

Research Paper

Investigation of Heavy Metal Concentrations in Estuarine Sediments of Important Rivers in The Southern Part of The Caspian Sea

Hossein Bagheri^{1*} and Kazem Darvish Bostami²

¹Research Lecturer, Department of Marin Sciences, Iranian National Institute for Oceanography and Atmospheric Sciences, Tehran, Iran

²Research Expert, Department of Marin Sciences, Iranian National Institute for Oceanography and Atmospheric Sciences, Tehran, Iran

Article information

Received: May 18, 2021

Revised: July 04, 2021

Accepted: July 04, 2021

Keywords:

Caspian Sea
Pollution
River
Sediments

*Corresponding author:
hosseinbagheri@inio.ac.ir



Abstract

In order to study the concentration of heavy metals in important rivers in the southern part of the Caspian Sea, samples were collected in three upstream points, estuary and depth of 1 to 10 m of the sea, a surface sediment sample and a core sample. Granulation analysis, organic matter assay, and determination of heavy metal concentrations were performed on each sample. The highest concentrations of iron (45000 ppm), aluminum (74000 ppm), chromium (142.78 ppm), cobalt (33.67 ppm) and lead (56.70 ppm) in Ramsar, arsenic (18.45 ppm) and Zinc (110.3 ppm) was observed in Gorganrood river, nickel (60 ppm) in Qarahsu river and copper (52.63 ppm) in Sefidrood. Moreover, the lowest concentration of elements in the core of Gorgan Bay (K5) and a depth of 85 cm with an approximate age of 1400 years was obtained, which was used as the baseline reference. Based on the contamination degree (Cd) index, three rivers of Babolrood, Cheshmeh Kileh and Sardabroud were classified in the range of moderate contamination and Gorganrood, Qarahsoo, Tajan, Ramsar and Sefidrood rivers were classified in the area of significant contamination. Based on the modified contamination degree index (mCd), all rivers were in the range of low to medium contamination degree, and pollution load index (PLI) was in the range of more than 1 (slightly polluted to polluted) at most stations. In terms of ecological risk index (RI), rivers were in the low-risk range. Enrichment index (EF) in sediments of estuarine sections showed that the rivers are probably enriched by various factors such as geology, climatic conditions, and human factors having moderate to severe pollution.

© Authors, Published by **Environment and Water Engineering** journal. This is an open access article distributed under the CC BY) license <http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>.



Introduction

Geochemical studies of sediments of aquatic bodies such as rivers, estuaries and beaches can be an effective step to find the origin and distribution pattern of sediments and associated elements as a result of environmental assessment of pollutants in coastal areas. Rivers are one of the most important sources of dissolved and suspended metals in coastal water. River sediments are one of the most important areas for measuring and monitoring the pollution of aquatic ecosystems; because sediments not only play an important role in the transport of pollutants, they are also potential sources of pollutants in aquatic ecosystems.

Materials and Methods

In this research, to study the geochemistry of important estuarine areas in the southern Caspian Sea basin, due to the importance of estuarine areas in terms of environment and fish farming and human activities, one core and 24 Surface sediment samples were collected from 8 rivers as Gorganrood, Qarasu, Tajan, Babolrood, Sardabroud, Safarod, Cheshmeh Kileh, Sefidrud, in three points (upstream, river mouth up to 10 meters depth). Grain size analysis, organic matter content and heavy metal concentration were calculated and analyzed on each sample.

Table 1 Concentration of heavy elements (ppm) in surface sediments

Sample	As	Co	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn	Fe	Al
Gor-1	6.76	11.2	39	13.5	28.2	14.3	80.5	24300	27000
Gor-2	18.45	19.5	86	35.4	59.1	22.4	110.3	27400	65000
Gor-3	14.6	15.3	48.5	9.5	20.4	21.6	36.6	34000	20000
GH-01	7.8	26.0	65.0	34.0	60.0	14.0	90.0	38100	32000
GH-02	8.2	26.0	63.0	47.0	59.0	16.1	99.0	26400	31000
Gh-03	11.8	19.2	52.0	31.2	50.4	18.3	72.1	31900	22000
Tajan-1	4.6	21.2	63.2	33.8	49.5	25.4	79.9	14700	42000
Tajan-2	3.7	24.6	81.8	34.5	47.6	29.3	78.6	11700	62000
Tajan-3	3.1	25.1	84.2	32.8	48.9	31.3	78.5	12800	59000
Babol-1	2.1	11.6	34.2	22.8	19.2	33.7	65.2	8200	19000
Babol-2	2.3	11.0	35.0	24.0	18.0	24.2	56.0	17700	14000
Babol-3	2.3	14.0	34.0	32.0	28.0	27.3	64.0	29000	23000
SD-01	2.3	10.9	29.0	14.2	25.5	28.2	47.0	13100	13000
SD-02	2.8	14.0	37.0	18.1	32.2	29.4	64.0	8100	17000
SD-03	2.2	10.2	29.0	12.3	22.6	23.8	43.0	9200	11000
CH-01	2.4	11.0	38.0	16.4	26.6	25.5	57.0	22200	12000
CH-02	2.2	9.6	37.0	15.0	26.3	26.1	51.0	20500	11000
Ch-03	.3	10.2	38.3	17.2	25.7	24.7	52.2	41400	13000
Ram-1	2.4	18.0	42.0	31.0	48.0	28.3	72.0	41600	54000
Ram-2	3.0	32.7	142.8	31.4	47.9	25.2	87.8	45000	61000
Ram-3	2.2	25.8	88.0	48.2	55.3	56.7	96.2	21900	74000
Sf-1	2.3	10.0	31.0	32.1	28.3	15.4	49.0	27900	70000
SF-2	2.1	26.4	81.0	48.2	47.9	19.1	73.9	19800	60000
Sf-3	2.2	24.9	86.5	52.6	58.6	24.0	89.6	24800	60000
Mean	4.76	17.85	56.90	28.63	38.88	25.18	70.56	23800	36300
Max	18.45	32.67	142.78	52.62	60.00	56.70	110.30	45000	74000
Min	9.60	9.60	29.00	9.47	18.00	14.00	36.59	8100	11000
Mean in Crust	1.8	25	100	55	75	13	70	50000	81000
Mean in Shale	13	19	90	45	68	20	95	47200	80000
Core sample	2.96	11.60	53.01	14.33	27.43	20.85	41.60	22500	31300

Results

According to grain size analysis, the mean of gravel, sand, silt and clay was 3.59, 52.46, 41.48 and 2.27%, respectively, indicating that the

predominant sediment load in river beds is generally sand. The highest concentrations of iron (45000 ppm), aluminum (74000 ppm), chromium (142.78 ppm), cobalt (33.67 ppm) and lead (56.70 ppm) in Ramsar River (Safarood),

arsenic (18.45 ppm) and zinc (110.3 ppm) were observed in Gorganrood river, nickel (60 ppm) in Qarahsoo river and copper (52.63 ppm) in Sefidrood (Table 1). Moreover, the lowest concentration of elements in the Gorgan Bay core (K5) at depth 85 cm with an approximate age of 1400 years was obtained, which was used as a baseline reference. Based on different pollution indicators, the contamination degree (Cd), Babolrud, Cheshmeh Kileh and Sardabrud were in the range of moderate contamination and in the Gorganrud, Qarah Su, Tajan, Ramsar and Sefidrud were in the range of significant contamination. According to the modified contamination degree (mCd) index, all rivers were classified in the range of low to medium degree of contamination, and pollution load index (PLI) in most stations showed in the range of more than 1 (slightly polluted to polluted), but ecological risk (RI) was still in the low-risk range. The enrichment factor (EF) in the sediments of the estuarine sections showed that the rivers are probably enriched.

Conclusion

One of the factors for the enrichment of these elements can be the geology of the region. The eastern parts of the Caspian Sea include the Gorgan metamorphic complex and due to the igneous nature of these set, contains a large concentration of heavy metals. In addition,

another origin of the source rock in this part includes fine materials, especially shale, which has a relatively high ability to absorb heavy metals effects to the presence of clay minerals. Likewise in the central and western parts, ultramafic rocks contain large amounts of iron, chromium, nickel, cobalt and manganese, which are eroded by the hot and humid climate of these areas. According to the sediment quality guidelines of Canada and the United States, it was observed that the amount of these elements in the sediments of the region is less than dangerous and harmful but continuous monitoring of pollution is essential for future decisions and decision-making.

Acknowledgement

The authors would like to thank the Iranian National Institute for Oceanography and Atmospheric Science for the financial supports provided for this research work.

Data Availability

The data can be sent on request by the corresponding author via email.

Conflicts of interest

The authors of this article declared no conflict of interest regarding the authorship or publication of this article.



