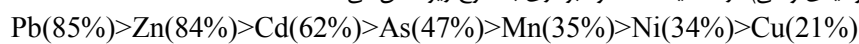


تفکیک شیمیایی عناصر و بررسی شدت آلودگی در رسوبات رودخانه سیاهرود

چکیده

در سالهای اخیر استفاده از رسوبات برای تعیین میزان آلودگی مورد استفاده واقع شده است. در تحقیق حاضر رسوبات سطحی رودخانه سیاهرود بررسی شده‌اند. با استفاده از روش تفکیک شیمیایی نسبت به شناخت غلظت عناصر در پیوندهای سست، سولفیدی و آلی اقدام شد. مجموع غلظت عناصر در این سه پیوند در واقع مبین میزان آلودگی در رسوبات رودخانه سیاهرود است. در ادامه تحقیق با استفاده از روش تفکیک شیمیایی دو مرحله‌ای، بخش طبیعی عناصر نیز استخراج شد. نتایج، تفکیک شیمیایی میانگین درصد عناصر در فاز انسان‌ساخت را (مجموع فازهای سست، سولفیدی و آلی) در ۱۰ ایستگاه نمونه‌برداری به شرح زیر نشان می‌دهد:



در ادامه تحقیق، ارتباط عناصر در پیوندهای مختلف با استفاده از روش آنالیز خوشه‌ای بررسی شد. دندروگرام آنالیز خوشه‌ای عناصر نشان می‌دهد که پیوندهای سست انسان‌ساخت نقش مهمی در دسترسی بیولوژیکی عناصری چون کادمیوم، آرسنیک و روی دارند. در نهایت با استفاده از شاخص‌های شدت آلودگی نسبت به تعیین وضعیت آلودگی در رودخانه سیاهرود اقدام شد. نتایج به دست آمده نشان می‌دهد که شدت آلودگی روی و سرب در رسوبات بستر رودخانه سیاهرود به ترتیب ۳/۵۷۲ و ۳/۱۴۸ است و در رده آلودگی‌های زیاد قرار می‌گیرد و بقیه عناصر دارای شدت آلودگی‌های جزئی، و یا فاقد آلودگی‌اند.

کلید واژه

شدت آلودگی، عناصر سنگین، تفکیک شیمیایی، دسترسی بیولوژیکی، آنالیز خوشه‌ای، رودخانه سیاهرود

سرآغاز

باقی می‌مانند ولی در اثر فعالیتهای بیولوژیکی و تغییر شرایط فیزیکی و شیمیایی، وارد آبهای فوقانی می‌شوند (Helling, et al., 1990). عناصر کمیاب به صورت پیوندهای سست، سولفیدی و آلی در رسوبات رودخانه‌ای حضور دارند و با تغییرات و فعالیتهای سابق‌الذکر امکان آزادسازی عناصر و ورود آنها به آب رودخانه وجود دارد (Yang 2005 & Rose). از طریق آنالیز رسوبات به روش‌های تفکیک شیمیایی می‌توان به منشأ طبیعی و غیرطبیعی عناصر سنگین و سمی پی برد. همچنین ممکن است عناصر سنگین از طریق رسوبات وارد زنجیره غذایی شده و در بدن موجودات زنده تجمع بیولوژیکی کنند. (Stecko and Bendell-Young, 2000) این بخصوص در مورد موجودات

بالاترین تمرکز آلودگی‌های وارد شده به رودخانه‌ها و مناطق دریایی در رسوبات وجود دارد. به‌طور نسبی کلیه آلودگی‌های تجمع یافته در رسوبات محیط‌های آبی، بجز فلزات سنگین و سمی بر اثر واکنش‌هایی به تدریج تجزیه شده و از بین می‌روند و فقط عناصر سنگین و سمی هستند که در رسوبات تجمع یافته و تقریباً در محیط باقی می‌مانند. پس از رسیدن عناصر کمیاب به اکوسیستم آبی و انباشته شدن آنها بر روی هم و تشکیل اجزای اصلی رسوبات، ممکن است فرایندهای ژئوشیمیایی محیط زیستی بر غلظت آنها در رسوبات تأثیر بگذارد. به عبارتی، آلاینده‌ها برای مدت طولانی در رسوبات

