

تعیین میزان حضور عناصر در فازهای مختلف رسوبی در رودخانه بهشهر و سد

عباس آباد

فاطمه ضرغامی^{۱*}

dzarghami2626@gmail.com

آیدا بیاتی^۲

عبد الرضا کرباسی^۳

تاریخ دریافت: ۱۳۹۳/۰۷/۲۳

تاریخ پذیرش: ۱۳۹۴/۰۲/۱۴

چکیده

زمینه و هدف: در این تحقیق رسوبات سد عباس آباد و دو رودخانه منتهی به آن و یک رودخانه فرعی (خارج شده از آن) مورد آنالیز شیمیایی قرار گرفتند تا غلظت فلزات سنگین به همراه آهن و کلسیم و منشأ آن ها تعیین شود و شدت آلودگی رودخانه نیز تعیین شود. تا با تدوین غلظت پیشین (طبیعی) و غلظت انسان ساخت عناصر در تحقیقات آتی که توسط اطراف سد افزایش خواهد یافت، مقیاس نسبی در دسترس باشد.

روش بررسی: نمونه گیری در ۶ ایستگاه در منطقه در شهریور ۱۳۹۲ انجام یافت. در اولین گام غلظت آهن، کلسیم، منگنز، روی، مس، نیکل و کادمیوم تعیین شد. سپس روش تفکیک شیمیایی ۵ مرحله ای برای شناخت ارتباط فلزات با مراحل مختلف رسوب مورد استفاده قرار گرفت.

یافته‌ها: با توجه به نتایج تفکیک شیمیایی و همچنین محاسبات شدت آلودگی اکثر فلزات مورد مطالعه منشأ زمینی دارند، در حالی که بخش قابل توجهی از کادمیوم از منابع انسانی سرچشمه گرفته است. با استفاده از روش آنالیز خوشه ای ارتباط عناصر در پیوندهای مختلف نشان داد که روی، مس، نیکل منشأ نفتی و آهن منشأ زمینی و کلسیم منشأ بیژنیک و کادمیوم، منگنز منشأ نامشخص دارند. شدت آلودگی توسط شاخص های I_{geo} ، I_{poll} و EF مشخص شده است. دو شاخص I_{geo} ، I_{poll} نشان دهنده غیر آلوده بودن محیط نسبت به همه عناصر به جز کادمیوم با آلودگی کم است که نتایج این دو شاخص سازگار با نتایج تفکیک شیمیایی می باشد. نتایج مطالعه حاضر نشان می دهد که استفاده از EF در تعیین شدت آلودگی برای عناصر محدود می باشد.

بحث و نتیجه گیری: با توجه به داشتن میزان غلظت کل و مقایسه آن با شاخص ها منطقه فاقد آلودگی است و تنها آلودگی اندک نسبت به کادمیوم را نشان می دهد.

واژه‌های کلیدی: رسوبات، فلزات سنگین، سد عباس آباد، شاخص های ژئوشیمیایی.

۱- (مسئول مکاتبات): کارشناسی ارشد مهندسی منابع طبیعی آلودگی‌های محیط زیست، دانشکده محیط زیست و انرژی، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد علوم و تحقیقات، تهران، ایران.

۲- استادیار تمام وقت دانشکده محیط زیست و انرژی، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد علوم تحقیقات، تهران، ایران.

۳- دانشیار محیط زیست، دانشگاه تهران، تهران، ایران.

Determination of heavy metals bonding in various sedimentary phases in Behshahr River and Abbas Abad dam

Fateme Zarghami ^{1*}

dzarghami2626@gmail.com

Aida Biati ²

Abdolreza Karbassi ³

Abstract

Background and Objective: In this study, the sediments from Abbas Abad dam and two rivers entering into it and a tributary river are chemically analyzed to determine the concentration of heavy metals along with iron and calcium and their origin. The pollution intensity of river was also computed.

Method: Sampling was carried out at 6 stations along the river in September 2013. In the first step, the bulk concentrations of Iron, Calcium, Magnesium, Zinc, Copper, Nickel, and Cadmium were determined. Subsequently, a 5 steps chemical partitioning technique was used to identify the association of metals with different sedimentary phases.

Findings: Majority of the studied metals have lithogenic sources while a significant portion of Cd is originated from anthropogenic sources. The result of chemical partitioning studies is well in accordance with the pollution intensity computations. Cluster analysis dendrogram reveals that the source for Zinc, Copper, and Nickel is oil, for Iron might be lithogenous, for calcium is biogenetic and for Cadmium and magnesium is unknown. The pollution intensity has been presented by various indices such as EF, I_{poll} and I_{geo} . The two indices, namely I_{POll} and I_{geo} , are indicative of a non-polluted environment for all elements except for Cadmium with low pollution. The results of these two indices are in accordance with chemical partitioning studies. The results of the present study show that application of EF in determination of pollution intensity is limited.

Conclusion: Considering the total concentration and its comparison with other indices, the study area is not polluted and only an insignificant contamination with Cd is noticed.

Keywords: Sediments, Heavy metals, Abbas Abad Dam, Geochemical indicators

1- MSc Graduate Student of Natural Resources Engineering (Environmentalpollution), Department of Environment and Energy, Islamic Azad University, Science and Research Branch of Tehran, Iran.

* (Corresponding Author)

2- Assistant Professor, Department of Environment and Energy, Islamic Azad University, Science and Research Branch of Tehran, Iran.

3- Associate Professor, Faculty of Environment, Tehran University, Tehran, Iran.