ISSN: 2476-3683

محیط زیست و مهندسی آب

Homepage: www.jewe.ir



مقاله پژوهشی

بررسی غلظت فلزات سنگین در رسوبات مصبی رودخانه‌های مهم بخش جنوبی دریای خزر

حسین باقری^{۱*} و کاظم درویش بسطامی^۲

^۱مربی پژوهشی، پژوهشکده علوم دریایی، پژوهشگاه ملی اقیانوس شناسی و علوم جوی، تهران، ایران
^۲کارشناس پژوهشی، پژوهشکده علوم دریایی، پژوهشگاه ملی اقیانوس شناسی و علوم جوی، تهران، ایران

چکیده

اطلاعات مقاله

در این پژوهش به منظور بررسی غلظت فلزات سنگین در رودخانه‌های مهم بخش جنوبی دریای خزر در سه نقطه بالادست، مصب و عمق ۱ تا ۱۰ m دریا، نمونه رسوب سطحی و یک نمونه مغزه برداشت شد. آنالیزهای دانه‌بندی، سنجش ماده آلی، و تعیین غلظت فلزات سنگین بر روی نمونه‌ها انجام گرفت. بیشترین مقادیر غلظت آهن (۴۵۰۰ ppm)، آلومینیوم (۷۴۰۰ ppm)، کروم (ppm) ۱۴۲/۷۸، کبالت (۳۳/۶۷ ppm) و سرب (۵۶/۷۰ ppm) در رودخانه رامسر، آرسنیک (ppm) ۱۸/۴۵ و روی (۱۱۰/۳ ppm) در رودخانه گرگانرود، نیکل (۶۰ ppm) در رودخانه قره‌سو و مس (۵۲/۶۳ ppm) در سفیدرود مشاهده گردید. همچنین کمترین میزان تمرکز عناصر در مغزه خلیج گرگان (K5) و عمق ۸۵ cm با سن تقریبی ۱۴۰۰ سال به‌دست آمد که به‌عنوان مقدار زمینه استفاده شد. بر اساس شاخص درجه آلودگی سه رودخانه بابلرود، چشمه کیله و سردآبرود در محدوده درجه آلودگی متوسط و رودخانه‌های گرگانرود، قره‌سو، تجن، رامسر و سفیدرود در محدوده آلودگی قابل توجه رده‌بندی شدند. بر مبنای شاخص درجه آلودگی اصلاح‌شده (mCd)، همه رودخانه‌ها در محدوده درجه آلودگی پایین تا متوسط قرار داشتند و ضریب بار آلودگی (PLI) در بیش‌تر ایستگاه‌ها در محدوده بیش‌تر از ۱ (کمی آلوده تا آلوده) را نشان داد. به لحاظ سلامت بوم‌شناسی (RI) رودخانه‌ها در محدوده کم ریسک قرار می‌گیرند. شاخص غنی‌شدگی (EF) در رسوبات بخش‌های دهانه‌ای نشان داد رودخانه‌های فوق احتمالاً تحت تأثیر عوامل مختلف از جمله زمین‌شناسی منطقه، شرایط آب‌وهوایی و عوامل انسانی غنی شده‌اند و آلودگی متوسط تا شدید دارند.

واژه‌های کلیدی:

آلودگی
رودخانه
رسوب
دریای خزر

*نویسنده مسئول:

hosseinbagheri@inio.ac.ir

۱- مقدمه

مطالعات ژئوشیمیایی رسوبات پیکره‌های آبی مانند رودخانه‌ها، مصب‌ها سواحل، می‌تواند گام مؤثری برای یافتن منشأ و الگوی پراکنش رسوبات و عناصر همراه آن‌ها و در نتیجه ارزیابی محیط‌زیستی وضعیت آلاینده‌ها در نواحی ساحلی باشد (Shajan 2001). رسوبات واقع در بستر رودخانه‌ها، دریاچه‌ها، دریاها و اقیانوس‌ها، بازگوکننده

کردند و غلظت میانگین فلزات کبالت، آهن، کروم و نیکل بیش‌تر از غلظت میانگین جهانی پوسته زمین بود. در مطالعه‌ای دیگر در رسوبات رودخانه نکا (Maghsoudi et al. 2015)، روند کاهش غلظت فلزات سنگین را به‌صورت آهن < کروم < وانادیوم < نیکل < مس < سرب < کبالت < قلع < کادمیوم < نقره گزارش کردند و عناصر نقره، کادمیوم و قلع دارای غنی‌شدگی بسیار شدید و عنصرهای نقره و کادمیوم در تمامی ایستگاه‌ها مقادیر زمین انباشته‌گی شدید تا بسیار شدید را نشان دادند همچنین غلظت فلزات سنگین در رسوبات رودخانه گرگانرود مورد بررسی قرار گرفت و مشخص گردید بیشینه میزان فلزات سنگین در بخش مصبی این رودخانه تمرکز یافته‌اند و میزان غلظت آرسنیک و روی در سطح نگران‌کننده به‌دست آمد (Bagheri et al. 2015). در این راستا به‌منظور بررسی ژئوشیمیایی مناطق مصبی مهم حوزه جنوبی دریای خزر، با توجه به اهمیت این محیط‌ها از نظر زیست‌بوم، تولیدمثل ماهیان استخوانی دریای خزر و فعالیت‌های انسانی، سعی گردید تا با آنالیزهای مختلف عوامل اصلی و منشا آلودگی‌های احتمالی مشخص گردیده و در نهایت پس از آنالیزهای مختلف نتایج حاصله با استانداردهای جهانی مقایسه شد.

۲- مواد و روش کار

۲-۱- منطقه مورد مطالعه

منطقه مورد مطالعه در بخش جنوبی دریای خزر از آستارا در منتهی‌الیه غربی تا خلیج حسین‌قلی در منتهی‌الیه شرقی قرار گرفته است که ۸ رودخانه‌ی مهم و بخش‌هایی از خطوط ساحلی ۳ استان گلستان، مازندران و گیلان را شامل می‌گردد. دارای ساختارهای زمین‌شناسی و ویژگی‌های خاصی است که غالباً تحت تأثیر عواملی چون زمین‌شناسی، رژیم امواج و جریان‌ها، تراز آب حوضه، وضعیت فیزیکی-شیمیایی آب و نوع فرآیندهای زیستی شکل گرفته‌اند (شکل ۱). به لحاظ زمین‌شناسی، شیست‌های گرگان، سنگ‌های دگرگونی شرق ماسوله، گرانیت‌های لاهیجان، آثار فعالیت‌های آتشفشانی متعدد، سنگ‌های آذرین مافیک و اولترامافیک در بخش‌های مرکزی و غربی منطقه در پهنه‌ای به نام زون گرگان - رشت قرار گرفته‌اند. (Darvishzadeh 2003). همچنین آب‌وهوای حاکم بر منطقه، گرم و مرطوب مدیترانه‌ای تا گرم و خشک و بیابانی متغیر است که متأثر از موقعیت جغرافیایی و عوارض طبیعی آن می‌باشد. به دلیل

تاریخچه زمین‌شناسی و آلودگی ناحیه هستند (Ahdy and Khaled 2009; Sarkar 2002). فلزات سنگین موجود در رسوبات تحت شرایط خاص نظیر تغییر شرایط اکسیداسیون و احیا، فعالیت‌های میکروبی و ... می‌توانند از فاز جامد وارد فاز محلول (آب) شوند و در نهایت به زنجیره غذایی راه یابند (Karbassi 2005). منشأ فلزات و عناصر در رودخانه‌ها می‌تواند طبیعی (حاصل هوازدگی سنگ‌ها) و یا انسان‌زاد باشد (Bastami et al. 2018; De Mora et al. 2004). در مورد برخی فلزات سمی، مثل سرب، روی، آرسنیک، کروم، سلنیوم و مولیبدن منشأ انسان‌زاد در محیط‌های ساحلی غالب می‌باشد (Sinderman 2005). مقاومت یونی بالای آب دریا باعث می‌شود عناصری که جذب سطحی کانی‌های رسی شده‌اند، در آب دریا رها شوند (Herve et al. 2010). بنابراین، رسوبات رودخانه‌ای یکی از مسیرهای مناسب به‌منظور سنجش و نظارت بر آلودگی بوم‌سازگان آبی می‌باشند؛ چراکه رسوبات نه‌تنها نقش بسزایی در انتقال آلاینده‌ها دارند، بلکه از جمله منابع بالقوه ثانویه آلاینده‌ها در بوم‌سازگان آبی نیز به حساب می‌آیند (Duodu et al. 2017). نتایج پژوهش‌های انجام‌شده در زمینه بررسی غلظت فلزات سنگین در رسوبات چهار رودخانه مهم بخش شرقی دریای خزر (نکارود، تجن، سیاهرود و تالار) نشان داد که روند تغییر میانگین غلظت فلزات سنگین به‌صورت آهن < روی < منگنز < نیکل < سرب < مس < کبالت < کادمیوم بوده است (Abadi et al. 2019). در پژوهشی در رسوبات رودخانه زرین گل استان گلستان روند تغییر غلظت فلزات سنگین به‌صورت آهن < آلومینیوم < منیزیم < سلنیوم < کروم < روی < آرسنیک < نیکل < کبالت < نقره به‌دست آمد و بیش‌ترین مقدار میانگین شاخص‌های غنی‌شدگی (EF)^۱، درجه آلودگی (CD)^۲ و زمین انباشته‌گی متعلق به عنصر سلنیوم و آرسنیک بود، مقدار درجه آلودگی کل و ضریب بار آلودگی^۳ برای مجموع ایستگاه‌ها کم‌تر از سطح نگران‌کننده حاصل شد (Malvandi et al. 2017). همچنین در پژوهشی دیگر که توسط Ghanbarpour et al. (2013) در رسوبات حوضه آبخیز رودخانه تجن صورت گرفت، غلظت فلزات سنگین از روند آلومینیوم < آهن < کروم < نیکل < روی < کبالت < آرسنیک < سزیم < قلع < کادمیوم پیروی