۵۳° شرقی و عرض ۳۶° - ۳۲' شمالی و حداکثر طول ۵۴/۴' - ۵۲° شرقی و ۲۳/۲' - ۳۶° شمالی از جنوب و حداکثر طول ۵۱' - ۵۲° شرقی و عرض ۲۹° - ۳۶° شمالی از غرب و حداکثر طول ۵۹/۱' - ۵۲° شرقی و عرض ۴۶/۸' - ۳۶° شمالی از شمال واقع شده است. طول آبراهه اصلی در این رودخانه ۷۵/۶ کیلومتر است که شاخه اصلی رودخانه سیاهرود از شرق روستای پرچینک شروع شده با پیوستن چشمه‌ها، جویبارها، شاخه‌های فرعی دائمی و... مجموعاً رودخانه سیاهرود را تشکیل داده و آبهای سطحی، زیرزمینی و زیرسطحی منطقه را تغذیه می‌کند و در انتها پس از عبور از حوالی و درون شهرها و روستاهای متعدد از ناحیه صیدگاه لاریم به دریای خزر می‌ریزد. مساحت این حوضه آبریز حدود ۴۶۱ کیلومترمربع، محیط آن ۱۱۹ کیلومتر و شکل حوضه معادل مستطیل است. در محدوده، ارتفاعات حداکثر ۴۰۰ و حداقل ۲۵ متر زیر سطح آزاد اقیانوس قرار گرفته است. شیب متوسط حوضه برابر با ۰/۱۳۳ بر کیلومترمربع است. مرفولوژی بستر رودخانه از مسیر رودخانه تبعیت می‌کند. رودخانه در بالادست دارای حداکثر عرض ۴۰ متر و در قسمت دشت بیش از ۱۰۰ متر است. مقطع طولی بستر رودخانه از نقطه شروع با ارتفاع ۲۶۰ متر تا دریای مازندران با ارتفاع ۲۵ متر است. دو منطقه پر شیب (شیب متوسط ۰/۸۶ درصد از روستای پرچینک تا جاده قائم شهر - ساری) و منطقه کم شیب (شیب متوسط ۰/۱۵ درصد - از قائم شهر تا دریای خزر) در این رودخانه وجود دارد. جهت حوضه در دشت از شرق به غرب و در منطقه کوهستانی از جنوب به طرف شمال است (کاظمی، ۱۳۷۵).

با در اختیار داشتن غلظت زمینه‌ای و غلظت زمان حال عناصر سنگین در رسوبات، یا ذرات معلق و با استفاده از فرمول‌های تعیین شدت آلودگی می‌توان به شاخص انباشت ژئوشیمیایی، یا به عبارتی شاخص شدت آلودگی در رسوبات دست یافت.

در مواردی که اهداف خاصی نظیر جمع‌آوری اطلاعات در خصوص روند تغییرات و انباشت فلزات سنگین در محیط آبی در طول دوره‌های زمانی مختلف، تعیین راهبرد در تصفیه و تخلیه پساب‌ها به محیط‌های آبی مد نظر باشد، مطالعات کیفی رسوبات و فلزات سنگین در رسوبات توصیه می‌شود (Forstner, 1990)، در نتیجه انجام آنالیزهای تفکیک شیمیایی را الزامی می‌سازد (Gupta, 1975 & Chester, 1976). مطمئن‌ترین روش دربرآورد آلودگی پی‌بردن به منشاء عناصر و نوع پیوند آنها با فازهای مختلف رسوبی است که جز از طریق تفکیک شیمیایی میسر نخواهد بود. در روش تفکیک شیمیایی گذشته از مقایسه و تأیید روش تجزیه کامل می‌توان منشاء عناصر را نیز از نظر منشاء

کفزی که در تماس مستقیم با رسوبات هستند شدیدتر است. پیوند عناصر سنگین با ذرات معلق و رسوبات در محیط‌های آبی به فرم‌ها و فازهای مختلف ممکن است وجود داشته باشد که بستگی به خاستگاه و منبع ورود فلز سنگین به محیط آبی، خاستگاه و منشاء رسوبات و مواد معلق، شرایط محیط آبی مانند pH، پتانسیل اکسید - احیا و نوع و میزان املاح موجود در آب و... دارد. در تجمع‌های زیاد، بسیاری از عناصر سنگین برای حیوانات و گیاهان سمی هستند و یا بر کیفیت مواد غذایی جهت مصرف انسانی مؤثر هستند (کرباسی و بیاتی، ۱۳۸۶).