مقدمه

آب و منابع آبی در تمام فرآیندهای زیستی و حتی فرآیندهای غیر زیستی نقشی مؤثر و بنیادین دارد. عناصر فلزی وقتی به محیط های آبی راه می یابند در نهایت در رسوبات تجمع پیدا کرده و هنگامی که تعادل بین رسوبات و آب پوشاننده آن شکسته می شود عناصر سمی در زنجیره غذایی آزاد می شوند و در نتیجه تغییرات بنیادی در اکوسیستم، سلامت بشر را به مخاطره می اندازد (۱). سرنوشت نهایی هر آلاینده ترسیب در رسوب است و رسوب نوار کاستی آلاینده را در خود ضبط میکند و از تجزیه و تحلیل آن می توان به میزان و نوع آلودگی پی برد. (۲). رسوبات جزئی تفکیک ناپذیر در اکوسیستم های آبی به شمار می روند و اغلب به عنوان مخزن نهایی برای تجمع فلزات سمی محیط زیست های ساحلی در نظر گرفته می- شوند (۳). رسوبات به عنوان یک منبع فلزات سنگین از فازهای ژئوشیمیایی (کربنات، سولفید، مواد آلی و اکسیدهای آهن و منگنز) تشکیل می شوند و تمایل به تجمع در رسوب دارند. مطالعات ژئوشیمیایی، سهم زمینی و انسان ساخت را مشخص می کند در طبیعت با نزدیکی به منابع آلوده کننده میزان فاز انسان ساخت افزایش می یابد (۴). مطالعاتی در زمینه رسوب در ایران انجام گرفته است. پژوهشی که توسط جمشیدی زنجانی و سعیدی در سال ۱۳۹۲ در مورد آلودگی فلزات سنگین در تالاب انزلی انجام گرفته که نشان می دهد غلظت فلزات در مقایسه با پوسته زمین بسیار بالاست و غنی سازی برای فلزات کادمیوم، سرب و روی با توجه به فعالیت های انسانی باعث آلودگی در منطقه شده است (۵). نتایج پژوهشی بر روی عناصر سنگین در رسوبات رودخانه قره چای شازند توسط کیهانی در سال ۱۳۹۲ (۶) و رودخانه سفارود توسط بیاتی در سال ۱۳۸۴ (۷) انجام یافت نشان از غلظت بالای فلزات سنگین با منشأ زمینی داشت که منطقه را فاقد آلودگی معرفی کرد. در تحقیقی که توسط سعیدی در سال ۱۳۸۹ که آلودگی فلزات سنگین و آلاینده های نفتی را در رسوبات سطحی جنوب شرقی دریای خزر بررسی کرد غلظت بالای برخی فلزات سنگین ولی غیر آلوده بودن منطقه نسبت به آن ها را نشان داد و آلودگی کم تا متوسط مناطق غربی و مرکزی استان مازندران تشخیص داده شد (۸). تحقیق دیگری که بر روی روند انتشار و تجمع فلزات سنگین در رسوبات تالاب انزلی توسط فیلی زاده

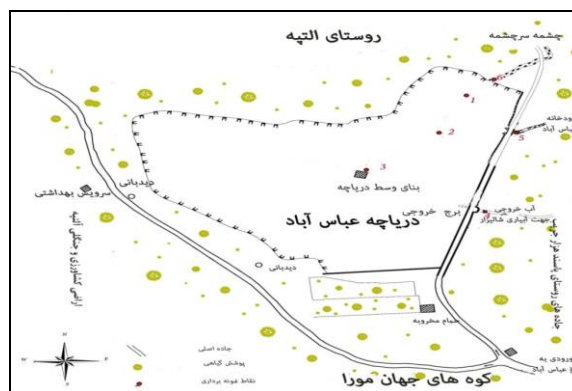
در سال ۱۳۸۳ انجام یافت، نشان داد که با دور شدن از مصب رودخانه های ورودی مقدار فلزات سنگین کاهش می یابد که به دلیل ترسیب فلزات سنگین مصب رودخانه است (۹). در مطالعه بررسی فلزات سنگین در ذرات معلق رودخانه تجن که توسط رادمنش در سال ۱۳۷۹ انجام یافت، مشخص شد که منگنز و آهن منشأ زمینی دارد و ارتباط چهار عنصر مس، منگنز، نیکل و سرب با مواد آلی بیش از کلسیم (شاخص بیوژنیک) است، پس می توان گفت مواد آلی نقش مؤثرتری در کنترل غلظت عناصر سنگین به مواد بیوژنی ایفا می نماید (۱۰). بررسی ژئوشیمی رسوبات مغزی دریاچه زریوار که توسط قربانی در سال ۱۳۷۵ انجام یافت، نشان داد که غیر از عنصر سرب، غلظت بقیه عناصر در حد طبیعی قرار دارد و سرب منشأ انسان ساخت ندارد. همچنین حضور سولفیدهای آهن و منگنز (به میزان کم) نشان دهنده تبدیل شدن محیط اکسایش به محیط احیا می باشد (۱۱). در جهان هم تحقیقاتی بر روی فلزات سنگین در رسوب انجام گرفته است مطالعات ژئوشیمی رسوبات دریاچه Nainital در هندوستان توسط Jain و Malik در سال ۲۰۰۶، خبر از غلظت بالای فلزات سنگین در این ناحیه داد که در نتیجه ادامه این روند و عدم مدیریت دسترسی بیولوژیکی را هم دچار اشکال می کند (۱۲). بررسی های که در رسوبات آبی اطراف دهکده Fire Fly توسط Anazawa و همکارانش در سال ۲۰۰۴ در ژاپن انجام یافت، نشان داد که بدلیل مخلوط شدن جریان آب معدنی و رودخانه غلظت عناصر سنگین و کادمیوم بالا رفته است (۱۳). در تحقیقی که جهت جداسازی فلزات سنگین به روش متوالی در رسوبات رودخانه Thames در انگلستان و رودخانه Estuary در جنوب شرقی کشور ترکیه توسط Dasscnakis در سال ۲۰۰۲ بر روی غلظت فلزات سنگین (به دلیل فعالیت کارخانه کروم) صورت گرفت، نشان از بالا بودن مقادیر زیاد سهم انسان ساخت فلزات سنگین در این ناحیه داد (۱۴). لذا با توجه به غلظت فلزات سنگین در منطقه مورد مطالعه هدف از این تحقیق منشأ یابی و پیوندهای عناصر سنگین است و از آنجایی که فلزات سنگین در آب های سطحی از منابع طبیعی یا انسان ساخت سرچشمه می گیرند و منابع عمده ورود آلودگی منشأ انسان ساخت دارند (۱۵). لذا سهم انسان ساخت و زمینی و میزان شدت آلودگی در منطقه

کنگلوما است (۱۷). منطقه مورد مطالعه زیر مجموعه حوزه آبریز رودخانه ساحلی دریای خزر با وسعت ۱۷۱ کیلومترمربع می باشد (۳) و شیب آن از جنوب به شمال و نسبتاً ملایم و ارتفاع آن ۳۸۰ متر است (۱۸). در این پژوهش به منظور بررسی آلودگی فلزات سنگین و تفکیک شیمیایی شش منطقه توسط دستگاه GPS و نمونه بردار Van veen grab در شهریور ۱۳۹۲ انتخاب شده است (نقشه و جدول ۱).