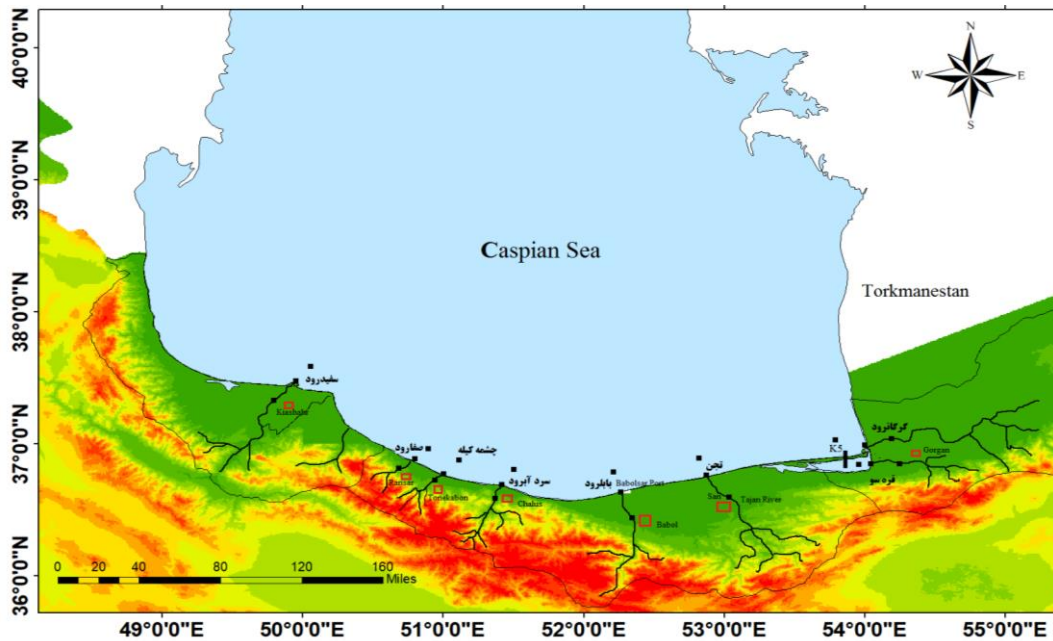
¹Enrichment Factor

²Contamination Degree

³Pollution Load Index

(ناشی از کم‌فشار ایسلند و پرفشار آزور) می‌باشند (Terziev (1992). حداکثر بارش در طول سال (حدود ۸۰۰ mm) در بخش‌های غربی منطقه و در ناحیه انزلی رخ می‌دهد و با حرکت به سمت شرق از میزان بارش کاسته می‌شود به طوری که این میزان به حدود ۴۵۰ در گرگان و حدود mm ۱۲۵-۱۹۵ در بخش‌های شرقی کاسته می‌گردد (Lahijani (2003).

قرارگیری دریای خزر در عرض‌های نسبتاً پایین جغرافیایی، مقدار قابل توجهی از پرتوهای خورشیدی را دریافت می‌کند، رشته‌کوه‌های البرز و قفقاز در بخش‌های جنوبی و غربی، استپ‌ها و بیابان‌ها در بخش‌های شمالی و شرقی این دریا موجب رفتار بسیار متفاوت فرایندهای جوی گردیده است که مهم‌ترین سیستم‌های جوی اثرگذار بر آب‌وهوای منطقه، سیستم پرفشار سیبری در آسیا و نوسانات اطلس شمالی



شکل ۱- موقعیت ایستگاه‌های برداشت نمونه‌های سطحی و مغزه در سه بخش از رودخانه‌های اصلی بخش جنوبی دریای خزر
 Fig. 1 Location of surface and core sampling stations in three parts of the main rivers in the southern part of the Caspian Sea

۲-۲- عملیات نمونه‌برداری

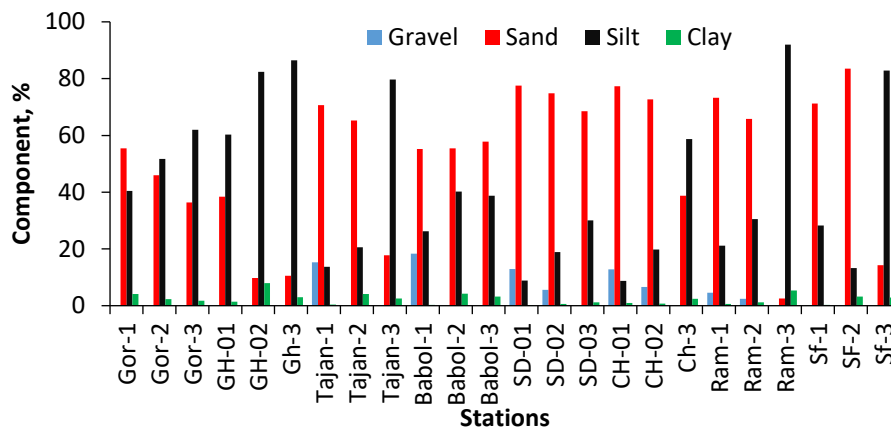
به دلیل اهمیت اکولوژیکی و شیلاتی رودخانه‌های بخش جنوبی دریای خزر و دهانه‌های مصبی، پس از بررسی عوامل مختلف و موقعیت هر یک از رودخانه‌ها، از ۸ رودخانه مهم (گرگانرود، قره‌سو، تجن، بابلرود، سردآبرود، صفارود، چشمه کیله و سفیدرود) در سه نقطه (بالادست، مصب و عمق حدود ۱ تا ۱۰ m دریا) نمونه رسوب سطحی برداشت گردید. همچنین یک نمونه مغزه از بستر خلیج گرگان به‌وسیله دستگاه مغزه گیر وزنی^۱ برداشت گردید (شکل ۱). پس از برداشت نمونه‌ها بسته‌بندی شده و به آزمایشگاه انتقال داده شد. لازم به ذکر است در هر ایستگاه نمونه‌برداری، نقاط برداشت‌شده به کمک GPS ثبت مکانی شد و تمام اطلاعات در مورد نمونه‌ها و محل نمونه‌برداری، عمق، مختصات و مشاهدات عینی از محل در دفترچه نوشته شد.

۲-۳- مطالعات آزمایشگاهی

۲-۳-۱- دانه‌بندی و تعیین میزان ماده آلی

به منظور دانه‌بندی نمونه‌ها، پس از باز نمودن نمونه‌ها زیر نمونه برداشت و در محلول پراکنده ساز قرار داده شد و سپس به کمک دستگاه دانه‌بندی لیزری (Horbia LA-950) و الک شیکر دانه‌بندی نمونه‌ها مشخص گردید (شکل ۲). همچنین جهت مشخص کردن محتوای کل مواد آلی (TOM) از روش سوزاندن (LOI) استفاده شد و درصد ماده آلی برای هر نمونه تعیین شد، بدین منظور مقداری از هر نمونه (حدود ۵ g) را در داخل یک بوتله چینی ریخته و به مدت ۵- hr در دمای ۵۵۰ °C قرار داده و پس از توزین مجدد درصد ماده آلی گزارش شد (Abernates et al. (1999).

¹ Gravity corer



شکل ۲- میزان گراول، ماسه، سیلت و رس در رودخانه‌های مختلف

Fig. 2 The amount of gravel, sand, silt and clay in different rivers

$$Ef = \left(\frac{M}{Al}\right) Sample / \left(\frac{M}{Al}\right) Crust \quad (1)$$

نمونه‌ها و پوسته زمین می‌باشند و Al نیز فلزی است در اثر هوازدهی به راحتی در رسوبات قرار می‌گیرد. مقدار $EF > 3$ نشان‌دهنده عوامل طبیعی و فرایند هوازدهی و $EF < 3$ نشان‌دهنده سهم عوامل انтропоژنیک در غنی‌شدگی این فلزات می‌باشد. $EF = 3-5$ غنی‌شدگی متوسط، $EF = 5-10$ غنی‌شدگی شدید تا شدید، $EF = 10-25$ غنی‌شدگی شدید و $EF = 10-25$ غنی‌شدگی خیلی شدید و $EF > 50$ نشان‌دهنده غنی‌شدگی بی‌نهایت شدید می‌باشد.

۲-۴-۲- شاخص‌های Cd، Cf و mCd

شاخص Cf از تقسیم کردن غلظت عنصر در نمونه برداشت‌شده (Cs) به غلظت همان عنصر در نمونه زمینه (Cn) که از رابطه (۲) به دست می‌آید و بیانگر میزان آلودگی رسوبات به عناصر سنگین است (Abraham and Parker 2008).

$$Cf = Cs/Cn \quad (2)$$

اگر $Cf > 1$ باشد، نشان‌دهنده وجود آلودگی در رسوبات است و اگر $Cf < 1$ به این معنی است که آلودگی عنصری وجود ندارد.

