخانه‌ها و مراکز صنعتی شهر مرودشت در اطراف رودخانه‌ی کر، بررسی اثرات مخرب زیست محیطی عناصر سنگین بر این رودخانه بسیار حائز اهمیت است. به منظور بررسی چگونگی توزیع، روند تحرّک و منشاء عناصر بالقوّه‌ی سمّی رودخانه کر، نمونه برداری از ۹ ایستگاه در طول این رودخانه انجام شد. اجزای رسوبی دانه‌ریز (ذرات کوچک تر از ٦۳ میکرون) توسط دستگاه آی سی پی اُای اس (ICP-OES) تجزیه شیمیایی شدند. مقایسه‌ی نتایج حاصل از تجزیه نمونه‌ها با مقادیر زمینه و استانداردهای معتبر جهانی، بیانگر غلظت بالای فلزات Pb, Zn, Ni, Cr, As در تعدادی از ایستگاه‌های مورد مطالعه است. جهت برآورد شدّت آلودگی و همچنین تفکیک اثر عوامل انسانی (آنتروپوژنیک) از عوامل طبیعی (ژئوژنیک) در منطقه، از شاخص زمین انباشت (Index of Geoaccumulation, Igeo)، شاخص آلودگی (Pollutant Index, PI)، ضریب غنی‌شدگی (Enrichment Factor, EF) و درصد عوامل انسان‌زاد (Anthropogenic, An) استفاده شد. ضرایب همبستگی به دست آمده بین عناصر آلاینده نشان داد که عناصر آرسنیک، سرب و روی با یکدیگر همبستگی مثبت و بالایی دارند که ناشی از منشأ یکسان، آزاد سازی و رسوب مشابه این عناصر تحت شرایط سطحی در طول مسیر رودخانه است. بر اساس این پژوهش، بیش‌ترین غلظت عناصر آلاینده در رودخانه‌ی کر، در مجاورت شهر مرودشت و مجتمع پتروشیمی، ناشی از ورود پساب‌های فاضلاب شهری و صنعتی به رودخانه می‌باشد.

واژه‌های کلیدی: آنتروپوژنیک، شاخص زمین انباشت، شاخص آلودگی، ضریب غنی‌شدگی.

۱- مقدمه

از دیدگاه ژئوشیمی زیست محیطی، رسوبات مهم‌ترین بخش سنگ کره به شمار می روند، زیرا محل نهایی تجمع عناصر بالقوّه سمّی در محیط آبی‌اند و در شرایطی خاصّ می‌توانند خود به عنوان منبع آلودگی در آب عمل کنند. رودخانه ها نیز به عنوان زهکش کلّیه آب های ورودی به حوضه های آبریز و انتقال آن به خارج حوضه عمل می‌کنند، بنابراین از دیدگاه زیست محیطی اهمّیّت ویژه‌ای دارند. فلزات سنگین سبب بروز مشکلات بهداشتی فراوانی برای محیط زیست و به ویژه انسان شده است. حضور این فلزات در آب بر سلامتی موجودات زنده اثرات نامطلوبی دارد (Smedley & Kinniburgh 2002). بیش از ۹۰

درصد فلزات با ذرات معلق رسوب کرده و در بستر رود با موادّ آواری حاصل از هوازدگی سنگ منشا همراه می‌باشند (Gómez-Parra et al. 2000, Förstner 2004).

ذرات دانه‌ریز (بخصوص ذرات در حد رس و سیلت) از نظر شیمیایی بسیار فعّال هستند. این ذرات، متحرک‌ترین بخش رسوبی رودخانه‌ها هستند و با توجه به قابلیت جذب سطحی بالا، عاملی برای جذب و تجمع عناصر بالقّوه سمّی در رسوبات بستر رودخانه به شمار می‌روند (Forstner 2004). از آنجائی‌که فلزات سنگین در سطح خاک و رسوبات نهشته می‌شوند، ردیاب‌های بسیار مناسبی برای نمایش میزان آلودگی محیطی هستند (Kelly & Thornton 1996). در نتیجه، رسوبات ظرفیت بالایی در نگهداری آلاینده‌ها دارند، به طوری که در هر بخش از چرخه آبشناختی، کمتر از ۱ درصد آلاینده‌ها به صورت محلول در آب و بیش از ۹۹ درصد آن‌ها در رسوبات ته نشین می‌شوند (Salomons & Stigliani 1995).

بر اساس بررسی‌های انجام شده در مناطق آلوده‌ی لوئیزیانای جنوبی در ایالات متحده آمریکا بر روی تغییرات محیطی روی، مس، نیکل، آهن، سرب، کرم، آلومینیم، کادمیوم و نقره، مشخص شد که مقدار این فلزات در رسوبات سطحی رودخانه‌های منطقه بیش از رسوبات عمیق است. مطالعات نشان داد که فاضلاب های شهری و صنعتی بیش‌ترین تاثیر را در افزایش بار فلزات تخلیه شده در محیط دارند (Ramelow 1992).

منابع اصلی فلزات سنگین معمولا پساب‌های صنعتی حاصل از کارخانجات تولیدی، فلزکاری و معادن می‌باشد. از دیگر منابع این فلزات می‌توان به آب‌های سطحی، فاضلاب‌های شهری و همچنین آب‌های حاصل از شستشوی جاده ها اشاره نمود (Manahan 2005). آلودگی محیط بوسیله آلاینده‌ها، یکی از مهم‌ترین مسائل سال های اخیر است. پیامد فعّالیّت‌های صنعتی، تولید و انباشت بسیاری از مواد شیمیایی از قبیل فلزات سنگین است که تولید کننده آلودگی در محیط زیست می‌باشند (Işikli et al. 2005). رودخانه‌ی کر یکی از منابع بزرگ آب سطحی استان فارس است که زندگی هزاران کشاورز به آن بستگی دارد. درصد بالایی از آب آشامیدنی شهرهای شیراز و مرودشت و روستاهای مسیر و همچنین آب صنایع و کارخانه‌های حاشیه، توسط این رودخانه تأمین می‌گردد (مددی ۱۳۸۳).

۲- زمین‌شناسی منطقه

از دیدگاه زمین شناسی، محدوده‌ی مورد مطالعه در زون زمین شناسی زاگرس واقع شده است. (آقانباتی ۱۳۸۳). سنگ‌های رسوبی به سنّ ژوراسیک تا کواترنر، فراوان‌ترین سنگ‌های تشکیل دهنده‌ی بستر رودخانه در محدوده‌ی مورد مطالعه هستند. سنگ های رسوبی دانه ریز از دو جنبه اهمّیّت بسیاری دارند. نخست از نظر ژئوشیمی؛ این سنگ‌ها تأثیر بسزایی در افزایش غلظت عناصر مورد مطالعه در رودخانه‌ی کر دارند. دوم اینکه به علت فرسایش پذیری بالا، در افزایش ذرات دانه ریز در طول رودخانه نقش مهمّی دارند. حوزه رودخانه‌ی کر بین ´۴۴ °۵۰ و ´۳۰ °۵۳ طول شرقی و ´۱۵ °۲۹ و ´۵۹ °۳۰ عرض شمالی در جنوب ایران، در شمال شهر شیراز و جنوب شهر مرودشت در استان فارس قرار گرفته است. ناحیه شمال و شمال غربی از سرچشمه رودخانه‌ی کر تا محل سد درودزن کاملاً کوهستانی است و رودخانه دارای شیب تندی است. در قسمت جنوب و جنوب شرقی، از محل سد درودزن تا دریاچه بختگان دشت های مسطّح حوزه قرار گرفته است و رودخانه دارای شیب ملایمی است.

در این منطقه، رودخانه تقریباً از اراضی هموار عبور می‌نماید، بنابراین سرعت آب کم و به همان نسبت اکسیژن پذیری طبیعی کاهش می‌یابد. ترکیب و دانه بندی بستر بعد از سد درودزن از گراول شروع شده، سپس به ماسه میل کرده و به تدریج رسی می‌شود و چندین کیلومتر پایین‌تر از پل خان لجنی می گردد (مددی ۱۳۸۳).