تعیین شده است تا از برخی از مشکلات آلودگی آب جلوگیری شود.

روش بررسی

محدوده مطالعاتی عباس آباد در ارتفاعات میانبندپوشیده از درخت در رشته کوه های جهان موراً در ۹ کیلومتری جنوب شرقی شهر بهشهر در شرق شهرستان ساری قرار دارد (۱۶). قدمت این ناحیه به دوران ژوراسیک برمی گردد و خاک آن دارای کانی آهکی، رسی، شیل، شن، سیلت و



نقشه ۱- نقاط نمونه برداری

Map 1-Sampling points

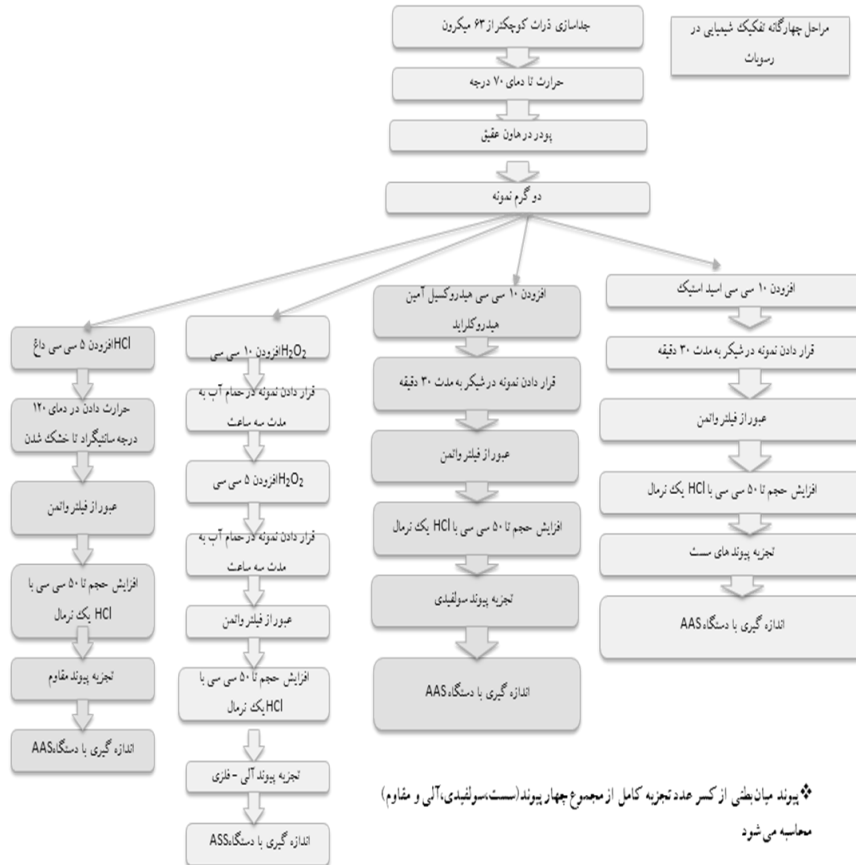
جدول ۱- موقعیت جغرافیایی نقاط نمونه برداری سد عباس آباد و رودخانه اطراف

Table 1- Geographical location of the sampling points of Abbas Abad Dam and the surrounding river

شماره ایستگاه	شمال جغرافیایی	شرق جغرافیایی	مکان
۱	۳۹۳۶'۴۶,۷۲۷۴"	۵۳°۳۵'۴۴,۵۲"	داخل سد
۲	۳۹۳۶'۴۶,۳۶۸۰"	۵۳°۳۵'۴۲,۵۷۵۴"	داخل سد
۳	۳۹۳۶'۴۷,۵۷۵۴"	۵۳°۳۵'۴۱,۰۹۹۴"	داخل سد
۴	۴۰°۳۶'۲۴,۴۹۲"	۵۳°۳۵'۱۷,۱۵۹۴"	آب خروج از سد برای آبیاری شالیزار
۵	۳۹۳۶'۱۴,۱۸۳۴"	۵۳°۳۵'۱۵,۲۸۸۴"	رودخانه عباس آباد
۶	۳۹۳۶'۴۴,۲۰۸۰"	۵۳°۳۵'۴۸,۲۲۸۴"	چشمه سرچشمه

اسیدکلریدریک پانزده درصد شستشو داده شد) تهیه و در دمای چهار درجه سانتی گراد محافظت و جهت هضم نمونه ها به آزمایشگاه منتقل شدند. سپس آزمایش های تجزیه کامل و تفکیک شیمیایی پنج مرحله ای بر روی نمونه ها انجام یافت. (نمودار ۱) (۱۹). سپس روش تفکیک شیمیایی پنج مرحله ای (نمودار ۲) بصورت خلاصه ذکر شده است.

به دلیل محدودیت مالی تعداد ایستگاه ها در حداقل ممکن انتخاب شد. در نتیجه شش نقطه طوری انتخاب شدند که کل مجموعه آبی سد تاریخی عباس آباد را تحت پوشش قرار دهند ایستگاه چهارم برای آبیاری شالیزارها به کار می رود و ایستگاه پنجم و ششم مربوط به دو رود منشأ گرفته از سد می باشند. نمونه ها توسط کیسه های زیپی و پیماننه پلاستیکی و قاشق چوبی (ظروف قبل از نمونه برداری با آب مقطر و



کلیه اسیدهای مورد استفاده از نوع اکستراپور و ساخت شرکت Merck آلمان بوده اند تا از بروز خطا در آزمایشات تا حد امکان پیشگیری کنند. دستگاه جذب اتمی مورد استفاده AAS(Varian Model Spetraa,200) بوده است.