مجموع ضرایب آلودگی آلاینده‌های مورد مطالعه، درجه کلی آلودگی رسوب را بیان می‌کند که به آن درجه آلودگی هاکنسون (Hakanson 1980) گفته می‌شود که به صورت رابطه (۳) است.

$$Cd = \sum_{i=1}^8 Cf \quad (3)$$

۲-۳-۲- تحلیل شیمیایی رسوبات

نمونه‌ها جهت تحلیل شیمیایی به آزمایشگاه (نوبین شیمیاری) ارسال شد. در آزمایشگاه، پس از آسیاب نمونه‌ها، مقدار $g/0.5$ نمونه به طور دقیق با ترازو توزین و به بشر تفلونی که از قبل با آب معمولی و سپس با آب مقطر شسته شده بود، انتقال یافت. به کمک مقدار کمی آب مقطر نمونه‌ها مرطوب گردید تا در هنگام افزودن تیزاب سلطانی در صورت وجود ترکیبات کربناتی از پاشیدن نمونه به بیرون جلوگیری شود. سپس مقدار 15 ml تیزاب سلطانی (۳ قسمت هیدروکلریدریک و یک قسمت نیتریک اسید) به بشر اضافه شد. نمونه‌ها بر روی گرمکن در دمای تقریبی 200°C قرار داده شد تا انحلال انجام گیرد و حجم محلول به نصف کاهش یابد (Bastami et al. 2014). برای انحلال کامل 2 mm هیدروکلریدریک اسید دوباره به نمونه اضافه شد. پس از این مراحل نمونه‌ها در دمای اتاق به مدت حدود 20 min قرار داده شد. در پایان نمونه را در بالن ژاژه با 50 mm آب مقطر به حجم رسانده و توسط طیف‌سنج نشری پلاسمای جفت شده القایی (ICP-OES; Varian 735 ES series)، غلظت 26 عنصر اصلی، فرعی و کمیاب اندازه‌گیری گردید. جهت تعیین صحت داده‌ها، یک نمونه به طور تصادفی مورد تحلیل شیمیایی دوباره قرار گرفت.

۲-۴-۲- شاخص‌های ارزیابی آلودگی رسوبات

۲-۴-۱- شاخص EF

جهت مشخص کردن سهم عوامل انسانی در رسوبات از شاخص EF به صورت رابطه (۱) استفاده می‌شود (Chen et al. 2010).

۲-۴-۳- شاخص ریسک بوم‌شناسی

هاکانسون شاخص ریسک بوم‌شناسی (Er)^۲ را در سال ۱۹۸۰ میلادی براساس نتایج مطالعه روی آلودگی رسوبات سطحی تعدادی از دریاچه‌های کشور سوئد ارائه کرد. این شاخص به صورت رابطه (۶) است.

$$RI = \sum_{i=1}^m Er \quad Er = Tr \times Cf \quad (6)$$

که، RI شاخص ریسک بوم‌شناسی کل و Er، مقدار ریسک بوم‌شناسی هریک از فلزات و Tr میزان سمیت هریک از عناصر (فلزات) محاسبه شده از سوی هاکانسون است که به ترتیب برای فلزات مس، سرب، کروم، روی و آرسنیک: ۵، ۲، ۱، ۱۰ می‌باشد. براین اساس اگر $RI < 150$ ، ریسک بوم‌شناسی کم، $150 < RI < 300$ ریسک متوسط، $RI > 300$ ریسک زیاد طبقه‌بندی می‌گردد ($RI > 600$ و اگر $RI > 600$ ریسک زیاد طبقه‌بندی می‌گردد). (Hakanson 1980)

۲-۵- تحلیل آماری

رسم جداول و نمودارها در محیط اکسل و پردازش آماری داده‌ها با استفاده از نرم‌افزار SPSS (V. 17) صورت گرفت. پس از جمع‌آوری و ثبت داده‌ها، ابتدا نرمال بودن آن‌ها با استفاده از آزمون کولموگراف-اسمیرنوف بررسی شد. آنالیز واریانس داده‌های به دست آمده از ایستگاه‌های مختلف با One-way ANOVA تعیین گردید.

۳- یافته‌ها و بحث

ترکیب شیمیایی سنگ‌های رسوبی وابسته به فرآیندهایی از قبیل نوع سنگ منشأ، شرایط هوازگی، تکتونیک و تغییرات اقلیمی می‌باشد (Chen et al. 2010). تحلیل منشأ رسوبات به بازسازی تاریخچه رسوب‌گذاری کمک خواهد کرد و این شامل فاصله و جهت، اندازه و وسعت منطقه منشأ، آب‌وهوا و نوع سنگ‌های رسوبی منطقه می‌باشد (Bastami et al. 2014). ژئوشیمی عنصری همچنین برای تعیین شرایط محیط دیرینه و بازسازی آن از اهمیت ویژه‌ای دارد و با استفاده از روابط آن می‌توان خصوصیات محیط‌های دیرینه و اقلیم آن را مورد بررسی قرار داد (Hamzeh et al. 2015). از ۲۴ نمونه برداشت شده از ۸ رودخانه مهم بخش جنوبی دریای خزر، ۶ رخساره (نمونه) ماسه سیلتی (zS) و ۶ رخساره سیلت ماسه‌ای (sZ)، ۵ رخساره ماسه‌گلی گراولی (gmS)، ۴ رخساره ماسه گلی با کمی گراول (g)mS، ۲

به خاطر وجود محدودیت‌هایی که در شاخص درجه آلودگی توسط هاکانسون ۱۹۸۰ ارائه شده بود که در سال ۲۰۰۵ درجه آلودگی اصلاح شده^۱ (mCd) ارائه شد (Abraham and Parker 2008). این شاخص به صورت رابطه (۴) بیان می‌شود.

$$mCd = \sum_{i=1}^n Cf / n \quad (4)$$

که، n تعداد پارامترهای مورد بررسی Cf است. رابطه (۴) این امکان را فراهم می‌سازد تا بتوان تعداد متنوعی از فلزات سنگین را بدون محدودیت مورد بررسی و مطالعه قرار داد. جدول (۱) و (۲) درجه‌بندی سطح آلودگی رسوبات بر مبنای شاخص mCd را نشان می‌دهند.

جدول ۱- رده‌بندی هاکانسون بر مبنای Cf و Cd

Cd	Cf	Sediment Contamination Quality
$Cd \leq 6$	$Cf \leq 1.5$	Low
$6 \leq Cd \leq 12$	$1 \leq Cf \leq 3$	Moderate
$12 \leq Cd \leq 24$	$3 \leq Cf \leq 6$	Significant
$Cd \geq 24$	$Cf \geq 6$	High

جدول ۲. درجه‌بندی سطح آلودگی رسوبات بر مبنای شاخص درجه آلودگی اصلاح شده

Table 2. Sediment pollution level based on Degree of contamination (mCd)

Sediment contamination	Classification
very low	$mCd < 1.5$
Low	$1.5 < mCd < 2$
Moderate	$2 < mCd < 4$
High	$4 < mCd < 8$
Very high	$8 < mCd < 16$
Extremely high	$16 < mCd < 32$
Ultra-high	$mCd > 32$

شاخص PLI از رابطه (۵) محاسبه می‌شود.

$$PLI = (Cf1 \times Cf2 \times Cf3 \times \dots \times Cfn)^{1/n} \quad (5)$$

اگر PLI نزدیک به ۱ باشد، نشان‌دهنده این است که بار یا غلظت فلزات سنگین نزدیک به غلظت زمینه و اگر بیش از ۱ باشد، نشان‌دهنده این است که رسوب آلوده می‌باشد (Adamo et al. 2005).

²Ecological risk

¹Modified Contamination Degree

رخساره ماسه گراولی و ۱ رخساره گلی (M) را شامل می‌شوند (جدول ۳). براین اساس، میانگین میزان گراول، ماسه، سیلت و رس به ترتیب ۳/۵۹، ۵۲/۴۶، ۴۱/۴۸ و ۲/۲۷٪ به دست آمد که نشان می‌دهد بار رسوبی غالب در بستر رودخانه‌ها عموماً ماسه می‌باشد (شکل ۲). گراول عموماً در ایستگاه‌های بالادست با توجه به انرژی جریان‌های بیشتر در بالادست رودخانه‌ها دیده شد. بیشینه مقدار گراول در ایستگاه بالادست بابلرود (Babol-1) (۱۸/۳٪) و کمینه آن در رودخانه‌های گرگانرود و قره‌سو (۰٪) مشاهده گردید.