۳- روش مطالعه

برای تعیین میزان غلظت عناصر بالقوّه سمّی و عوامل کنترل کننده تحرّک و حمل آنها به سمت پایین دست رودخانه، نمونه‌برداری از رسوبات رودخانه‌ی کر در ۹ ایستگاه انجام شد. به دلیل اینکه بیش‌ترین آلودگی‌های رودخانه‌ی کر ناشی از فعالیّت های شهری و صنعتی است، نمونه برداری در نزدیک شهر مرودشت انجام گرفت. موقعیّت ایستگاه‌های نمونه برداری توسط تصویر ماهواره‌ای خروجی از برنامه Google Earth در تصویر ۱ نشان داده شده است.

برای محاسبه ضریب غنی شدگی و تعیین شدّت آلودگی، یک نمونه رسوب (نمونه شاهد) از مناطق غیر آلوده (بعد از سد درودزن) برداشت گردید. جهت آماده سازی، نمونه های رسوب برداشت شده در دمای ۲۵-۳۰ درجه سانتی‌گراد خشک و سپس الک شدند. ذرات دانه ریز عبوری از الک ۲۲۰ مش (ذرات کوچکتر از ۶۳ میکرون) به آزمایشگاه ارسال شدند. تجزیه عنصری نمونه‌ها توسط دستگاه آی‌سی‌پی-اُ ای‌اس (ICP-OES) در آزمایشگاه لب‌وست (Lab West) استرالیا انجام شد. یکی از مهم‌ترین راه‌های تعیین منشاء آلودگی، استفاده از روش‌های آماری است (Prudêncio et al. 2006).

در نهایت، نتایج به دست آمده توسط نرم‌افزارهای اکسل (Excel 2010) و اس‌پی‌اس‌اس (Spss 16) رسم و مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفتند.

تصویر ۱- خروجی تصویر ماهواره‌ای برنامه Google Earth از رودخانه‌ی کر به همراه موقعیّت ایستگاه‌های نمونه برداری.

۴- بحث

نتایج حاصل از تجزیه‌ی نمونه‌های رسوبی به همراه میانگین عناصر در رسوبات جهانی و پوسته بالایی زمین در جدول ۱ آورده شده است. تعیین میزان غنی شدگی و درصد تأثیر عوامل غیر طبیعی در توزیع عناصر آلاینده در رسوبات، با مقایسه غلظت این عناصر با نمونه‌های غیر آلوده از بالادست صورت گرفت.

آرسنیک یکی از مهم‌ترین عناصر سمّی در طبیعت است که به‌صورت ترکیبات آلی و غیر آلی حضور دارد. آرسنیک غیر آلی، مهم‌ترین شکل آرسنیک در آب‌های زیرزمینی، سطحی، خاک و غذا می‌باشد (Babel & Opiso 2007). میلیون‌ها نفر از مردم جهان در معرض آلودگی آرسنیک قرار دارند (Duker et al. 2005). فاضلاب صنایع فلزی، شیشه سازی و سرامیک، ساخت رنگ و آفت کش‌ها، پالایشگاه‌های نفت، صنایع شیمیایی و صنایع آلی، فعّالیّت های کشاورزی و تولید ضایعات صنعتی، پساب‌های ناشی از فعّالیّت های کشاورزی، صنعتی و شهری و استفاده بی‌رویه از کود و سموم، منابع اصلی ایجاد آرسنیک در محیط از طریق فعّالیّت بشر هستند Nriagu (1989).

بالا بودن غلظت آرسنیک از حد مجاز در آب (۱۰ میکروگرم در لیتر) خطر سرطان پوست، ریه، کیسه بیضه، مثانه و احتمالاً کلیه را افزایش می‌دهد (Guha Mazumder et al. 2000, Chakraborti et al. 2004). این عنصر اثرات غیر سرطانی از قبیل بیماری‌های پوستی (پیگمانتاسیون و هیپرکراتوزیس) بیماری های قلبی و عروقی، دیابت ملیتوس، نوروتوکسیسیتی، کراتوسیز، سمیّت کبد، سرفه مزمن، قانقاریا، فشار خون و عوارض نامطلوب بارداری را نیز موجب می‌شود (ATDSR 2010, Wasserman et al. 2007, Rahman et al. 2007, Guha Mazumder et al. 2000).

عنصر As در ایستگاه‌های G, H (بعد از کانال‌های خروجی پساب تصفیه‌خانه‌های فاضلاب شهر مرودشت و کارخانه قند) بیش‌ترین غلظت را دارد که نسبت به پوسته بالایی زمین افزایش نشان می‌دهد. مقدار میانگین آرسنیک در پوسته زمین، ۱/۸ میلی‌گرم بر کیلوگرم گزارش شده است (Donald 1995, Krauskopf & Bird 1994).

رواناب‌های سطحی شهر مرودشت پس از اختلاط با پساب خروجی کارخانه قند، از طریق کانالی به درون رودخانه‌ی کر تخلیه می‌گردند. بیش‌ترین غلظت عنصر Ni در ایستگاه های D, E, B یعنی در مجاورت پتروشیمی و ایستگاه بعد از پتروشیمی (پل راه آهن) و در منطقه علی آباد دیده شد که نسبت به میانگین رسوبات جهانی و پوسته بالایی افزایش نشان می‌دهد.

علی‌رغم تحرک بسیار کم نیکل در فاز آبی، زمان ماندگاری آن در این فاز بسیار کم است و به راحتی توسط اکسیدهای آهن، منگنز و ذرات ریز رس جذب می‌شود. نحوه حمل این فلز معمولا به‌صورت فاز معلق و کمتر به‌صورت محلول می‌باشد. علاوه براین، مقدار نیکل شدیدا به حضور اکسیدهای آهن و منگنز مرتبط است (Vignati 2004, Beijer & Jernelöv 1986). از لحاظ تقسیم‌بندی برنامه سم‌شناسی ملی آمریکا (NTP)، نیکل و ترکیبات آن جزو عوامل سرطان‌زا محسوب می‌شوند. همچنین از نظر طبقه‌بندی آژانس بین‌المللی تحقیقات سرطان (IARC)، ترکیبات نیکل شامل عناصری هستند که شواهد کافی در مورد سرطان‌زایی آن‌ها وجود دارد (Ayari et al. 2005).

سرب از نظر انتشار، گسترده‌ترین عنصر سنگین و سمّی در محیط زیست است. به ویژه در بنزین از پراکنش بسیار وسیعی در سطح جهان برخوردار است، به‌طوری که از یخ‌های قطبی تا رسوبات اعماق دریاها اثرات آن را می‌توان یافت.

جدول ۱- غلظت عناصر Al ,Cr,As ,Ni ,Zn ,Pb در رسوبات رودخانه‌ی کر (ppm).