نمودار ۱-مراحل تجزیه کامل

Chart 1- Decomposition process diagrams

تاریخی (وجود سد و دریاچه و بنای چهارطاقی میان سد)، کاربری جنگلی (عمده ترین کاربری)، کاربری تجاری (رستوران و اغذیه فروشی) کاربری صنعتی (قایق رانی) ولی ساختار زمین شناسی منطقه علت اصلی غلظت هر عنصر محسوب می باشد. به غیر از کادمیوم که می تواند به سبب کودهای فسفاته برای آبیاری زمین های شالیزار و محل های دفن زباله و یا تا حدی از طریق فرسایش لاستیک ماشین های گذری مشتق شده باشد سایر عناصر (به غیر از کلسیم و کادمیوم) دارای غلظت طبیعی می باشند. کلسیم به دلیل منظور داشتن مقیاس وضعیت بیژنیتیکی منطقه و آلودگی حاصل از آن در کنار فلزات دیگر مورد برداری و آنالیز قرار گرفته است. علت بالا بودن کلسیم در فاز انسان ساخت نیز نمی تواند در اثر آلودگی باشد بلکه کلسیم و مشتقات آن (کلسیم کربنات) به راحتی در اسید استیک قابل حل بوده و

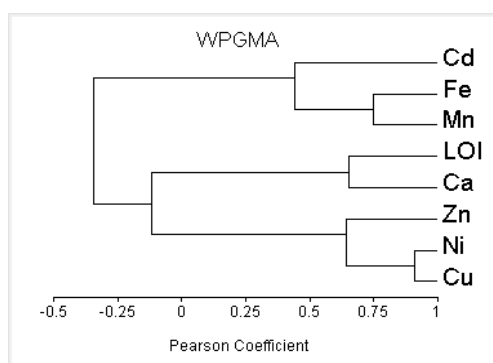
جهت تفسیر آماری رابطه عناصر با یکدیگر و منشأیابی و درک روابط آن ها با استفاده از نرم افزار MVSP، آمارها به دندوگرام تبدیل شد. در نهایت توسط شاخص های ژئوشیمیایی مولر (Igeo) و شاخص ژئوشیمیایی کرباسی (Ipoll) و فاکتور تجمع (EF) شدت آلودگی عناصر سنگین تعیین شد و جدول استاندارد تدوین شد (۱۹).

محاسبات و نتایج

نتایج تجزیه کامل فلزات سنگین و بار مواد آلی اندازه گیری شده در ۶ ایستگاه نمونه برداری برای رسوبات سد و رودخانه های منتهی به عباس آباد، هم چنین مقایسه این نتایج با مقادیر رسوبات جهانی و پوسته زمین نشان میدهد که مقادیر عناصر مس، منگنز، روی و کادمیوم از میانگین پوسته زمین و رسوبات جهانی و مقادیر آنها در شیل بالاتر است یعنی با توجه به کاربریهای مختلفی که در منطقه وجود دارد از جمله کاربری

Mn و Cd در یک شاخه قرار دارند و ضریب همبستگی معنی داری با آهن دارند و آهن هم شاخص زمینی است ولی چون این دو عنصر در دامنه بی معنی (۰/۴۵ تا +۰/۴۵) قرار دارند یعنی دارای منشا نامشخص هستند. Ca (شاخص بیوژنیک) و LOI (شاخص مواد آلی) با هم در یک شاخه قرار دارند. یعنی مواد آلی موجود در منطقه خصوصیات بیوژنیک دارند و این بدلیل ساختار زمین شناسی منطقه است که به دوران ژوراسیک برمی گردد و دارای پوسته آهنی کربناته از رس و شیل است. اما مقدار کلسیم در این بافت کم تر از میانگین جهانی است. Ni (شاخص نفتی)، Zn و Cu در یک شاخه قرار دارند پس دو عنصر روی و مس هم منشأ نفتی دارند، و این می تواند به دلیل قدمت زیاد ساختار زمین شناسی منطقه که به دوران ژوراسیک برمی گردد، باشد و در بافت این مناطق شیل های نفتی باشد که هنوز به مرز پختگی نرسیده و نابالغند.

نشان از فعالیت های بیوژنیک در آب سد است. تغییرات کم ترین غلظت آهن (حدود ۱/۹٪) تا بیش ترین غلظت آهن (حدود ۲/۵٪) می تواند به علت شرایط اکسایش و احیا در بستر سد باشد. به عبارت دیگر شرایط احیا موجب تشکیل سولفیدهای آهن و منگنز می شود که حلالیت بیش تری در آب های فوق بستر دارند. کلسیم به عنوان شاخص بیوژنیک در مطالعات ژئوشیمیایی معرفی شده که این به منظور داشتن مقیاس وضعیت بیوژنیک منطقه و آلودگی حاصل از آن است. بنابراین کلسیم در کنار فلزات دیگر مورد نمونه برداری و آنالیز قرار گرفته است. تا بتوان رابطه آن را مورد بررسی قرار داد. کلسیم در بعضی مناطق میل ترکیبی شدیدی با فلزات نشان می دهد لذا در این مطالعه ارتباط کلسیم و حضور آن در ذرات خاک می توان در منشأیابی آلودگی مؤثر باشد نتایج آنالیز خوشه ای که توسط نرم افزار MVSP به دست آمده با توجه به نمودار ۳ به شرح زیر است.