جدول ۳- مقادیر میانگین حداقل و حداکثر پارامترهای رسوب (برحسب ٪) بر اساس ایستگاه‌های مختلف

Table 3 Mean values of minimum and maximum sediment parameters (%) based on different stations

Rivers	Station	Gravel	Sand	Silt	Clay	Tom	Facies
Gorganrud	Gor-1	0	55.43	40.47	4.1	4.31	zS
	Gor-2	0	46.01	51.67	2.32	3.87	sZ
	Gor-3	0	36.35	61.94	1.71	21.63	sZ
Qrasu	GH-01	0	38.36	60.25	1.39	7.61	sZ
	GH-02	0	9.75	82.34	7.91	8.05	sZ
	Gh-03	0	10.57	86.4	3.03	9.54	sZ
Tajan	Tajan-1	15.3	70.67	13.68	0.35	4.72	gmS
	Tajan-2	9.90	65.3	20.6	4.17	7.92	gmS
	Tajan-3	0	17.78	79.71	2.48	9.54	sZ
Babolrud	Babol-1	18.3	55.2	26.2	0.3	3.32	gmS
	Babol-2	0	55.4	40.2	4.2	4.21	zS
	Babol-3		57.8	38.7	3.2	4.732	zS
Sardabrud	SD-01	12.94	77.5	8.9	0.2	1.37	gS
	SD-02	5.6	74.8	18.9	0.6	2.58	gmS
	SD-03	0	68.5	30.1	1.2	5.35	zS
Cheshmeh Kileh	CH-01	12.75	77.36	8.75	0.96	6.22	gS
	CH-02	6.57	72.74	19.8	0.7	5.58	gmS
	Ch-03	0.3	58.71	38.65	2.14	11.84	(g)mS
Ramsar	Ram-1	4.55	73.31	21.2	0.67	6.16	(g)mS
	Ram-2	2.44	65.78	30.53	1.14	7.24	(g)mS
	Ram-3	0	2.54	92.02	5.37	8.91	M
Sefidrud	Sf-1	0.2	71.25	28.24	0.31	4.93	(g)mS
	SF-2	0	83.51	13.3	3.18	9.37	zS
	Sf-3	0	14.31	82.87	2.82	8.87	sZ
Mean	-	3.59	52.46	41.48	2.27	6.99	-
Max	-	18.3	83.51	92.02	7.91	21.63	-
Min	-	0	2.54	8.75	0.2	1.37	-

به‌طورکلی در استان مازندران و گیلان با توجه به قدرت جریان‌های آبی رودخانه‌ها تجمع ذرات ریز کم‌تر و در استان گلستان با توجه به قدرت کم رودخانه‌ها، رسوبات سیلتی و گلی غالب شده بود. همچنین میانگین میزان ماده آلی ۶/۹۹٪ به دست آمد و بیش‌ترین و کم‌ترین میزان آن به ترتیب در گرگانرود (Gor-3) و سردآبرود بالادست (SD-1) به دست

آمد (شکل ۲). براساس نتایج غلظت فلزات سنگین مشخص گردید، به ترتیب بیش‌ترین مقادیر غلظت کروم، کبالت، سرب و وانادیم در رودخانه رامسر (صفارود)، آرسنیک در گرگانرود و روی در رودخانه قره‌سو مشاهده گردید درحالی‌که کم‌ترین مقادیر میانگین غلظت فلزات، کبالت در چشمه کیله، آرسنیک در سفیدرود، مس، کروم و روی در سردآبرود، نیکل

در بابلرود و سرب در قره‌سو به‌دست آمد. بیش‌ترین مقدار غلظت فلزات آرسنیک (۱۸/۴۵ mg/kg) و روی (۵۲/۶ mg/kg) در دهانه گرگانرود (Gor-2)، مس (۵۲/۶ mg/kg) در سفیدرود بخش دریایی (Sf-3)، نیکل (۶۰ mg/kg) در قره‌سو و بالادست (Gh-01)، سرب (۵۶/۷ mg/kg)، کبالت (۳۲/۶۷ mg/kg) و کروم (۱۴۲/۸ mg/kg) در بخش‌های مصبی صفارود رامسر (Ram-2 و Ram-3) مشاهده شد (جدول ۴). لازم به ذکر است جهت بررسی تغییرات غلظت این عناصر نسبت به مقدار زمینه از مقادیر غلظت نمونه مغزه K5 از عمق ۸۵ cm با سن حدود ۱۴۰۰ Cal به‌عنوان غلظت زمینه استفاده گردید (Bagheri et al. 2019) تا تغییرات غلظت عناصر مشخص گردد (جدول ۴).

جدول ۴- غلظت عناصر سنگین (ppm) در نمونه‌های رسوب سطحی

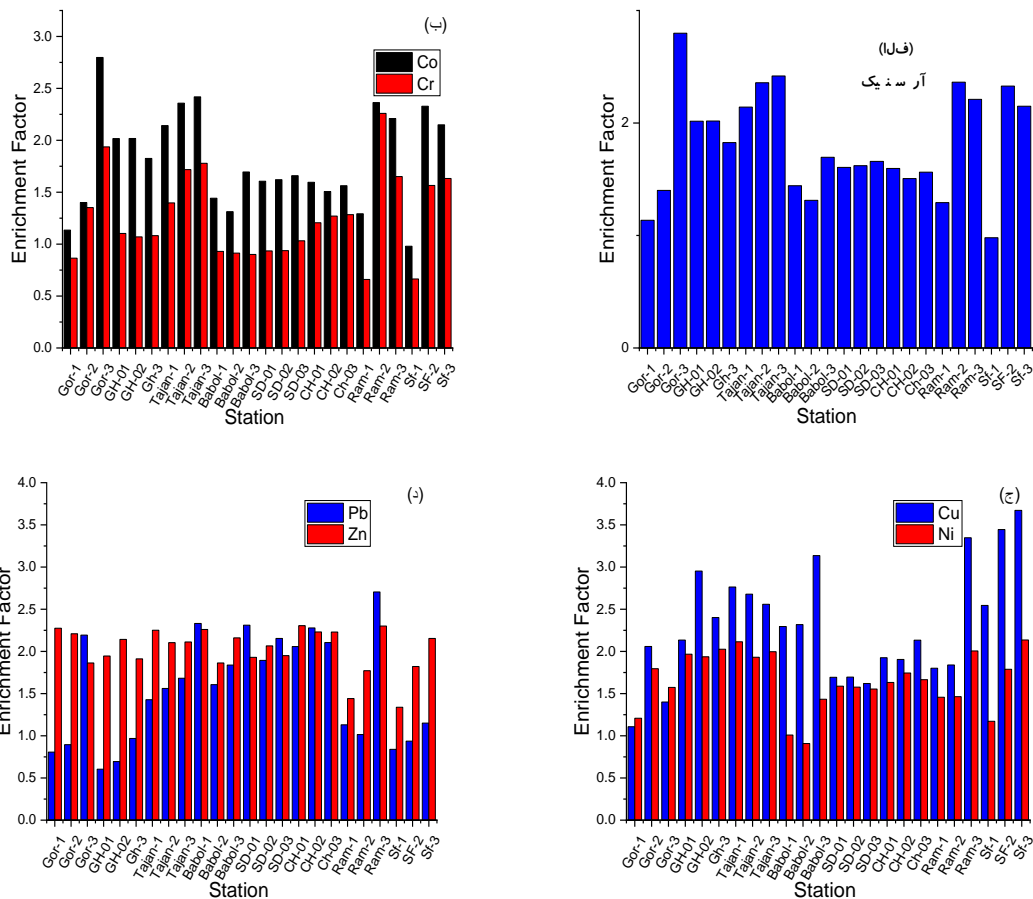
Table 4 Concentration of heavy elements (ppm) in surface sediments

Sample	As	Co	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn	Fe	Al
Gor-1	6.76	11.2	39	13.5	28.2	14.3	80.5	24300	27000
Gor-2	18.45	19.5	86	35.4	59.1	22.4	110.3	27400	65000
Gor-3	14.6	15.3	48.5	9.5	20.4	21.6	36.6	34000	20000
GH-01	7.8	26.0	65.0	34.0	60.0	14.0	90.0	38100	32000
GH-02	8.2	26.0	63.0	47.0	59.0	16.1	99.0	26400	31000
Gh-03	11.8	19.2	52.0	31.2	50.4	18.3	72.1	31900	22000
Tajan-1	4.6	21.2	63.2	33.8	49.5	25.4	79.9	14700	42000
Tajan-2	3.7	24.6	81.8	34.5	47.6	29.3	78.6	11700	62000
Tajan-3	3.1	25.1	84.2	32.8	48.9	31.3	78.5	12800	59000
Babol-1	2.1	11.6	34.2	22.8	19.2	33.7	65.2	8200	19000
Babol-2	2.3	11.0	35.0	24.0	18.0	24.2	56.0	17700	14000
Babol-3	2.3	14.0	34.0	32.0	28.0	27.3	64.0	29000	23000
SD-01	2.3	10.9	29.0	14.2	25.5	28.2	47.0	13100	13000
SD-02	2.8	14.0	37.0	18.1	32.2	29.4	64.0	8100	17000
SD-03	2.2	10.2	29.0	12.3	22.6	23.8	43.0	9200	11000
CH-01	2.4	11.0	38.0	16.4	26.6	25.5	57.0	22200	12000
CH-02	2.2	9.6	37.0	15.0	26.3	26.1	51.0	20500	11000
Ch-03	.3	10.2	38.3	17.2	25.7	24.7	52.2	41400	13000
Ram-1	2.4	18.0	42.0	31.0	48.0	28.3	72.0	41600	54000
Ram-2	3.0	32.7	142.8	31.4	47.9	25.2	87.8	45000	61000
Ram-3	2.2	25.8	88.0	48.2	55.3	56.7	96.2	21900	74000
Sf-1	2.3	10.0	31.0	32.1	28.3	15.4	49.0	27900	70000
SF-2	2.1	26.4	81.0	48.2	47.9	19.1	73.9	19800	60000
Sf-3	2.2	24.9	86.5	52.6	58.6	24.0	89.6	24800	60000
Mean	4.76	17.85	56.90	28.63	38.88	25.18	70.56	23800	36300
Max	18.45	32.67	142.78	52.62	60.00	56.70	110.30	45000	74000
Min	9.60	9.60	29.00	9.47	18.00	14.00	36.59	8100	11000
Mean in Crust	1.8	25	100	55	75	13	70	50000	81000
Mean in Shale	13	19	90	45	68	20	95	47200	80000
Core sample	2.96	11.60	53.01	14.33	27.43	20.85	41.60	22500	31300