ایستگاه‌های نمونه برداری		مقدار عناصر (ppm)					
کد نمونه	مکان نمونه برداری	Al	As	Ni	Pb	Zn	Cr
زمینه محلی	سد درودزن	21876	1.5	31.7	4.7	18.7	57
A	فخرآباد	34651	2.8	46.1	8	55.5	101
B	علی آباد	25215	2.7	116.2	9.3	64.7	192
C	پایانه‌ی باربری	37614	3	86.6	8.8	44.2	103
D	پتروشیمی	23557	2.1	103	6.4	57.8	87
E	پل راه آهن	24748	2.2	98.6	5.8	59.3	78
F	پل خان	36324	3	76.9	11.5	53.7	106
G	فاضلاب کارخانه‌ی قند	32066	5.7	70	15.3	75.7	100
H	فاضلاب شهر مرودشت	30025	6.7	69.2	10.4	62.8	98
Max		37614	6.7	116.2	15.3	75.7	192
میانگین		30525	3.53	83.33	9.44	59.21	102
Min		21876	1.5	31.7	4.7	18.7	57
میانگین رسوبات جهانی		72000	7.7	52	19	95	72
پوسته بالایی		80400	1.5	20	20	71	35

مطالعات نشان می‌دهد که سرب تمایل زیادی به جذب شدن بر روی کربنات‌ها یا اکسیدهای آهن و منگنز را دارد (Lee & Touray 1998). Pb با مواد آلی کمپلکس تشکیل می‌دهد، ولی به‌دلیل تحرّک کم و برقراری پیوند محکم با رسوبات، رسوب نموده و کمپلکس‌ها اثر کمتری در تحرّک آن دارند (Helios-Rybicka & Kyziol 1990). بیش‌ترین مقدار عنصر Pb در ایستگاه G یعنی در مجاورت کانال خروجی فاضلاب کارخانه قند مشاهده شد. روی یک عنصر فراوان در پوسته زمین با مقدار تقریبی ۷۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم است (Krauskopf & Bird 1994). این عنصر از نظر شیمیایی با یون های کلر و سولفات، کمپلکس تشکیل می‌دهد. رفتار روی تا حد زیادی به pH بستگی دارد (Bradl 2005)، به‌طوری که در pH های خنثی، کمپلکس‌های کلریدی تشکیل می‌دهد (Amdouni 2009). بیش‌ترین مقدار Zn در ایستگاه‌های G, H, B (ایستگاه علی‌آباد، فاضلاب‌های شهر مرودشت و کارخانه قند) و سپس در ایستگاه‌های D, E (پتروشیمی و پل راه آهن) مشاهده شد.

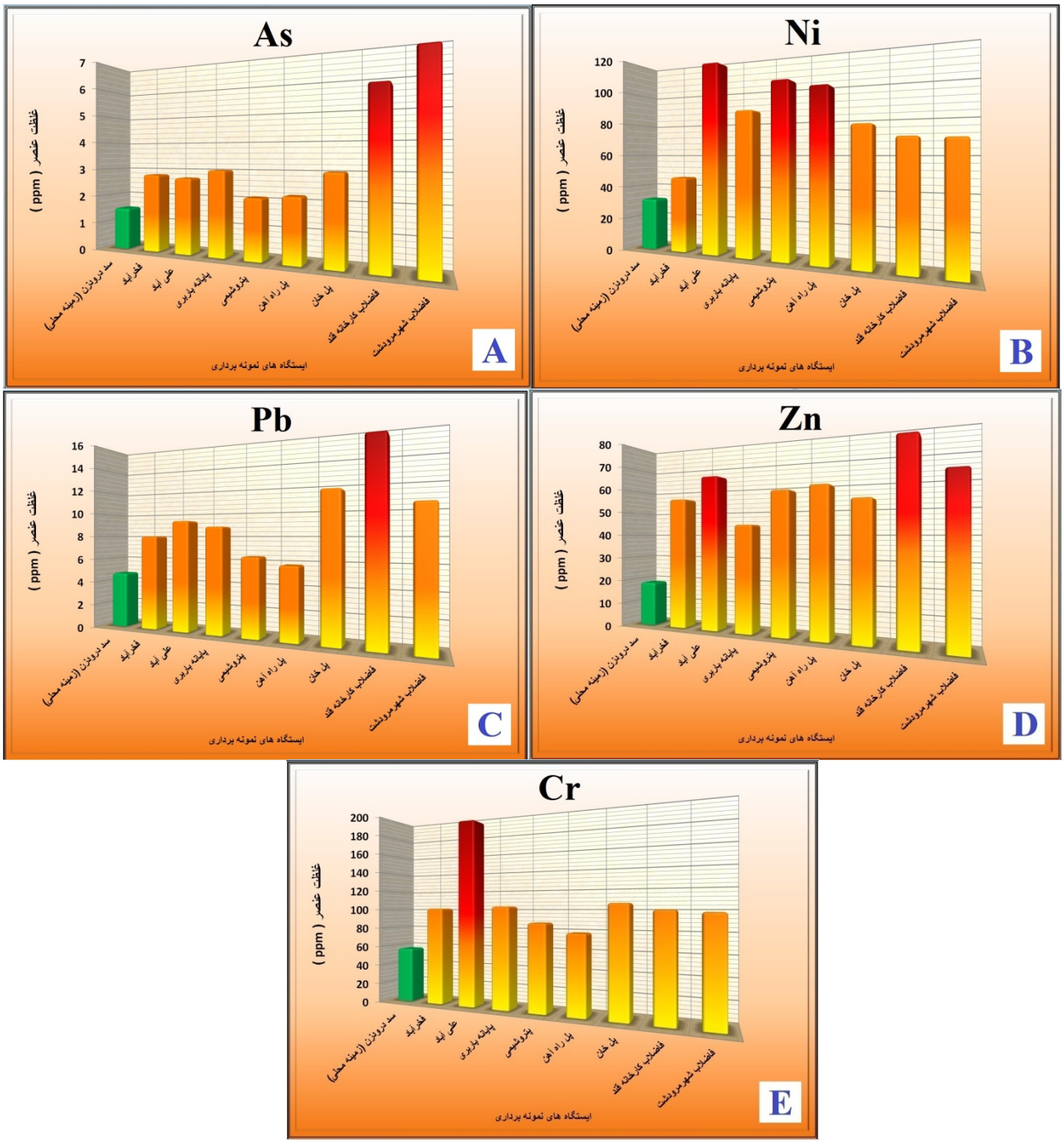
کروم به‌طور کلی در PH بین ٦ تا ٨ و معمولا با ظرفیت ٦ به‌صورت محلول است. این عنصر به‌دلیل تمایل کم به انحلال در آب، غالباً با اکسیدهای آهن پیوند داده و بیش‌تر توسط ذرات دانه‌ریز و بصورت فاز معلق حمل می‌شود (Kabata-Pendias & Mukherjee 2007). کروم و ترکیباتش کاربردهای صنعتی متنوعی دارند. از کلّ استفاده صنعتی این عنصر، حدود ٤٠ درصد مربوط به صنعت چرم و دبّاغی است که مهم‌ترین راه ورود آن به بیوسفر به شمار می‌رود. در هندوستان سالیانه حدود ۲۰۰۰ تا ۳۲۰۰۰ تن کروم به محیط زیست وارد می‌شود (Zayed & Terry 2003). بیش‌ترین غلظت Cr در ایستگاه علی‌آباد به‌دست آمد. این ایستگاه در مجاورت کارخانجات چرمینه (چرم‌سازی) و مجتمع صنعتی گوشت فارس قرار دارد. ورود پساب‌های این کارخانجات به رودخانه‌ی کر، باعث افزایش شدید عنصر Cr در این منطقه شده است. تصویر ۲، روند تغییرات عناصر مورد مطالعه در رسوبات رودخانه‌ی کر را نشان می‌دهد. افزایش غلظت عناصر آلاینده در رسوبات این رودخانه (براساس زمینه محلی) با نزدیک شدن به محل ورود پساب‌های مراکز صنعتی و شهری به خصوص در ایستگاه‌های D, E, G, H, B یعنی در مجاورت تصفیه خانه‌های فاضلاب شهری و صنعتی و پتروشیمی، نشان‌دهنده‌ی تأثیر عوامل انسان‌زاد بر آلودگی‌های موجود در رسوبات رودخانه‌ی کر می‌باشد (Miller 2007).

۴-۱- شاخص زمین انباشت (Igeo)

در تحلیل‌های زیست محیطی، از شاخص زمین انباشت (Index of Geoaccumulation) به منظور مشخص کردن سطح آلودگی و میزان تأثیر عوامل انسان‌زاد از عوامل طبیعی استفاده می‌شود. این شاخص می‌تواند بیانگر شدت تأثیر عوامل خارجی (انسان‌زاد) باشد (Anagnostou 1997).

شاخص زمین انباشت برای اولین بار توسط مولر (Müller 1969) ارائه شد (رابطه ۱).

$$I_{geo} = \log_2\left[\frac{C_n}{1.5B_n}\right] \quad \text{رابطه (۱)}$$



تصویر ۲- روند تغییرات عناصر As, Ni, Pb, Zn, Cr در رسوبات رودخانه‌ی کر در مجاورت شهر مرودشت نسبت به زمینه محلی.