نمودار ۳- دندروگرام آنالیز خوشه ای عناصر سنگین در رسوبات سد عباس آباد و رودخانه های منتهی به آن

Chart 3-Dendrogram of Cluster Analysis of Heavy Elements in Abbas Abad Dam and Its Rivers

نتایج تفکیک شیمیایی پنج مرحله ای

Ni (82.5%) > Mn (82.26%) > Fe (82.13%) > Cu (74.51%) > Zn (70%) > Ca (42.81%) > Cd (21.75%)

میانگین درصد حضور عناصر در فاز میان بطنی به صورت زیر است:

Cd (16.91%) > Ni (4.17%) > Mn (1.44%) > Zn (0.56%) > Ca (0.54%) > Cu (0.49%) > Fe (0.39%)

از لحاظ زیست محیطی پیوند عناصر با فاز سست رسوبات بسیار حائز اهمیت است، چراکه با اندک تغییرات در خصوصیات فیزیکی و شیمیایی آب های فوقانی، امکان آزاد شدن چنین عناصر و قرار گرفتن آنها در لایه آب های فوقانی وجود دارد. در

میانگین درصد حضور عناصر در فاز سست به صورت زیر است
Ca (32.83%) > Cd (19.83%) > Zn (12%) > Fe (7.93%) > Cu (6%) > Ni (6.08%) > Mn (5.91%)
میانگین درصد حضور عناصر در فاز سولفیدی به صورت زیر است:

Cd (16.5%) > Zn (15.5%) > Cu (12%) > Ca (10%) > Fe (9.5%) > Mn (9%) > Ni (4%)

میانگین درصد حضور عناصر در فاز آلی به صورت زیر است
Cd (25.01%) > Ca (13.82%) > Cu (7%) > Ni (3.25%) > Zn (1.94%) > Mn (1.39%) > Fe (0.05%)

میانگین درصد حضور عناصر در فاز مقاوم به صورت زیر است:

مشاهده می‌شود که عناصر کادمیوم، نیکل تا حد قابل توجهی در این فاز حضور دارند
 برای جمع‌بندی این بخش، نتایج تفکیک شیمیایی که مورد بحث قرار گرفت به دو گروه انسان ساخت (مجموع فازهای سست، سولفیدی و آلی) و زمین ساخت (مجموع فازهای مقاوم و میان‌بطنی) تقسیم می‌گردد
 میانگین درصد فاز انسان ساخت و درصد زمینی در شش ایستگاه به ترتیب زیر است.
 درصد انسان ساخت:

$Cd (57\%) > Ca (38\%) > Cu (16\%) > Zn (11\%) > Fe (7\%) > Mn (6\%) > Ni (4\%)$

درصد زمینی:

$Ni (96\%) > Mn (94\%) > Fe (93\%) > Zn (89\%) > Cu (84\%) > Ca (62\%) > Cd (43\%)$

بالاترین مقدار مربوط به کادمیوم است که در این منطقه تنها عنصری است که درصد انسان ساخت آن بیشتر از درصد زمینی است.

تعیین شدت آلودگی عناصر سنگین در رسوبات سد عباس‌آباد و رودخانه‌های اطراف توسط شاخص‌ها:

۱- فرمول شاخص ژئوشیمیایی مولر (۱۹)

$$I_{geo} = \log [Cn/Bn * 1.5]$$

۲- فرمول شاخص ژئوشیمیایی کرباسی (۱۹)

$$I_{poll} = \log_2 [Cn/Bn]$$

براساس این دو شاخص نتایج شدت آلودگی بر طبق جدول ۲

است

میانگین عناصر مقدار کلسیم و کادمیوم بالا است که قسمت عمده کادمیوم به فاز انسان ساخت بر می‌گردد. علت بالا بودن کلسیم به علت انحلال کلسیم کربنات در اسید استیک و نشان دهنده فعالیت‌های بیوژنیک در سد می‌باشد. پیوند سولفیدی به مراتب قوی‌تر از پیوند سست است و احتمال شکسته شدن آن در طبیعت کم‌تر وجود دارد. بدلیل انباشت مواد آلی بر روی یکدیگر شرایط احیا حادث می‌شود. در میانگین درصد عناصر در این فاز میران کادمیوم از همه بالاتر است. حضور سولفید آهن حتی به میزان کم می‌تواند به عنوان زنگ خطری جهت تبدیل محیط اکسایش به محیط احیا تلقی گردد. تحت شرایط احیا اکسیژن کافی برای تخریب مواد آلی وجود نخواهد داشت و پس از مدتی باروری رودخانه شدیداً کاهش خواهد یافت. از طرفی آزاد شدن فلزات سنگین که در فاز سست رسوبات قرار گرفته‌اند، افزایش می‌یابد که بدین ترتیب آب زیان در یک محیط سمی قرار خواهند گرفت. پیوند آلی- فلزی بسیار محکم بوده و با تغییرات عمده در خصوصیات فیزیکی و شیمیایی آب‌های فوقانی شکسته نمی‌شود و عملاً خطری برای محیط زیست به همراه ندارد و حتی می‌تواند به عنوان پالایشگر آلودگی نیز محسوب شود. نتایج نشان می‌دهد میزان حضور عناصر در فاز مقاوم بالاست. عناصر با تغییر در خصوصیات فیزیکی و شیمیایی آب‌های فوقانی شکسته نمی‌شود. بنابراین شانس آزاد شدن آنها در آب‌های فوقانی وجود ندارد معمولاً بخش ناچیزی از عناصر در فاز میان‌بطنی قرار می‌گیرند اما

جدول ۲- مقدار عناصر در شش ایستگاه بر اساس شاخص ژئوشیمیایی مولر و کرباسی

Table 2-The amount of elements in six station based on the geochemical index of molars and carbs

شدت آلودگی بر حسب I_{poll}	شدت آلودگی بر حسب I_{geo}	راهنمای شدت آلودگی	میانگین I_{poll} مطالعه حاضر	I_{geo} مطالعه حاضر	عنصر
فاقد آلودگی	فاقد آلودگی	۱- فاقد آلودگی ۲- آلودگی کم ۳- آلودگی متوسط ۴- آلودگی زیاد ۵- آلودگی شدید ۵ > آلودگی بسیار شدید	۰/۲۴	۰	Cu
فاقد آلودگی	فاقد آلودگی		۰/۰۶	۰	Ni
فاقد آلودگی	فاقد آلودگی		۰/۰۹	۰	Mn
فاقد آلودگی	فاقد آلودگی		۰/۹	۰	Zn
فاقد آلودگی	فاقد آلودگی		۰/۷	۰	Ca
فاقد آلودگی	فاقد آلودگی		۰/۰۲	۰	Fe
آلودگی کم	آلودگی کم			۱/۳۵	۱/۳۱

نظر شدت آلودگی فاقد آلودگی است و فقط آلودگی کم نسبت به کادمیوم را نشان می دهد که این بدلیل سایش لاستیک های حاصل از گذر خودروها و محل دفن زباله ورسوبات رودایست که برای آبیاری شالیزار به کار می رود زیرا شالیزارها از کود شیمیایی استفاده می کنند.