شاخص Ef روش مناسبی جهت تفکیک منشأ طبیعی و انسان‌زاد آلودگی است (Sutherland 2000). این ضریب نشان‌دهنده مقدار یک عنصر خاص در غلظتی بیش از غلظت مورد انتظار آن از یک منشأ طبیعی است. مقدار EF حدود ۱ نشان‌دهنده منبع طبیعی عنصر در رسوب می‌باشد و میزان بیش از ۱/۵ بیانگر نقش دیگر عوامل مانند فعالیت‌های انسانی در تغییرات غلظت عنصر در نمونه است (Zhang et al. 2009). اغلب چنین فرض می‌شود که منشأ آلومینیم یک نمونه، صرفاً به منشأ پوسته‌ای مربوط است. آهن، تیتانیوم، سیلیسیم، و اسکاندیم نیز گزینه‌های منطقی برای عناصر جزئی با منشأ پوسته‌ای هستند. با توجه به غلظت عناصر در نمونه عمقی برداشته‌شده دور از فعالیت‌های انسانی، ضریب Ef برای عناصر مورد مطالعه محاسبه گردید. براین اساس مشاهده شد که آرسنیک در رودخانه‌های گرگانرود و قره‌سو

دارای غنی‌شدگی شدید و در سایر رودخانه‌ها در حد طبیعی است. عنصر کروم در نمونه‌های اکثر رودخانه‌ها در حد طبیعی نشان داد. بیش‌ترین غنی‌شدگی مرتبط با رامسر و بالادست رودخانه می‌باشد که Ef آن به بیش از دو تا سه برابر می‌رساند. عنصر روی نیز در تمام نمونه‌ها دارای آلودگی است و Ef آن بین دو تا بیش از چهار برابر متغیر بود. عناصر نیکل، کبالت و مس نیز در اکثر نمونه‌ها دارای آلودگی نشان دادند (شکل ۳).

بیش‌ترین میزان همبستگی بین عناصر آلومینیوم، آهن، روی، مس، کبالت، کروم، مس به دست آمد. کبالت، مس، نیکل و روی با سیلت همبستگی معنی‌داری نشان دادند. مس و روی با رس همبستگی مثبت و معنی‌دار و بقیه فلزات با سیلت و رس همبستگی مثبت داشتند (جدول ۵). ماده آلی با آهن، روی و سرب همبستگی منفی نشان داد. همبستگی فلزات با سیلت، رس و ماده آلی نشان‌دهنده نقش این مواد (ذرات رس، سیلت و ماده آلی) در جابجایی آن‌ها می‌باشد. همچنین همبستگی آلومینیوم با عناصر سنگین کبالت، مس، کروم، سرب و روی و نیکل احتمالاً به دلیل جذب این عناصر توسط کانی‌های رسی بوده باشد. همبستگی آهن با عناصر سنگین می‌تواند به دلیل جذب این عناصر توسط اکسی/هیدروکسیدهای آهن باشد. البته به نظر می‌رسد جذب



شکل ۳- شاخص غنی‌شدگی: الف- آرسنیک، ب- کروم و کبالت، ج- مس و نیکل، و د- سرب و روی در رودخانه‌های مختلف
Fig. 3 Enrichment Factor of: a) As, b) Co and Cr, c) Cu and Ni, and d) Pb and Zn in different rivers

یکی از عوامل غنی‌شدگی این عناصر می‌تواند زمین‌شناسی منطقه باشد. بخش‌های شرقی دریای خزر شامل مجموعه دگرگونی گرگان (شیست‌های گرگان) می‌باشد که با توجه به ماهیت آذرین بازیک در بخش مهمی از سنگ منشأ این مجموعه دگرگونی، عناصر سنگین به مقدار زیاد در آن‌ها وجود دارند. به‌علاوه، بخش دیگری از سنگ منشأ رسوبات این بخش شامل مواد ریزدانه به‌خصوص شیل است که به علت وجود کانی‌های رسی توانایی نسبتاً بالایی در جذب عناصر سنگین دارند. همچنین در بخش‌های مرکزی و غربی نیز سنگ‌های الترامافیک حاوی مقادیر زیادی از عناصر آهن، کروم، نیکل، کبالت و منگنز هستند که تحت تأثیر شرایط آب‌وهوایی گرم و مرطوب منطقه فرسایش یافته و موجب آزادسازی عناصر می‌گردند (Daesslé 2009).

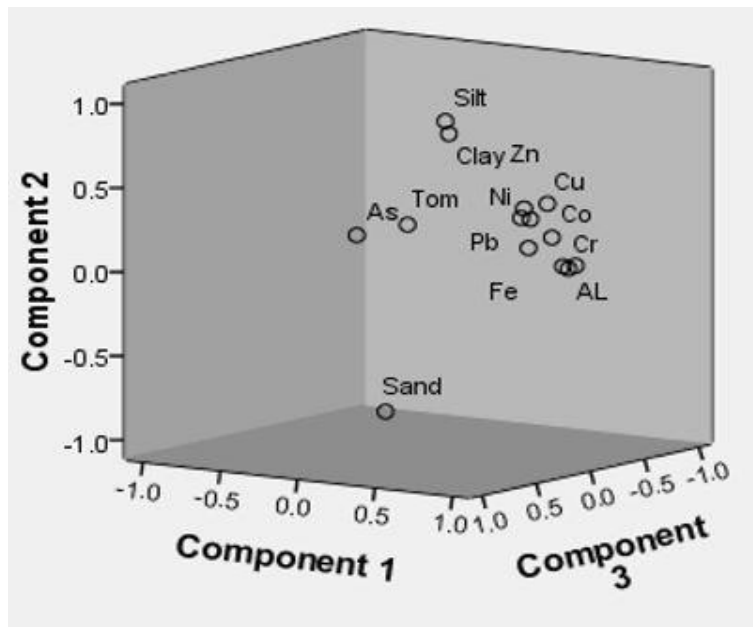
محیط‌زیست و مهندسی آب
دوره ۸، شماره ۱، بهار ۱۴۰۱

این عناصر توسط کانی‌های رسی حاوی آهن (کلریت) نیز حائز اهمیت باشد.

جدول ۵- همبستگی عناصر مختلف و دانه‌بندی

Table 5 Correlation of different elements and grain size

	Fe	AL	As	Co	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn	V	Sand	Silt	Clay
AL	.749**												
As	.224	.044											
Co	.770**	.677**	.140										
Cr	.683**	.706**	.153	.901**									
Cu	.758**	.744**	-.013	.763**	.611**								
Ni	.859**	.678**	.294	.855**	.711**	.815**							
Pb	-.056	.220	-.352	.111	.171	.142	.025						
Zn	.863**	.617**	.308	.750**	.696**	.741**	.871**	.095					
V	.604**	.756**	.032	.657**	.814**	.590**	.457*	.323	.597**				
Sand	-.325	-.235	-.380	-.440*	-.326	-.475*	-.506*	-.186	-.490*	-.253			
Silt	.344	.259	.403	.432*	.331	.464*	.500*	.114	.462*	.244	.983**		
Clay	.320	.193	.177	.383	.253	.501*	.372	.052	.488*	.245	-.610**	.598**	
Tom	-.101	.082	.358	.268	.234	.041	.090	-.049	-.125	.017	-.417*	.458*	.215



شکل ۴- نمودار مؤلفه‌های اصلی در فضای چرخان

Fig. 4 Component plot in rotated space

مطابق شکل (۴) مشاهده شد، عناصر نیکل، کبالت، وانادیم، مس، سرب و روی در تمامی نمونه‌های برداشت‌شده از رودخانه‌ها با آهن و آلومینیوم همبستگی مثبت و معنی‌دار نشان دادند و در مؤلفه یک قرار گرفتند که نشان‌دهنده منشأ یکسان و رفتار یکسان در محیط می‌باشد. آرسنیک و ماسه همبستگی منفی با بیشتر عناصر داشتند (مؤلفه‌های ۲ و ۳). دلیل این امر می‌تواند خواص ژئوشیمیایی متفاوت آرسنیک با دیگر عناصر مورد مطالعه باشد. شبه‌فلز آرسنیک برخلاف دیگر عناصر در محیط‌های آبی تولید آنیون می‌کند و در محیط‌های دریایی انحلال‌پذیرتر است

(Faure 1992)، میزان غلظت طبیعی آرسنیک در منطقه شرقی خزر نسبتاً زیاد است. بنابراین به نظر می‌رسد مهم‌ترین منبع آرسنیک در محدوده مورد مطالعه فرآیندهای طبیعی است تا آلودگی انسانی مشاهده می‌شود (Bagheri et al. 2015). با توجه به فراهم بودن کلیه شرایط اقلیمی و ساختاری جهت هوازدگی اجزای مختلف این مجموعه، خاک‌های منطقه از پتانسیل بالایی جهت داشتن عناصر فلزی طبیعی برخوردار هستند. حضور این عناصر در رسوبات بالادست منطقه و انتقال رسوبات حاصل از فرسایش

سازندها در منطقه توسط می‌تواند عامل غنی‌شدگی آن‌ها در محیط باشد.