در این رابطه، Igeo شاخص زمین انباشت، Cn غلظت فلز n ، Bn غلظت متوسط همان فلز (مقدار زمینه ژئوشیمیایی) در رسوبات ریزدانه می باشد (متوسط شیل). در این پژوهش Bn مقدار زمینه عنصر مورد نظر در نمونه برداشت شده از سد درودزن (نمونه شاهد) است. مقدار غلظت زمینه، مقدار مشخصی از یک عنصر در خاک بوده که به عنوان آلودگی در منطقه در نظر گرفته نمی‌شود (Siegel 2002). ضریب ۱/۵

به دلیل اختلاف در غلظت اولیه رسوبات و تأثیر عوامل زمینی در رابطه (۱) آورده شده است (Eby 2004). بر اساس طبقه‌بندی مولر (Müller 1969) (جدول ۲) هفت رده آلودگی را می‌توان در نظر گرفت (Abrahim & Parker 2008, Anagnostou 1997). در جدول ۳ شاخص زمین انباشت برای عناصر Zn, Pb, Ni, As به تفکیک نمونه‌ها آورده شده است.

جدول ۲- راهنمای استفاده از شاخص زمین انباشت بر اساس طبقه بندی مولر (Müller 1969).

I_{geo} Range	I_{geo} Value	I_{geo} Class	Designation Of Sediment Quality
$I_{geo}>5$	>5	6	به شدت آلوده
$3<I_{geo}<5$	4-5	5	آلودگی به شدت زیاد
	3-4	4	آلودگی شدید
$1<I_{geo}<3$	2-3	3	آلودگی متوسط تا شدید
	1-2	2	آلودگی متوسط
$I_{geo}<1$	0-1	1	غیر آلوده تا آلودگی متوسط
	0	0	غیر آلوده

جدول ۳- شاخص زمین انباشت برای عناصر مورد مطالعه در رودخانه‌ی کر.

ایستگاه‌های نمونه برداری		شاخص زمین انباشت مولر(Igeo)				
ایستگاه	مکان نمونه برداری	*As*	*Ni*	*Pb*	*Zn*	*Cr*
A	فخرآباد	0.32	-0.04	0.18	0.98	0.24
B	علی آباد	0.26	1.29	0.40	1.21	1.17
C	پایانه‌ی باربری	0.42	0.86	0.32	0.66	0.27
D	پتروشیمی	-0.10	1.12	-0.14	1.04	0.03
E	پل راه آهن	-0.03	1.05	-0.28	1.08	-0.13
F	پل خان	0.42	0.69	0.71	0.94	0.31
G	تصفیه خانه‌ی فاضلاب کارخانه‌ی قند	1.34	0.56	1.12	1.43	0.23
H	تصفیه خانه‌ی فاضلاب شهر مرودشت	1.57	0.54	0.56	1.16	0.20
Max		1.57	1.29	1.12	1.43	1.17
میانگین Igeo		0.52	0.76	0.36	1.06	0.29
وضعیت شاخص زمین انباشت مولر		کم	کم	کم	متوسط	کم
Min		-0.10	-0.04	-0.28	0.66	-0.13

۴-۲- شاخص آلودگی (PI)

شاخص آلودگی (Pollution Index) نیز برای برآورد ماهیت یک محیط مورد استفاده قرار می‌گیرد (Guo et al. 2012). این شاخص به‌صورت نسبت غلظت یک عنصر در نمونه‌های رسوب به مقدار زمینه‌ی همان عنصر در رسوبات منطقه‌ی مورد مطالعه بیان می‌شود. بر اساس شاخص آلودگی، ۳ دسته آلودگی کم (PI<1)، متوسط (1<PI<3) و زیاد (PI>3) معرفی شده است (Chen et al. 2001). این شاخص برای عناصر مورد مطالعه به تفکیک ایستگاه در جدول ٤ ارائه شده است.

جدول ٤- ضریب غنی شدگی PI برای عناصر مورد مطالعه در رودخانه‌ی کر.

ایستگاه‌های نمونه برداری		شاخص آلودگی (PI)				
ایستگاه	مکان نمونه برداری	As	Ni	Pb	Zn	Cr
H	فخرآباد	1.87	1.45	1.70	2.97	1.77
I	علی آباد	1.80	3.67	1.98	3.46	3.37
J	پایانه‌ی باربری	2.00	2.73	1.87	2.36	1.81
K	پتروشیمی	1.40	3.25	1.36	3.09	
N	پل راه آهن	1.47	3.11	1.23	3.17	1.37
O	پل خان	2.00	2.43	2.45	2.87	1.86
P	تصفیه خانه‌ی فاضلاب کارخانه‌ی قند	3.80	2.21	3.26	4.05	1.75
Q	تصفیه خانه‌ی فاضلاب شهر مرودشت	4.47	2.18	2.21	3.36	1.72
Max		4.47		3.26	4.05	3.37
میانگین PI		2.35	2.63	2.01	3.17	1.90
وضعیت شاخص آلودگی PI		متوسط	متوسط	متوسط	زیاد	متوسط
Min		1.40	1.45	1.23	2.36	1.37

۴-۳- ضریب غنی شدگی (EF)

تمایز فلزات با منشاء انسان زاد از فلزاتی که از هوازدگی طبیعی سنگ‌ها حاصل شده‌اند، بخش ضروری هر مطالعه ژئوشیمی زیست محیطی است. ضریب غنی‌شدگی (Enrichment Factor) نشان‌دهنده‌ی مقدار افزایش غلظت یک عنصر نسبت به غلظت طبیعی آن در پوسته، سنگ بستر یا خاک است. به عبارت دیگر این ضریب بیانگر شدت تأثیر عامل خارجی(انسان زاد) می‌باشد (سام ۱۳۹۰).

ضریب غنی شدگی یک عنصر خاص در یک نمونه معین عبارت است از نسبت غلظت آن عنصر در آن نمونه به غلظت زمینه همان عنصر در جامعه‌ای که نمونه مربوطه متعلق به آن است. این ضریب در تحلیل‌های زیست محیطی، یکی از عوامل مهم ارزیابی میزان تمرکز عناصر تحت تاثیر عوامل انسان‌زاد و طبیعی است که از رابطه ۲ محاسبه می‌شود (Lu et al. 2009).

$$EF = \frac{[C_x / C_{ref}]_{Sample}}{[C_x / C_{ref}]_{Background}}$$ رابطه (۲)

در این رابطه:

EF = ضریب غنی شدگی

Cx = غلظت عنصر اندازه‌گیری شده در نمونه‌های رسوب

Cref = غلظت عنصر مرجع است.

عنصر مرجع در تعیین ضریب غنی شدگی، عنصری است که منشا کاملا زمین شناسی داشته باشد. در تحقیقات زیست محیطی معمولاً از Zr ،Ti ،Fe ،Al ،Sc به عنوان عناصر مرجع استفاده می‌شود (Eby 2004, Abrahim & Parker 2008). اگر میزان ضریب غنی شدگی کم باشد، آلودگی چندان اهمیتی ندارد، زیرا معمولاً غنی‌شدگی‌های کوچک مقدار مربوط به اختلاف در ترکیب خاک‌های محلی و یا نوع عنصر مرجع مورد استفاده در محاسبه ضریب غنی شدگی می‌باشد(Kartal et al. 2006). در منطقه‌ی مورد مطالعه، عنصر Al به دلیل ماهیت ژئوشیمیایی، تغییرات بسیار ناچیز و تحرک کمی که در محیط ژئوشیمیایی از خود نشان می‌دهد(Cevik , Eby 2004, 2009)، به‌عنوان عنصر مرجع انتخاب شد. ضریب غنی شدگی بین ۰/۵ تا ۱/۵، نشاندهنده‌ی منشاء طبیعی و مقادیر بالاتر از ۱/۵، نشان‌دهنده منشاء انسان‌زاد است (Klerks & Levinton 1989, Zhang & Liu 2002). این ضریب برای عناصر مورد مطالعه به تفکیک ایستگاه محاسبه شده است (جدول ۵).