۳- محاسبه فاکتور تجمع: براساس فاکتور تجمع مقدار در جدول ۳ عناصر به شرح زیر است.

در فرمول ها مقادیر متفاوت استفاده می شود به عنوان مثال شاخص I_{geo} یک شاخص قدیمی برای سال ۱۹۷۹ بوده است که از مقادیر شیل در فرمول برای Bn استفاده می کند ، ولی شاخص I_{pol} که در سال ۲۰۰۸ معرفی شده از نتایج آزمایشگاهی معتبر و مدون است و از مقادیر Bn به دست آمده که حاصل از محاسبات و تفکیک شیمیایی است ، استفاده می کند. برای شاخص EF از مقادیر پوسته زمین و غلظت بدست آمده در این مطالعه استفاده شده است. اما به طور کلی منطقه از

جدول ۳- میران عناصر و وضعیت آن ها براساس فاکتور تجمع

Table 3- The amount of elements and their status based on aggregation factor

تفسیر آلودگی	راهنمای شاخص EF	میانگین EF	عناصر	ایستگاه
غنی سازی اندک	عدم غنی سازی $EF < 1$ غنی سازی اندک (خفیف) $1 < EF < 3$ غنی سازی ملایم $3 < EF < 5$ غنی سازی تقریباً شدید $5 < EF < 10$ غنی سازی شدید $10 < EF < 25$ غنی سازی خیلی شدید $25 < EF < 50$ غنی سازی بی نهایت شدید $EF > 50$	۱/۱۷	Ni	۱
غنی سازی اندک		۲/۸۳	Mn	۲
غنی سازی شدید		۱۴/۷۳	Zn	۳
غنی سازی بینهایت شدید		۱۳۴/۳۹	Cu	۴
غنی سازی شدید		۲۰/۴۷	Cd	۵
عدم غنی سازی		۰/۶۳	Ca	۶
غنی سازی اندک		۱	Fe	۷

در جدول ۴ عناصر براساس سه شاخص آلودگی با هم مقایسه شده اند.

جدول ۴- جدول مقایسه ای عناصر بر اساس سه شاخص آلودگی

Table 4- Comparative table of elements based on three indicators of pollution

عناصر	شاخص ژئوشیمیایی مولر I_{geo}	شاخص ژئوشیمیایی کرباسی I_{poll}	شاخص تجمع آلودگی EF	درصد انسان ساخت
Cu	۰	۰/۲۴	۳۹/۱۳۴	۱۶
Ni	۰	۰/۰۶	۱/۱۷	۴
Mn	۰	۰/۰۹	۲/۸۳	۶
Zn	۰	۰/۹	۱۴/۷۳	۱۱
Cd	۱/۳۱	۱/۳۵	۲۰/۴۷	۵۷
Ca	۰	۰/۷	۶۳۰	۳۸
Fe	۰	۰/۰۲	۱	۷

. علت تغییر در ارقام شاخص ها آن است که برخی از شاخص ها از غلظت شیل و یا پوسته زمین بعنوان غلظت اولیه استفاده می کنند که ممکن است زمین شناسی منطقه مورد مطالعه تابع این فاکتور نباشد و به عکس شاخص I_{poll} که از غلظت طبیعی همان عنصر توسط روش تفکیک شیمیایی استفاده می کند ، تصویر واقعی تری را بیان می دارد. در نهایت نتیجه می گیریم که منطقه فقط نسبت به عنصر کادمیوم دارای آلودگی اندک است.

در جدول ۵ میزان استاندارد عناصر و تغییرات مجاز آن ها تدوین شده که در مطالعات آتی مورد استفاده قرار گیرد.

در شاخص ژئوشیمیایی مولر عدد صفر و در شاخص ژئوشیمیایی کرباسی منطقه فاقد آلودگی است و رسوبات منطقه نسبت به عنصر کادمیوم آلودگی اندک دارند. شاخص تجمع آلودگی (EF) با این دو شاخص و تفکیک شیمیایی (فاز انسان ساخت) از نظر کمی هماهنگی ندارد و نتایج آن در محدوده مورد مطالعه منطقی نیست. درصد انسان ساخت با دو شاخص I_{poll} و I_{geo} هماهنگی دارد و از آن جا که شاخص ژئوشیمیایی کرباسی (I_{poll}) تصحیح شده شاخص ژئوشیمیایی مولر (I_{geo}) است پس شاخص ژئوشیمیایی کرباسی از نظر منطقی صحیح است و با تفکیک شیمیایی فاز انسان ساخت هم همخوانی دارد.