جدول ۵- مقادیر شاخص آلودگی در نمونه‌های رسوبی برداشت‌شده از ۸ رودخانه

Table 5 Pollution index of the sediment samples taken from rivers studied

ST	Cf							Cd	mCd	PLI	RI
	As	Co	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn				
Gor-1	2.28	0.97	0.74	0.94	1.03	1.21	1.94	9.11	1.30	1.20	35.08
Gor-2	2.28	0.97	0.74	0.94	1.03	1.21	1.94	9.11	1.30	1.20	35.08
Gor-3	6.23	1.70	1.62	2.47	2.15	1.90	2.65	18.73	2.68	2.39	87.42
GH-01	4.93	1.33	0.91	0.66	0.74	1.83	0.88	11.29	1.61	1.25	63.60
GH-02	2.64	2.26	1.23	2.37	2.19	1.19	2.16	14.03	2.00	1.92	46.60
Gh-03	2.77	2.26	1.19	3.28	2.15	1.36	2.38	15.39	2.20	2.07	53.30
Tajan-1	3.99	1.67	0.98	2.18	1.84	1.55	1.73	13.94	1.99	1.83	60.47
Tajan-2	1.55	1.84	1.19	2.36	1.80	2.15	1.92	12.83	1.83	1.79	40.48
Tajan-3	1.25	2.14	1.54	2.41	1.73	2.48	1.89	13.44	1.92	1.87	40.02
Babol-1	1.05	2.18	1.59	2.29	1.78	2.66	1.89	13.43	1.92	1.84	38.36
Babol-2	0.71	1.01	0.65	1.59	0.70	2.86	1.57	9.08	1.30	1.13	30.62
Babol-3	0.78	0.96	0.66	1.67	0.66	2.05	1.35	8.12	1.16	1.06	27.72
SD-01	0.78	1.22	0.64	2.23	1.02	2.31	1.54	9.74	1.39	1.25	31.79
SD-02	0.78	0.95	0.55	0.99	0.93	2.39	1.13	7.72	1.10	1.00	25.84
SD-03	0.95	1.22	0.70	1.26	1.17	2.49	1.54	9.33	1.33	1.24	29.63
CH-01	0.74	0.89	0.55	0.86	0.82	2.02	1.03	6.91	0.99	0.91	22.90
CH-02	0.81	0.96	0.72	1.14	0.97	2.16	1.37	8.13	1.16	1.09	26.07
Ch-3	0.74	0.83	0.70	1.05	0.96	2.21	1.23	7.72	1.10	1.02	25.12
Ram-1	0.79	0.89	0.72	1.20	0.94	2.09	1.25	7.88	1.13	1.06	25.78
Ram-2	0.81	1.57	0.79	2.16	1.75	2.40	1.73	11.21	1.60	1.48	32.50
Ram-3	1.02	2.84	2.69	2.19	1.74	2.14	2.11	14.74	2.11	2.01	37.20
Sf-1	0.74	2.24	1.66	3.37	2.02	4.81	2.31	17.14	2.45	2.13	51.61
SF-2	0.78	0.87	0.58	2.24	1.03	1.31	1.18	7.99	1.14	1.05	26.67
Sf-3	0.71	2.29	1.53	3.36	1.75	1.61	1.78	13.03	1.86	1.70	35.06

در راهنمای کانادا نیز دو سطح برای آلودگی فلزات مطرح‌شده که به‌صورت TEL (حد آستانه) و PEL (حدی که موجب اثرات زیان‌آور می‌شود)، بیان می‌شود. با توجه به این موارد مشاهده می‌گردد میزان این عناصر در رسوبات منطقه کمتر از حد خطرناک و مضر است و در بخش‌هایی در محدوده بین دو راهنما قرار می‌گیرد (جدول ۷). همچنین با مقایسه میزان فلزات سنگین رودخانه‌های بخش جنوبی با ولگا نشان می‌دهد غلظت برخی از این عناصر در ولگا به‌مراتب بیش‌تر است اما در مقایسه با رودخانه‌های سرخ، سوا و هان میزان غلظت برخی عناصر مانند کبالت کروم و نیکل و تا حدودی سرب عموماً بیش‌تر است. با توجه به بازدیدهای میدانی می‌توان گفت ویژگی‌های زمین‌شناسی منطقه در کنار

۳-۲- مقایسه میزان آلودگی با استانداردهای کیفیت رسوب

میزان تغییرات غلظت برخی عناصر انتخابی در رسوبات برداشت‌شده با استانداردهای کیفیت رسوب و تحقیقات مشابه در نقاط مختلف با یکدیگر مقایسه گردیده‌اند. یکی از پرکاربردترین راهنماهای کیفیت رسوب در پایش محیط‌های دریایی، راهنمای کیفیت رسوب آمریکا (NOAA) است (Long et al. 1995). در راهنمای کیفیت رسوب NOAA دو خطر برای آلودگی فلزات در رسوبات بیان شده است که به‌صورت ERL حدی که کم‌ترین اثر مضر را بر جوامع بیولوژیک در بر دارد و SEL حدی که اثرات مضر شدیدی بر محیط‌زیست و جوامع بیولوژیک در بر دارد، ارائه‌شده است.

فعالیت‌های انسانی از عمده عواملی هستند که سهم بسزایی در آلاینده‌های رودخانه‌های مورد مطالعه دارند. بنابراین با توجه به اهمیت این مناطق به‌ویژه دهانه‌های مصبی، از نظر گردشگری و منابع آبی بایستی پیش از آن که به تهدیدی جدی برای سلامت محیط‌زیست و موجودات منطقه تبدیل شوند، با اقدامات پیشگیرانه، مدیریت و نظارت صحیح از افزایش این آلاینده‌ها جلوگیری نمود.

جدول ۷- مقایسه نتایج این پژوهش با سایر مطالعات و استانداردهای کیفیت (ppm)

Table 7 Comparison of the results of this research with other studies and quality standards (ppm)

Region	Fe	Pb	Cu	Zn	As	Ni	Co	Cr	Reference
Gorganrud	3.17	19.43	19.47	75.80	13.27	35.90	15.33	57.83	This Study
Qarasu	3.93	16.13	37.40	87.03	9.27	56.47	23.73	60.00	This Study
Tajan	3.33	28.67	33.70	79.00	3.80	48.67	23.63	76.40	This Study
Babolrud	2.67	28.40	26.27	61.73	2.23	21.73	12.20	34.40	This Study
Sardabrud	2.33	27.13	14.87	51.33	2.43	26.77	11.70	31.67	This Study
Cheshmeh Kileh	2.13	25.43	16.20	53.40	2.30	26.20	10.27	37.77	This Study
Ransar	4.27	36.73	36.87	85.33	2.53	50.40	25.50	90.93	This Study
Sefidrud	3.60	19.50	44.30	70.83	2.20	44.93	20.43	66.17	This Study
Gorgan Bay	2.1-7.3	9.88-43.8	6.01-45.2	23.8-106	2.89-10.15	8.78-105.4	5.37-44.8	15.3-149.6	Bagheri et al (2020)
Southeast Caspian Sea	5	13	9.09	28	4.11	17.42	-	-	Bastami et al. (2014)
Volga	-	38	53	152	-	67	-	69	Winkels etal, (1998)
Red river	3.76	66	83	127	-	38	-	-	Nguyen et al., 2016
Han	3.26	35.1	29.7	126	-	25.3	19.2	-	Kim et al, 2011
Sova	3.13	55.3	42.8	303	-	49.38	15.7	-	Bilinski, 2008
ERL _a	-	46.7	34	150	8.2	21	-	81	Long, etal (1995)
ERM _b	-	218	270	410	70	52	-	370	Long, etal (1995)
TEL _c	-	30.2	18.7	124	7.24	-	-	52.3	ISQG
PEL _d	-	112	108	271	41.6	-	-	160	ISQG

^a ERL=Effect range low (NOAA).^b ERM=Effect range medium (NOAA).^c TEL= threshold effect levels. ^d PEL=Probable effects level (Environment Canada)

رامسر (صفارود)، آرسنیک و روی در گرگانرود، نیکل در قره‌سو و مس در سفیدرود مشاهده گردید.