۴-۴- درصد عوامل انسان‌زاد (آنتروپوژنیک)

فعّالیّت‌های انسان‌زاد یا آنتروپوژنیک (Anthropogenic) فلزات را به درون اتمسفر می‌فرستند.با ریزش های جوی، آن فلزات سنگین همراه با غبارهای معلق در اتمسفر، به درون خاک رسوب می‌کنند (Al-

Khashman & Shawabkeh 2006). درصد عوامل انسان‌زاد یک عنصر خاص در یک نمونه، یعنی این که انسان چند درصد در ورود این عنصر به نمونه دخالت داشته است. ضریب آنتروپوژنیک در تحلیل‌های زیست محیطی بعد از ضریب غنی شدگی یکی از موارد مهمّ ارزیابی میزان تمرکز عناصر تحت تاثیر عوامل انسان‌زاد و طبیعی است که فرمول آن به‌صورت رابطه ۳ می باشد (Lu et al. 2009) .

رابطه (۳)

$$An(\%) = \frac{Mt - \left[M's * \left(\frac{Mr}{M'r}\right)\right]}{Mt} * 100$$

در این رابطه:

An : درصد عوامل انسان زاد (آنتروپوژنیک)

Mt : مقدار عنصر در نمونه‌ی مورد بررسی

M's: مقدار عنصر مرجع در نمونه‌ی مورد بررسی

Mr : مقدار عنصر در محیط مرجع

M'r : مقدار عنصر مرجع در محیط مرجع

با توجه به مقادیر بدست آمده از نتایج تجزیه شیمیایی نمونه های رسوب رودخانه‌ی کر، درصد عوامل انسان زاد (آنتروپوژنیک) عناصر در هر نمونه به تفکیک تعیین شده است (جدول ٦).

جدول ٥- ضریب غنی شدگی برای عناصر مورد مطالعه در رسوبات رودخانه‌ی کر.

ایستگاه های نمونه برداری		ضریب غنی شدگی EF				
ایستگاه	مکان نمونه برداری	As	Ni	Pb	Zn	Cr
H	فخرآباد	1.18	0.92	1.07	1.87	1.12
I	علی آباد	1.56	3.18	1.72	3.00	2.92
J	پایانه‌ی باربری	1.16	1.59	1.09	1.37	1.05
K	پتروشیمی	1.30	3.02	1.26	2.87	1.42
N	پل راه آهن	1.30	2.75	1.09	2.80	1.21
O	پل خان	1.20	1.46	1.47	1.73	1.12
P	تصفیه خانه‌ی فاضلاب کارخانه‌ی قند	2.59	1.51	2.22	2.76	1.20
Q	تصفیه خانه‌ی فاضلاب شهر مرودشت	3.25	1.59	1.61	2.45	1.25
Max		3.25	3.18	2.22	3.00	2.92
میانگین EF		1.69	1.98	1.44	2.36	1.41
وضعیت ضریب غنی شدگی EF		کم	کم	کم	متوسط	کم
Min		1.16	0.92	1.07	1.37	1.05

جدول ٦- درصد عوامل انسان‌زاد (آنتروپوژنیک) An برای عناصر مورد مطالعه در رسوبات رودخانه‌ی کر.

ایستگاه های نمونه برداری		درصد عوامل انسان زاد (آنتروپوژنیک) An				
ایستگاه	مکان نمونه برداری	As	Ni	Pb	Zn	Cr
H	فخرآباد	15.1	-8.9	6.9	46.6	10.6
I	علی آباد	36.0	68.6	41.7	66.7	65.8
J	پایانه باربری	14.0	37.1	8.2	27.3	4.8
K	پتروشیمی	23.1	66.9	20.9	65.2	29.4
N	پل راه آهن	22.9	63.6	8.3	64.3	17.3
O	پل خان	17.0	31.6	32.1	42.2	10.7
P	تصفیه خانه فاضلاب کارخانه‌ی قند	61.4	33.6	55.0	63.8	16.4
Q	تصفیه خانه فاضلاب شهر مرودشت	69.3	37.1	38.0	59.1	20.2
Max		69.27	68.56	54.97	66.69	65.78
میانگین An		32.35	41.19	26.40	54.39	21.92

با توجه به شاخص‌های Igeo، EF، PI و An عنصر As نشان‌دهنده‌ی درجه آلودگی متوسط در مجاورت فاضلاب شهر مرودشت و فاضلاب کارخانه قند و عنصر Ni نشان‌دهنده‌ی آلودگی متوسط در منطقه علی آباد، پتروشیمی و پل راه آهن می‌باشد.

درجه آلودگی برای عنصر Pb به میزان متوسط در مجاورت فاضلاب کارخانه قند است. عنصر Zn درجه آلودگی متوسطی را در منطقه علی آباد، پتروشیمی، پل راه آهن، فاضلاب شهر مرودشت و فاضلاب کارخانه قند نشان می‌دهد. در منطقه‌ی علی آباد (در مجاورت کارخانجات چرمینه و مجتمع صنعتی گوشت فارس)، عنصر Cr دارای درجه آلودگی متوسط تا شدیدی است. با توجه به موارد ذکر شده، این آلودگی‌ها نشان‌دهنده‌ی دخالت عوامل انسان زاد در آلودگی رودخانه‌ی کر می‌باشند. با توجه به زمین شناسی منطقه، به‌نظر می‌رسد که بخشی از آلودگی عنصر نیکل مربوط به تاثیر عوامل طبیعی (ژئوژنیک) است.

۴-۵- ضریب همبستگی عناصر در محیط رسوبی

تشخیص ارتباط و همبستگی متقابل بین عناصر مختلف می‌تواند در ارزیابی دقیق تر اثرات زیست محیطی کمک کند. در این تحقیق از ضرایب همبستگی پیرسون (Pearson Correlation) برای تعیین روابط بین عناصر مختلف استفاده شده است.

درک این روابط می‌تواند در تشخیص منبع عنصر و چگونگی انتقال آن در محیط آبی مفید باشد. همبستگی بالای عناصر موجود در رسوب را می‌توان ناشی از چند عامل دانست که عبارتند از: جذب سطحی در کانی‌های رسی و مواد آلی، حضور عناصر در ساختار کانی‌ها به ویژه رس‌ها، جذب عناصر توسط اکسیدها و هیدرواکسیدهای آهن و منگنز (سام ۱۳۹۰). مطالعه و بررسی ضرایب همبستگی توسط نرم افزار اکسل (Excel 2010) انجام شد (جدول ۷ و تصویر ۳).

ضرایب همبستگی به‌دست آمده بین عناصر آلاینده نشان می‌دهد که عناصر آرسنیک، سرب، روی و همچنین نیکل و کروم با یکدیگر همبستگی مثبت و بالایی دارند که ناشی از منشأ یکسان، آزاد سازی و رسوب مشابه این عناصر تحت شرایط سطحی در طول مسیر رودخانه است. عناصر نیکل و کروم با سایر عناصر همبستگی مثبتی را نشان می‌دهند ولی مقدار این همبستگی زیاد نیست. عنصر نیکل با عناصر سرب و آرسنیک همبستگی مثبت و پایین و با عنصر روی همبستگی مثبت و متوسطی را نشان می‌دهد. عنصر کروم نیز با عناصر سرب و آرسنیک همبستگی مثبت و ضعیف و با عنصر روی همبستگی مثبت و متوسطی دارد.