جدول ۵- میزان استاندارد عناصر و انحراف معیار آن ها

Table 5- Levels of elements and their standard deviation

نام عنصر	میزان استاندارد (mg/Kg)	انحراف معیار استاندارد
Cd	۱/۱۸	$\pm 0/05$
Ni	۲۵/۷۸	$\pm 1/28$
Mn	۱۱۰۰	± 55
Fe	۲۱۳۸۳	± 1069
Ca	۵۷۶۵	± 288
Cu	۲۲۶۴/۴	$\pm 113/2$
Zn	۳۸۴	$\pm 19/2$

شفارود توسط بیاتی در سال ۱۳۸۴ انجام یافت ، نشان از غلظت بالای فلزات سنگین با منشأ زمینی داشت که منطقه را فاقد آلودگی معرفی کرد. پژوهشی توسط جمشیدی زنجانی و سعیدی در سال ۱۳۹۲ در مورد آلودگی فلزات سنگین در تالاب انزلی انجام گرفته که نشان می دهد غلظت فلزات در مقایسه با پوسته زمین بسیار بالاست و غنی سازی برای فلزات کادمیوم ، سرب و روی با توجه به فعالیت های انسانی باعث آلودگی در منطقه شده است. هدف این مطالعه اندازه گیری فلزات سنگین و بررسی منطقه با استفاده از شاخص های آلودگی است. کلسیم به عنوان شاخص بیوژنیک در مطالعات ژئوشیمیایی معرفی شده که این به منظور داشتن مقیاس وضعیت بیوژنیتیکی منطقه و آلودگی حاصل از آن است. بنابراین کلسیم در کنار فلزات دیگر مورد نمونه برداری و آنالیز قرار گرفته است، تا بتوان رابطه آن را با عناصر این مقاله ، مورد بررسی قرار داد. کلسیم در بعضی

با استفاده از مطالعات تفکیک شیمیایی می توان نسبت به محاسبه مقدار عناصر در زمانی که آلودگی وجود ندارد، اقدام کرد این رقم می تواند به عنوان استاندارد عناصر مورد مطالعه استفاده شود. میزان انحراف معیار استاندارد می تواند به عنوان تغییرات مجاز در نظر گرفته شود. به این ترتیب با داشتن چنین استاندارد عنصری در مطالعات آینده نیازی به انجام محاسبات تفکیک شیمیایی نیست و تنها با داشتن میزان غلظت کل و مقایسه آن با استاندارد تدوین شده می توان پی به وضعیت آلودگی منطقه برد

نتیجه گیری

در این منطقه تحقیقاتی در این زمینه انجام نشده است. امادر تحقیقات مشابه در سراسر ایران نتایجی به دست آمده است . نتایج پژوهشی که بر روی عناصر سنگین در رسوبات رودخانه قره چای شازند توسط کیهانی در سال ۱۳۹۲ و رودخانه

های گذری مشتق شده است. نتایج تفکیک شیمیایی (فاز انسان ساخت) با سه شاخص آلودگی (شاخص های ژئوشیمیایی مولر و کرباسی و تجمع آلودگی) مقایسه شده است. غیر از شاخص تجمع آلودگی (EF) دو شاخص دیگر و درصد اسان ساخت با هم هماهنگی دارند و از آن جایی که شاخص ژئوشیمیایی کرباسی (I_{poll}) تصحیح شده شاخص ژئوشیمیایی مولر (I_{geo}) است و با درصد انسانساخت همخوانی دارد، پس نتایج آن منطقی است و منطقه فاقد آلودگی بوده و تنها آلودگی اندک نسبت به عنصر کادمیوم نشان می دهد.

در این تحقیق برای اولین بار در منطقه مورد نظر میزان استاندارد عناصر به همراه تغییرات مجاز آن بررسی شده است. بدین ترتیب نیازی به محاسبات تفکیک شیمیایی عناصر در مطالعات آبی در رسوبات منطقه نیست و تنها با داشتن میزان غلظت کل و مقایسه آن با استاندارد تدوین شده می توان پی به وضعیت آلودگی برد

تشکر و قدردانی

بدین وسیله از همکاری و مساعدت های کارکنان محترم وزارت نیرو، شرکت های سهامی آب منطقه بهشهر، اداره امور آب نکا، آزمایشگاه فنی و مکانیک استان مازندران، سازمان زمین شناسی و اکتشافات معدنی کشور تشکر و قدردانی به عمل می آید.

منابع

- 1- Malferrari, D., Brigatti, M. F., Laurora, A., & Pini, S. 2009. " Heavy metals in sediments from canals for water supplying and drainage: mobilization and control strategies" *Journal of Hazardous Materials*, 161(2), 723-729 pp.
- 2- Wang, S., Jia, Y., Wang, S., Wang, X., Wang, H., Zhao, Z., & Liu, B. 2010. " Fractionation of heavy metals in shallow marine sediments from Jinzhou Bay", China. *Journal of Environmental Science*. 22 (1), 23-31 pp.
- 3- Sin, S. N., Chua, H., Lo, W., & Ng, L. M. , 2001. "Assessment of heavy metal cations in sediments of ShingMun River, Hong Kong. *Environment International*. 26(5), 297-301 pp.

مناطق میل ترکیبی شدیدی با فلزات نشان می دهد لذا در این مطالعه ارتباط کلسیم و حضور آن در ذرات خاک می توان در منشأیابی آلودگی مؤثر باشد. در این تحقیق با توجه به نمودار آنالیز خوشه ای منگنز و کادمیوم در دامنه بی معنی قرار گرفته اند و دارای منشأ نامشخص هستند. مواد آلی موجود در منطقه و کلسیم (شاخص بایوژنیک) خصوصیات بایوژنیک و نیکل (شاخص نفتی) و روی و مس منشأ نفتی دارند و این به دلیل ساختار زمین شناسی منطقه (دوران ژوراسیکو پوسه آهکی کربناته از رس و شیل های نفتی) است. با توجه به نتایج درصد عناصر در فازهای مختلف رسوب بیش تر عناصر در فاز مقاوم قرار دارند یعنی منطقه فاقد آلودگی است و فقط حوادث طبیعی قادر به شکست این پیوندها هستند. بر خلاف دندروگرام آنالیز خوشه ای که احتمال غیر زمینی بودن منشا بسیاری از عناصر را نشان می دهد، نتایج تفکیک شیمیایی مشخص می کند که منشا همه عناصر غیر از کادمیوم زمینی است. سایر عناصر (به غیر از کلسیم و کادمیوم) دارای غلظت طبیعی می باشند، علت بالا بودن کلسیم در فاز انسان ساخت نیز نمی تواند در اثر آلودگی باشد بلکه کلسیم و مشتقات آن (کلسیم کربنات) براحتی در اسید استیک قابل انحلال بوده و نشان از فعالیت های بیوژنیک در آب سد است. تغییرات کم ترین غلظت آهن (حدود ۰/۱۹٪) تا بیش ترین غلظت آهن (حدود ۰/۲۵٪) می تواند به علت شرایط اکسایش و احیا در بستر سد باشد. به عبارت دیگر شرایط احیا موجب تشکیل سولفیدهای آهن و منگنز می شود که حلالیت بیش تری در آب های فوق بستر دارند. کلسیم به عنوان شاخص بیوژنیک در مطالعات ژئوشیمیایی معرفی شده که این به منظور داشتن مقیاس وضعیت بیوژنیتیکی منطقه و آلودگی حاصل از آن است. بنابراین کلسیم در کنار فلزات دیگر مورد نمونه برداری و آنالیز قرار گرفته است. تا بتوان رابطه آن را با عناصر بدست آمده، مورد بررسی قرار داد. کلسیم در بعضی مناطق میل ترکیبی شدیدی با فلزات نشان می دهد، لذا در این مطالعه ارتباط کلسیم و حضور آن در ذرات خاک می توان در منشأیابی آلودگی مؤثر باشد.