۲- کم‌ترین مقادیر میانگین غلظت فلزات آهن، آلومینیوم و کبالت در رودخانه چشمه کیله، آرسنیک در سفیدرود، مس، کروم، روی و وانادیم در سردآبرود، نیکل در بابلرود و سرب در قره‌سو مشاهده گردید. همچنین بیش‌ترین و کم‌ترین مقادیر ماده آلی به‌ترتیب در رودخانه قره‌سو و سردآبرود

۴- نتیجه‌گیری

در این پژوهش آلودگی‌های ناشی از فلزات سنگین در رسوبات ۸ رودخانه مهم منتهی به دریای خزر در بخش جنوبی دریای خزر بررسی شد و نتایج نشان داد که:

۱- بیش‌ترین مقادیر غلظت فلزات سنگین به‌ترتیب آلومینیوم < آهن < کروم < کبالت < مس < سرب در رودخانه

مدیریت و کنترل آلودگی در منطقه مورد مطالعه با انسجام بیشتر و چالش کم‌تری انجام پذیرد.

سپاسگزاری

از پژوهشگاه ملی اقیانوس‌شناسی و علوم جوی به دلیل حمایت مالی از این پژوهش تقدیر و تشکر می‌نماید.

دسترسی به داده‌ها

داده‌ها حسب درخواست، از طرف نویسنده مسئول از طریق ایمیل قابل ارسال است.

تضاد منافع نویسندگان

نویسندگان این مقاله اعلام می‌دارند که هیچ تضاد منافی در رابطه با نویسندگی و یا انتشار این مقاله ندارند.

مشاهده و براساس آزمون واریانس یک‌طرفه بین غلظت فلزات در رودخانه‌های مختلف اختلاف آماری معنی‌داری مشاهده شد.

۳- عوامل زمین‌شناسی و آب‌وهوایی در کنار عوامل انسانی از مهم‌ترین عوامل تمرکز و غنی‌شدگی رسوبات در رودخانه‌های فوق‌الذکر می‌باشند.

۴- با توجه به حضور منابع متعدد و متنوع آلوده‌کننده در این نواحی، غلظت‌های نگران‌کننده برخی از فلزات سنگین در مطالعه حاضر به‌ویژه فلزات روی، سرب آرسنیک، کبالت و کروم به‌منظور پیشگیری از بروز مشکلات گسترده‌تر، پژوهش‌ها باید در مقیاس وسیع‌تر و در بخش زنده بوم سازگان فوق به‌صورت دوره‌ای انجام و تداوم داشته باشد تا

References

- Abadi, M., Zamani A. and Perizanganeh Khosravi, H. (2019). Investigation of heavy metal concentrations in the sediments of four important rivers of south Caspian Sea. *Scientific J. Wetland Ecobiol.*, 40, 67-82.
- Abrantes, A., Pinto, F. and Moreira, M. (1999). Ecology of polychaete nereis diversicolor population dynamics, production and oogenic cycle. *Acta Oceanol.*, 20(4), 267-283.
- Abraham, G. M. S. and Parker, R. J. (2008). Assessment of heavy metal enrichment factors and the degree of contamination in marine sediments from Tamaki Estuary, Auckland, New Zealand. *Estuarine, Coast. Shelf Sci.*, 136, 227-238.
- Adamo, P., Arienzo, M., Imperato, M., Naimo, D., Nardi, G. and Stanzione, D. (2005). Distribution and partition of heavy metals in surface and sub-surface sediments of Naples city port. *Chemosphere* 61, 800-809.
- Ahdy, H. H. and Khaled, A. (2009). Heavy metals contamination in sediments of the western part of Egyptian mediterranean Sea. *Australian J. Basic Appl. Sci.*, 3(4), 3330-3336.
- Bagheri, H., Mahmodi Gharaei, M. H. and Mossavi Harami, R. (2015). Study of arsenic distribution in sediments of the southeastern Caspian Sea. *Int. J. Basic Appl. Sci.*, 4(1), 57-65.
- Bagheri, H., Mahmodi Gharaei, M. H., Mossavi Harami, R. and Khanebad M. (2019). Trace metal environmental contamination records in core sediments of Gorgan Bay in southeast of Caspian Sea. *Appl. Ecol. Environ. Res.*, 17(4), 9547-9559.
- Bastami, K., Bagheri, H., Haghparast, S., Soltani, F. and Hamzehpoor, A. (2014). Distribution and ecological risk assessment of heavy metals in surface sediments along southeast coast of the Caspian Sea. *Marine Pollut. Bull.*, 81, 262-267.
- Bastami, K., Neyestani, M., Raeisi, H., Shafeian, E., Baniamam, M., Shirzadi, A. and Esmaeilzadeh, M. (2018). Bioavailability and geochemical speciation of phosphorus in surface sediments of the Southern Caspian Sea. *Marine Pollut. Bull.*, 126, 51-57.
- Chen, F. H., Chen, J. H., Holmes, J., Boomer, I., Austin, P., Gates, J. B., Wang, N. L., Brooks, S. J and Zhang, J. W. (2010). Moisture changes over the last millennium in arid central Asia: a review, synthesis and comparison with monsoon region. *Quarter. Sci. Rev.*, 29, 1055-1068.
- Darvishzadeh, A. (2003). *Geology of Iran*. 5th Edition, Amirkabir Publication, Tehran [In Persian].
- De Mora, S., Sheikholeslami, M. R., Wyse, E., Azemard, S. and Cassi, R. (2004). An assessment of metalcontamination in coastal

- sediments of the Caspian Sea. *Marine Pollut. Bull.*, 48(1), 61-77
- Daesslé, L. W., Rendón-Márquez, G., Camacho-Ibar, V. F., Gutiérrez-Galindo, E. A., Shumilin, E. and Ortiz-Campos, E. (2009). Geochemistry of modern sediments from San Quintín coastal lagoon, Baja California: Implication for provenance. *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas*, 26, (1): 117-132.
- Duodu, G., Goonetilleke, A. and Ayoko, G. (2017). Potential bioavailability assessment, source apportionment and ecological risk of heavy metals in the sediment of Brisbane River estuary, *Australian Marine Pollut. Bull.*, 117(1-2), 523-531.
- Faure, G. (1992). *Principles and applications of inorganic geochemistry*, John Willey.
- Ghanbarpour, M. R., Goorzadi, M. and Vahabzade, G., (2013). Spatial variability of heavy metals in surficial sediments: Tajan River Watershed, Iran. *Sustain. Water Qual. Ecol.*, 1, 48-58.
- Hakanson, L. (1980). An ecological risk index for aquatic pollution control, a sedimentological approach. *Water Res.*, 14, 975-1001.
- Hamzeh, M. A., Mahmudy Gharai, M. H., Alizadeh Ketek Lahijani, H., Djamali, M., Moussavi Harami, R. Naderi Beni, A. (2015). Holocene hydrological changes in SE Iran, a key region between Indian Summer Monsoon and Mediterranean winter precipitation zones, as revealed from a lacustrine sequence from Lake Hamoun. *Quarter. Int.*, 408, 25-39.
- Herve, R. P., Andriamalala, R., Yves, M., Marcellin, R., Christine R. and Andriamandimboisa N. (2010). Assessment of heavy metals concentrations in coastal sediments in north-western cities of Madagascar. *Environ. Sci. Technol.*, 4(2), 51-60.
- Karbassi, A. R. and Shankar, R. (2005). Geochemistry of two sediment cores from the west coast of India. *Int. J. Environ. Sci. Tech.*, 1(4), 307-316.
- Kim, K. T., Ra, K., Kim, E. S., Yim, U. H. and Kim, J. K. (2011). Distribution of heavy metals in the surface sediments of the Han River and its estuary, Korea. *J. Coast. Res.*, 64, 903-907.
- Lahijani, H. (2003). *Introduction to the Caspian Sea*, Nourbakhsh Publications. Tehran [In Persian].
- Long, E. R., MacDonald, D. D., Smith, S. L. and Calder, F. D. (1995). Incidence of adverse biological effects within ranges of chemical concentrations in marine and estuarine sediments. *Environ. Manage.* 19, 18-97.
- Malvandi, A. (2017). Public health risks associated with low concentration of food-borne toxins. *J. Blood Lymph.*, 7 (4), 1.
- Maghsoudi, A., Vanai, M. and Yazdi, M., (2015). Heavy metals and study of enrichment and geochemical intensity indices in Nekarood river, Quarter. *J. Earth Sci.*, 24, 167-174 [In Persian].
- Sarkar, B. (2002). *Heavy metals in the environment*. Marcel Dekker, New York.
- Shajan, K. P. (2001). Geochemistry of bottom sediments from a river-estuary-shelf mixing zone on the tropical southwest coast of India. *Bull. Geol. Surv. Japan*, 52(8), 371-382.
- Sinderman, C. (2005). *Coastal Pollution*. Taylor & Francis Pub.
- Sutherland, R. A. (2000). Bed sediment associated trace metals in an urban stream, Oahu, Hawaii. *Environ. Geol.*, 39, 611-627.
- Terziev, S. F. (1992). *Hydrometeorology and hydrochemistry of Seas. Hydrometeorological Conditions, Gidrometeoizdat, Leningrad*, 6.1.
- Zhang, W., Feng, H., Chang, J., Qu, J., Xie, H. and Yu, L. (2009). Heavy metal contamination in surface sediments of Yangtze River intertidal zone: an assessment from different indexes. *Environ. Pollut.*, 157(5), 1533-1543.