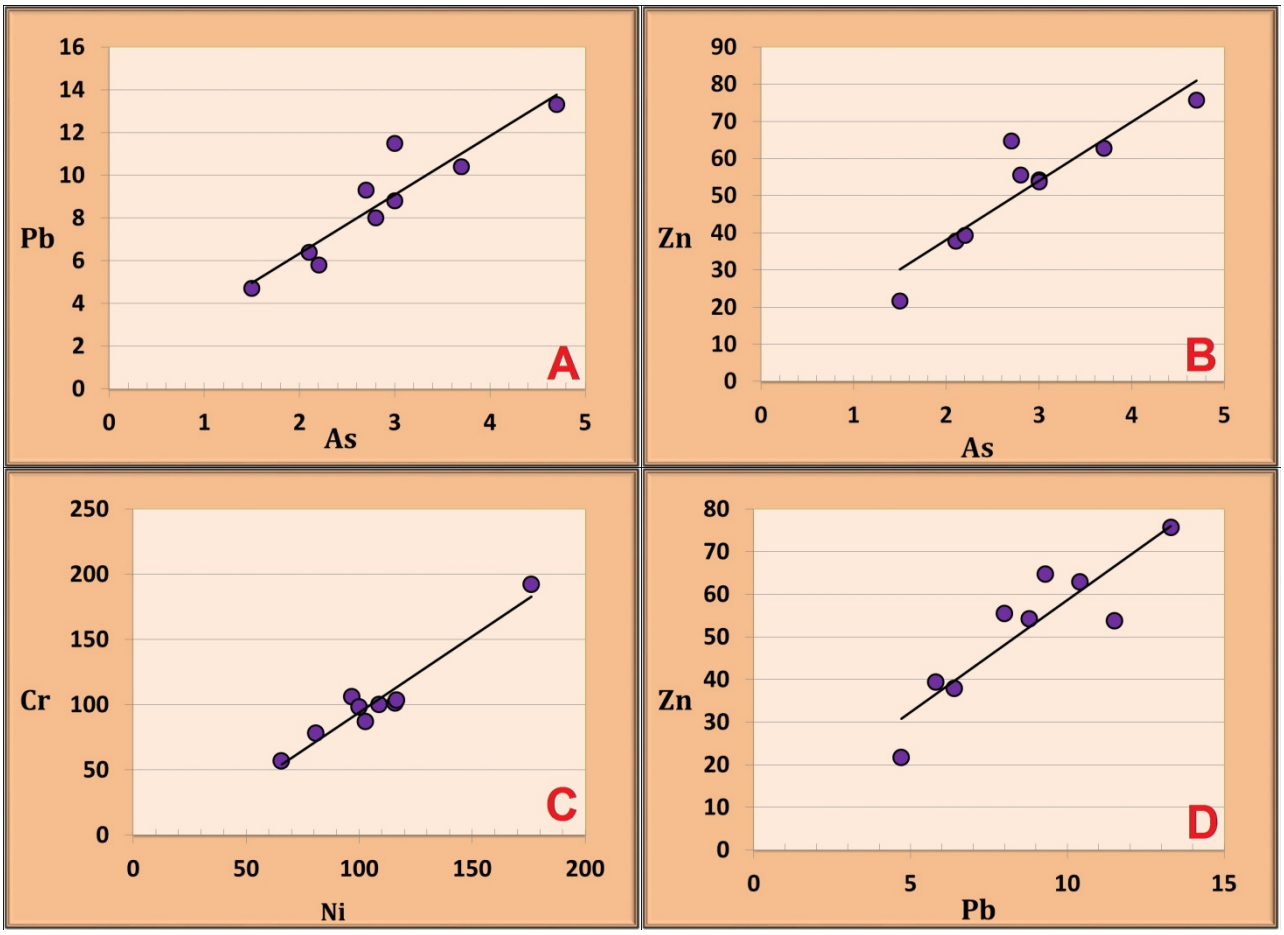
۴-۶- ارزیابی سمنای بوم شناختی (Ecotoxicology) فلزات در رسوبات

نتایج به دست آمده از غلظت فلزات در رسوبات سطحی رودخانه‌ی کر در کسر کوچکتر از ۶۳ میکرون، با استانداردهای کیفیت رسوب (SQGS) که توسط مک دونالد و همکاران (Macdonald et al. 2003) تعریف شده نیز مقایسه شده است. این استانداردها که به غلظت اثر آستانه (TEC) و غلظت اثر احتمالی (PEC) اشاره می‌کنند، مبنای منطقی برای ارزیابی شرایط کیفیت رسوب در بوم سامانه های آبی هستند. TEC غلظتی را نشان می‌دهد که کم‌تر از آن احتمال مشاهده اثرات مضر وجود ندارد. PEC نیز غلظتی را توصیف می کند که بالاتر از آن احتمال مشاهده اثرات مضر توسط فلز وجود دارد (Macdonald et al. 2003). هدف اصلی استفاده از این استانداردها، حفظ آبزیان از اثرات منفی ناشی از آلاینده های فلزی موجود در رسوبات، درجه بندی نواحی آلوده و ارزیابی مکانی آلودگی رسوب می‌باشد (Long & Macdonald 1998).

در جدول ۸، غلظت‌های به‌دست آمده در رسوبات رودخانه‌ی کر در مقایسه با استانداردهای کیفیت رسوب (TEC, PEC) ارائه شده توسط مک دونالد و همکاران (Macdonald et al. 2003) و مقدار آنها برای رسوبات نشان داده شده است. بر این اساس، رسوبات رودخانه‌ی کر از نظر غلظت سرب، روی و آرسنیک فاقد هر گونه اثر منفی زیست شناختی هستند، زیرا غلظت آن‌ها از هردو استاندارد TEC و PEC پایین‌تر است. میانگین رسوبات منطقه نشان داد که غلظت نیکل و کروم از غلظت‌های متناظر TEC آن‌ها بالاتر است. این در حالی است که فقط غلظت نیکل بیش‌تر از PEC می‌باشد و غلظت کروم، کمتر از PEC است. در نتیجه، بر مبنای استاندارد کیفیت رسوب در رودخانه‌ی کر، میانگین رسوبات تجزیه شده از نظر غلظت نیکل دارای اثرات منفی و از نظر غلظت آرسنیک، سرب و روی فاقد هرگونه آثار منفی برای جانداران می‌باشند. غلظت میانگین کروم در نمونه ها کمتر از PECو بیش‌تر از TEC است. بنابراین غلظت این عنصر در رسوبات در مرز آلودگی قرار دارد و اگر افزایش آلودگی ادامه داشته باشد می‌تواند در آینده برای جانداران اثرات منفی ایجاد کند. از نسبت که به آن PECQ گفته می‌شود، به عنوان بخشی از ارزیابی کیفیت رسوب استفاده می‌شود (Farkas et al. 2007). در جدول ۸، PECQ بدست آمده برای رسوبات رودخانه‌ی کر ارائه شده است.

جدول ۷- ضرایب همبستگی عناصر مورد مطالعه در رسوبات رودخانه‌ی کر.

ضریب همبستگی پیرسون					
As	Ni	Pb	Zn	Cr	
1.00	0.27	0.92	0.91	0.24	As
	1.00	0.37	0.63	0.96	Ni
		1.00	0.90	0.40	Pb
			1.00	0.61	Zn
				1.00	Cr



تصویر ۳- نمودارهای همبستگی مثبت و قوی بین عناصر Ni-Cr, As-Pb, As-Zn و Pb-Zn در رسوبات رودخانه‌ی کر.

جدول ۸- مقایسه میانگین غلظت عناصر در رسوبات رودخانه‌ی کر در مقایسه با استانداردهای کیفیت رسوب (TEC, PEC) (Macdonald et al. 2003).

Element	Mean (ppm)	TEC	PEC	PECQ	درصد احتمالی سمّیت
As	3.53	9.8	33	0.11	%15-29
Pb	9.44	35.8	128	0.07	%14
Zn	59.21	121	459	0.13	%15-29
Cr	102.44	43.3	111	0.92	%15-29
Ni	83.33	22.47	48.6	1.71	%30-57

در طبقه بندی لانگ و همکاران (Long et al. 2005) چهار گستره از مقادیرPECQ آورده شده است (جدول ۹). بر مبنای رده بندی لانگ و همکاران (Long et al. 2005) در رسوبات رودخانه‌ی کر احتمال سمیت سرب کمتر از ۱٤ درصد، احتمال سمیت آرسنیک، کروم و روی بین ۱۵-۲۹ درصد و احتمال سمیت نیکل بین ۳۰- ۵۷ درصد است. بر اساس نسبت PECQ در رسوبات رودخانه‌ی کر، سمیت عناصر به ترتیب Ni>Cr> >Zn> As > Pb کاهش می‌یابد.