نتایج تفکیک شیمیایی نشان می دهد که سهم طبیعی در عناصر بالاتر از سهم انسان ساخت است. به استثنای کادمیوم و این بدلیل کودهای فسفاته برای آبیاری زمین های شالیزار و محل های دفن زباله و یا تا حدی از طریق فرسایش لاستیک ماشین

- کارشناسی ارشد، دانشگاه آزاد اسلامی واحد علوم و فنون دریایی تهران شمال، ۱۳۷۹؛ صفحات ۱ و ۲ تا ۱۵۳.
- ۱۱- قربانی سرابی، هاله، "بررسی ژئوشیمیایی رسوبات مغزی دریاچه زریوار و منشأ عناصر سنگین در آن"، پایان نامه کارشناسی ارشد واحد دانشگاه آزاد اسلامی علوم و فنون دریایی تهران شمال، ۱۳۷۵؛ صفحات ۱۵۸ تا ۱۶۰.
- 12- Jain, C.K & Malik Rashmi, D.S., 2006, "Metal Fractionation Study on bed sediments of Lake Nainital", India, pp. 129-130
- 13- Anazawa, K. et al, 2004, "Heavy metal Distribution in River Wastes and Sediments around Fire Fly Village shikoku, Japan; Application of Multivariate Analyses", J. Analytical Science, V.20, pp. 79- 84.
- 14- Dassnakis, M., 2002, "The use of Various Methods for the study of metal pollution in marine sediment, the case of Euvoikos Gulf", pp.781-782.
- 15- Pendias, H., K., Pendias. 1989. Trace Elements in Soil and Plants. Boca Raton, FL, CRC.
- ۱۶- خان محمدی، نیره، "احیا و با زنده سازی مجموعه باغ صفوی عباس آباد بهشهر با محوریت نقش آب"، پایان نامه کارشناسی ارشد مهندسی طراحی محیط زیست، دانشگاه تهران، ۱۳۸۸؛ صفحات ۲۳ تا ۲۵ و ۵۳ تا ۶۹.
- ۱۷- سازمان نقشه برداری ایران، ۱۳۹۲.
- ۱۸- موسوی نسب، عبدالوهاب، باغ در بهشت کاخ عباس آباد بهشهر، تهران، چاپ دوم، انتشارات گنجینه هنر، ۱۳۸۵، جلد دوم، فصل اول.
- ۱۹- کرباسی، عبدالرضا، جزوه درسی عناصر کمیاب، ۱۳۸۶: صفحات ۴ تا ۷.
- ۴- کرباسی، عبدالرضا، "غلظت استاندارد و منشأ Cd, Cu, Ca, Ni, Zn, Pb, Mn, Fe و V در رسوبات سطحی خلیج فارس"، مجله علوم و تکنولوژی محیط زیست، ۱۳۷۹؛ شماره ۵ و ۶، صفحات ۵۳ تا ۶۶.
- ۵- جمشیدی زنجانی، احمد، سعیدی، محسن، "ارزیابی آلودگی و پهنه بندی کیفی رسوبات سطحی تالاب انزلی بر اساس نتایج شاخص سنجش آلودگی فلزات سنگین"، زمستان ۱۳۹۲، مجله محیط شناسی دانشگاه تهران، دوره ۳۹، شماره ۴، صفحه ۱۶۴ تا ۱۷۰.
- ۶- کیهانی، زهرا، "بررسی ژئوشیمیایی عناصر سنگین در رسوبات رودخانه قره چای، پایان نامه کارشناسی ارشد آلودگیهای محیط زیست، دانشگاه آزاد اسلامی واحد علوم تحقیقات تهران، ۱۳۹۲؛ صفحات ۲ و ۵۶ و ۱۵۰.
- ۷- بیاتی، آیدا، "تعیین پیوند عناصر سنگین با فازهای مختلف رسوبی در رودخانه شفارود (استان گیلان)"، پایان نامه کارشناسی ارشد آلودگی های محیط زیست، دانشگاه آزاد اسلامی واحد علوم و تحقیقات تهران، دانشکده محیط زیست و انرژی، ۱۳۸۴؛ صفحات ۵ تا ۷ و ۵۰ تا ۵۶.
- ۸- سعیدی، محسن، عابسی، عزیز، جمشیدی، احمد، ارزیابی آلودگی فلزات سنگین و آلاینده های نفتی در رسوبات سطحی جنوب شرقی دریای خزر، چاپ اول، انتشارات جغرافیایی محیط شناسی، ۱۳۸۹، جلد اول، فصل دوم.
- ۹- فیلی زاده، یوسف، "بررسی روند انتشار و تجمع فلزات سنگین (Cr, Ni, Cu, Cd, Zn, Pb) در رسوبات تالاب انزلی"، پایان نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه صنعتی اصفهان، ۱۳۸۳؛ صفحات ۱ و ۱۲۰.
- ۱۰- رادمنش، سیما، "تعیین غلظت Ca, Ni, Zn, Cu, Al, Mn, Pb و Fe و مواد آلی در ذرات معلق آب رودخانه تجن به روش جذب اتمی"، پایان نامه