جدول ۹- رابطه بین محدوده‌های PECQ و درصد احتمالی سمّیت (Long et al. 2005).

درصد احتمالی سمّیت	PECQ _ RANGE
کمتر از ۱٤ درصد	PECQ<0.1
بین ۱۵ تا ۲۹ درصد	0.1<PECQ<1
بین ۳۰ تا ۵۷ درصد	1<PECQ<5
بین ۵۸ تا ۸۱ درصد	PECQ>5

۵- نتیجه‌گیری

روند تغییرات غلظت عناصر در رودخانه‌ی کر در درجه اوّل تحت تأثیر دوری و نزدیکی نقاط نمونه برداری از منابع آلاینده (ورود پساب های شهری و صنعتی) می‌باشد. همچنین این روند توسط واحدهای زمین شناسی(سنگ‌های دانه‌ریز) تشکیل دهنده این حوضه آبریز به خصوص بستر رودخانه و میزان رسوبات دانه ریز کنترل می‌شود.

این غنی شدگی‌ها به‌خصوص بعد از وارد شدن پساب تصفیه خانه های جنوب مرودشت و پساب‌های مختلف کارخانه‌ها و پتروشیمی شیراز، افزایش چشمگیری را نشان می‌دهند. نتایج حاصل از تجزیه نمونه‌های برداشت شده و محاسبه شاخص های Igeo، EF ، PI و An، آلودگی متوسط تا شدیدی را برای عناصر نیکل، کروم و روی در منطقه علی آباد نشان می‌دهد. این آلودگی می‌تواند نتیجه ورود پساب کارخانه‌ی چرمینه و مجتمع گوشت فارس به رودخانه‌ی کر باشد. در مجاورت پتروشیمی، آلودگی متوسطی برای عناصر نیکل و روی قابل مشاهده است که می‌تواند نتیجه ورود پساب پتروشیمی به داخل رودخانه‌ی کر باشد. در مجاورت فاضلاب کارخانه‌ی قند، آلودگی متوسطی برای عناصر سرب، روی و آرسنیک مشاهده شد. این آلودگی احتمالا نتیجه اختلاط بخشی از رواناب‌های سطحی شهر مرودشت با پساب خروجی این کارخانه به داخل رودخانه‌ی کر است. در مجاورت کانال خروجی تصفیه خانه‌ی فاضلاب شهری مرودشت، آلودگی متوسطی برای عناصر روی و آرسنیک مشاهده شد که ورود پساب خروجی این تصفیه خانه به داخل رودخانه‌ی کر مهم‌ترین دلیل آن می-باشد. ضرایب همبستگی محاسبه شده در رسوبات رودخانه‌ی کر بیانگر آزاد سازی، انتقال و رسوب یکسان عناصر As, Pb, Zn در شرایط نسبتاً مشابه در طول مسیر رودخانه است. عناصر Cr و Ni نیز در شرایط مشابه در رسوبات رودخانه‌ی کر وجود دارند.

بر مبنای استاندارد کیفیت رسوب در رودخانه‌ی کر، نیکل دارای اثرات منفی و غلظت آرسنیک، سرب و روی فاقد هرگونه آثار منفی برای جانداران می‌باشد. غلظت میانگین کروم در نمونه ها کمتر از PECو بیش‌تر از TEC است. بنابراین غلظت این عنصر در رسوبات، در مرز آلودگی قرار دارد و اگر افزایش آلودگی ادامه داشته باشد می-تواند در آینده برای جانداران اثرات منفی ایجاد کند.

در رودخانه‌ی کر، تبادل عناصر بالقوّه سمّی در رسوبات به مراتب بیش‌تر از محیط های آبی است. به دلیل ماندگاری طولانی این مواد، به آسانی نمی‌توان رسوبات آلوده را از کمند آلودگی رها ساخت و ممکن است پاک سازی و از بین بردن آنها صدها و شاید هزاران سال نیز طول بکشد. به بر این اساس و با توجه به ارتباط مستقیم انسان و موجودات به آب و رسوبات رودخانه‌ی کر، برنامه‌های مدیریتی ویژه‌ای به منظور کاهش آلودگی‌ها به خصوص آلودگی‌های صنعتی بسیار حائز اهمیت است.

تشکر و قدردانی

این مقاله حاصل طرح پژوهشی مصوب دانشگاه آزاد اسلامی واحد شیراز است. بدین وسیله از حمایت مالی و همکاری‌های معاونت پژوهشی آن دانشگاه سپاسگزاری می‌گردد.

مراجع

آقانباتی، س، ع.، ۱۳۸۳، "زمین شناسی ایران"، *انتشارات سازمان زمین شناسی و اکتشافات معدنی کشور، ۶۰۶ ص.*

سام، م.، ۱۳۹۰، "بررسی توزیع ژئوشیمیایی عناصر آلاینده در رسوبات دریاچه‌ی مهارلو از دیدگاه زیست محیطی"، *دانشگاه آزاد اسلامی واحد شیراز، ۳۰۰ ص.*

مددی، م.، ۱۳۸۳، "بررسی آلودگی رودخانه‌ی کر و سیوند"، *سازمان محیط زیست فارس، ۱۵۲ ص.*

Abrahim, G. M. S. & Parker, R. J., 2008, "Assessment of heavy metal enrichment factors and the degree of contamination in marine sediments from Tamaki Estuary, Auckland, New Zealand", *Environmental Monitoring and Assessment, Vol. 136 (1-3): 227-38.*

Al-Khashman, O. & Shawabkeh, R. A., 2006, "Metals distribution in soils around the cement factory in southern Jordan", *Environmental Pollution, Vol. 140 (3): 387-394.*

Amdouni, R., 2009, "Behaviour of trace elements during the natural evaporation of sea water: case of solar salt works of sfax saline (S.E of Tunisia)", *Global NEST Journal, Vol. 11 (1): 96-105.*

Anagnostou, Ch. Kaberi, H. & Karageorgis, A., 1997, "Environmental impact on the surface sediments of the bay and the gulf of Thessaloniki (Greece) according to the geoaccumulation index classification", *International Conference on Water Pollution: 269–275.*

Ayary, F., Srasra, E. & M. Trabelsi-Ayadi, 2005, "Characterization of bentonit clay and their use as adsorbent", *Desalination: 391-397*

Babel, S. & Opiso, E. M., 2007, "Removal of Cr from synthetic waste water by sorption into volcanic ash soil", *International Journal of Environmental Science and Technology, Vol. 4 (1): 99-108.*

Beijer, K. & Jernelöv, A., 1986, "General aspects of and specific data on ecological effects of metals", *In: Friberg, L., Nordberg, G.F. & Vouk, V. (Eds.), Handbook on the Toxicology of Metals: 253–268.*

Bradl, H., 2005, "Heavy Metals in the Environment: Origin, Interaction and Remediation ", *Interface Science and Technology, Vol. 6:1-269.*

550 pp.

Kartal, Ş., Aydin, Z. & Tokalıoğlu, Ş., 2006, "Fractionation of metals in street sediment samples by using the BCR sequential extraction procedure and multivariate statistical elucidation of the data", *Journal of Hazardous Materials, Vol. 132 (1): 80-89.*

Kelly, J. & Thornton, I., 1996, "Urban geochemistry: a study of the influence of anthropogenic activity on the heavy metal content of soils in traditionally industrial and non-industrial areas of Britain", *Applied. Geochemistry, Vol. 11 (1-2): 363-370.*

Klerks, P. L. & Levinton, J. S., 1989, "Rapid evolution of metal resistance in a benthic oligochaete inhabiting a metal-polluted site", *Biological Bulletin, Vol. 176 (2): 135-141.*

Krauskopf, K. B. & Bird, D. K., 1994, "Introduction to geochemistry", *3rd Edition, McGraw-Hill Science, 647 pp.*

Lee, P. K. & Touray, J., 1998, "Characteristics of a polluted artificial soil located along a motorway and effects of acidification on the leaching behavior of heavy metals (Pb, Zn, Cd)", *Water Research, Vol. 32 (11): 3425– 3435.*

Long, E. R, Ingersoll, C. G. & MacDonalld, D. D., 2005, "Calculation and uses of mean sediment quality guideline quotients: a critical review", *Environ .Sci. Techno, Vol. 40 (6): 1726-1736.*

Long, E. R. & MacDonald, D. D., 1998, "Predicting toxicity in marine sediments with numerical sediment quality guidelines", *Environmental Toxicology and Chemistry, Vol. 17 (4): 714-727.*

Lu, X., Wang, L., Lei, K., Huang, J. & Zhai, Y., 2009, "Contamination assessment of copper, lead, zinc, manganese and nickel in street dust of Baoji, NW China", *Journal of Hazardous Material, Vol. 161 (2-3): 1058-1562*

MacDonald, D. D., DiPinto, L. M., Field, J., Ingersoll, C. G., Long, E. R. & Swartz, R. C., 2003, "Development and evaluation of consensus-based sediment effect concentrations for polychlorinated biphenyls (PCBs)", *Environmental Toxicology and Chemistry, Vol. 19 (5): 1403-1413.*

Manahan, S. E., 2005, "Environmental chemistry", *8th Edition, CRC Press Publishers, 765 pp.*

Miller, J., 2007, "Contaminated Rivers", *Springer Verlag, 418 pp.*

Müller, G., 1969, "Index of geoaccumulation in sediments of the Rhine River", *Geol. J., Vol. 2 (3): 108-118.*

Nriagu, J. O., 1989, "A global assessment of natural sources of atmospheric trace metals", *Nature, Vol. 338 (6210): 47–49.*

Prudêncio, M. I., Dias, M. I., Ruiz, F. & Santos, M., 2006, "Multivarate analysis contribution to evaluate anthropogenic inputs of chemical elements in lagoon sediments", *Pre Issue, CMA4CH 2006, Mediterranean Meeting, Cultural Heritage, Nemi (RM), 2-4 October 2006, Italy, Europe.*

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", *Food and Chemical Toxicology, Vol. 47 (9): 2351-2355.*

Chakraborti, D., Sengupta, M. K., Rahman, M. M., Ahamed, S., Chowdhury, U. K., Hossain, Md. A., Mukherjee, S. C., Pati, S., Saha, K. C., Dutta, R. N. & Quamruzzaman, Q., 2004, "Groundwater arsenic contamination and its health effects in the GangaMeghna-Brahmaputra plain", *Journal of Environmental Monitoring, Vol. 6 (6): 74N-83N.*

Chen, T. B., Zheng, Y. M., Lei, M., Huang, Z. C., Wu, H. T., Chen, H., Fan, K. K., Yu, K., Wu, X. & Tian, Q. Z., 2001, "Assessment of heavy metal pollution in surface soils of urban parks in Beijing, China", *Chemosphere, Vol. 60 (4): 542-551.*

Donald, L. S., 1995, "Environmental soil chemistry", *Academic Press, 267 pp.*

Duker, A. A., Carranza E. J. M. & Hale, M., 2005, "Arsenic geochemistry and health", *Environment International, Vol. 31(5): 631-641.*

Eby, G. N., 2004, "Principle of environmental geochemistry", *Thompson, 515 pp.*

Farkas, Anna, Erraticob, C. & Viganò, L., 2007, "Assessment of the environmentalsignificance of heavymetalpollution in surficialsediments of the RiverPo", *Chemosphere, Vol. 68 (4): 761-768.*

Förstner, U., 2004, "Sediment dynamics and pollutant mobility in rivers: An interdisciplinary approach", *Lakes & Reservoirs: Research and Management, Vol. 9: 25-40.*

Guha Mazumder, D. N., Haque, R., Ghosh, N., De, B. K., Santra, A., Chakraborti, D. & Smith, A. H., 2000, "Arsenic in drinking water and the prevalence of respiratory effects in West Bengal, India", *International Journal of Epidemiology, Vol. 29 (6): 1047-1052.*

Gómez-Parra, A., Forja, J. M., DelValls, T. A., Sáenz, I. & Riba, I., 2000, "Early contamination by heavy metals of the Guadalquiver estuary after the Aznalcollar mining spill (SW Spain)", *Marine Pollution Bulletin, Vol.40 (12): 1115–1123.*

Guo, G., Wu, F., Xiem F. & Zhang, R., 2012, "Spatial distribution and pollution assessment of heavy metals in urban soils from southwest China", *Journal of Environmental Sciences, Vol. 24 (3): 410–418.*

Helios-Rybicka, E. & Kyziol, J., 1990, "Clays and clay minerals as the natural barriers for heavy metals in pollution mechanisms illustrated by polish rivers and soils", *Mitt. Osterr. Geol. Ges., Themenband Umweltgeologie, Vol. 83: 163-176.*

Işikli, B., Demir, T. A., Akar, T., Berber, A., Ürer, S. M., Kalyoncu, C. & Canbek, M., 2005, "Cadmiumexposure from the cementdust emissions: Afieldstudy in aruralresidence", *Chemosphere, Vol. 63 (9): 1546-1552.*

Kabata-Pendias, A. & Mukherjee, A. B., 2007, "Trace elements from soil to human", *Berlin: Springer-Verlag,*

Rahman, A., Vahter, M., Ekström, E.C. & Persson, L. Å., 2007, "Association of arsenic exposure during pregnancy with fetal loss and infant death: a cohort study in Bangladesh", *Am. J. Epidemiol, Vol.165 (12): 1389-1396.*

Ramelow, R., 1992, "The identification of point sources of heavy metals in industrially impacted water way by periphyton and surfacesediment monitoring", *Water Air and Soil Pollution. Vol. 65 (157): 527-641.*

Salomons, W. & Stigliani, W. M., 1995, "Biogeodynamics of Pollutants in Soils and Sediments: Risk Assessment of Delayed and Non-Linear Responses (Environmental Science)", *Springer-Verlag, 352 pp.*

Siegel, F. R., 2002, "Environmental Geochemistry of Potentially toxic metals", *Springer, New York, 218 pp.*

Smedley, P. L. & Kinniburgh, D. G., 2002, "A review of the Source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters", *Applied Geochemistry, Vol. 17 (5): 517-568.*

ATSDR, 2010, "Toxicological Profile for Arsenic" Agency for toxic substancees and disease registry (ATSDR), *Public Health Service, U. S. Department of Health and Human Services, 155 pp.*

Vignati, D., 2004, "Trace metal partitioning in freshwater as a function of environmental variables and its implications for metal bioavailability", *ph.D Thesis, Universite de Geneve, 272 pp.*

Wasserman, G. A., Liu, X., Parvez, F., Ahsan, H., Factor-Litvak, P., Kline, J., van Geen, A., Slavkovich, V., LoIacono, N. J., Levy, D., Cheng, Z. & Graziano, J. H., 2007, "Water arsenic exposure and intellectual function in 6-year-old children in Araihazar, Bangladesh", *Environ. Health Perspect, Vol. 115 (2): 285-289.*

Zayed A. & Terry N., 2003, "Chromium in the enviro nment: factors affecting biological remediation", *Plant Soil, Vol. 249: 139 – 56.*

Zhang, J. & Liu, C. L., 2002, "Riverine composition and estuarine geochemistry of particulate metals in China – Weathering features, anthropogenic impact and chemical fluxes", *Estuarine, Coastal and Shelf Science, Vol. 54 (2): 1051–1070.*