در سالهای اخیر، ژئوشیمی محیط زیستی به طور گسترده‌ای در مطالعات وضعیت آلودگی پهنه‌های آبی مورد استفاده واقع شده است (کرباسی و بیاتی، ۱۳۸۶). بهره‌گیری از علم ژئوشیمی رسوبات، مطمئن‌ترین روش در برآورد دقیق میزان آلودگی و منشاء‌یابی آن است و به دلیل عدم تأثیر تغییرات فصلی در غلظت فلزات سنگین در رسوبات، بهره‌گیری از این علم با عنوان ژئوشیمی محیط زیستی، وسیله‌ای مطمئن و جایگاه خاصی در بین علوم زیست‌محیطی دارد (Alloway, 1990 & Karbassi, 1989).

مدیریت منابع آب و توسعه آن در گذشته پیچیدگی خاصی نداشت، زیرا جمعیت جهان کم و مصرف سرانه بسیار پایین بود و به علت فراوانی آب، حتی مسائل مربوط به آلودگی اهمیت چندانی نداشت. تخلیه فاضلاب شهری جوامع و پساب‌های صنعتی، آلودگی آنها را امروزه به حدی بالا برده است که باعث نگرانی جامعه انسانی شده است. مقدار آب شیرین در کره زمین نسبت به آب شور بسیار کم است و متأسفانه این حجم آب شیرین به‌طور غیر یکنواخت در نقاط مختلف کره زمین توزیع شده است. از این‌رو بخوبی می‌توان دریافت که مشکل بشر در دسترسی به منابع آب شیرین، برای مصارف گوناگون تا چه اندازه بزرگ و عظیم است. دریای خزر با وسعتی حدود ۸۳۴۰۰۰ کیلومترمربع بزرگترین دریاچه جهان به شمار می‌رود. با توجه به اهمیت دریای خزر در جنبه‌های مختلف، حفظ و کنترل این حوضه آبی از لحاظ آلودگی‌های متفاوت که این اکوسیستم را تهدید می‌کند کاملاً الزامی به نظر می‌رسد. یکی از رودخانه‌هایی که در استان مازندران جریان دارد و به دریای خزر می‌ریزد رودخانه سیاهرود است. فاضلاب صنایعی نظیر نساجی، کنسروسازی و گونی‌بافی به رودخانه سیاهرود وارد می‌شود. حوضه آبریز سیاهرود در قائم‌شهر یکی از آلوده‌ترین رودخانه‌های حوزه جنوبی دریای مازندران است و از شرق محدود به حداکثر طول ۴/۵ -

در فازهای سست، سولفیدی و آلی محاسبه و مورد بررسی و تحلیل قرار گیرد و شدت آلودگی نیز با استفاده از شاخص‌های متفاوت محاسبه شود. شاخص‌های شدت آلودگی در بخش‌های بعدی مقاله بحث خواهند شد.

روش کار

در این تحقیق و بررسی ده ایستگاه نمونه‌برداری به ترتیب از بالادست رودخانه تا مصب رودخانه انتخاب شده است و ملاک تعیین محله‌ای نمونه‌برداری عبارتند از تغییرات شیب و سرعت جریان آب، مرفولوژی رودخانه، تغییرات جنس بستر، وجود منابع آلوده‌کننده و موانع فیزیکی. رسوبات توسط نمونه‌گیر Grab از نوع Peterson از ۱۰ ایستگاه با مختصات محل نمونه‌برداری به شرح جدول شماره (۱) جمع‌آوری شدند. در هر ایستگاه حدود ۱ کیلوگرم از رسوب جمع‌آوری شد.

غیرزمینی (انسان‌ساخت) و منشاء زمینی بررسی کرد. تفکیک شیمیایی توانایی تخمین پتانسیل آلودگی را در رسوب افزایش می‌دهد و می‌توان از علم آنالیز خوشه‌ای برای منشأیابی عناصر سنگین در رسوبات استفاده کرد. منابع آلاینده رودخانه سیاهرود متنوع بوده ولی عمده‌ترین آن شامل تخلیه فاضلاب‌های شهری به این رودخانه می‌شود. همچنین در گذشته فاضلاب کارخانه کنسروسازی و نساجی نیز به رودخانه تخلیه می‌شدند که در سالهای اخیر فعالیت این دو صنعت متوقف شده است، لیکن آثار آلودگی این دو منبع بدون شک در رسوبات ثبت شده است.

همچنین می‌توان به تخلیه فاضلاب بیمارستان ولی‌عصر و همچنین گونی‌بافی به رودخانه سیاهرود اشاره کرد. در تحقیق حاضر هدف آن‌است که از طریق آنالیز شیمیایی رسوبات بستر رودخانه سیاهرود، غلظت عناصر مورد مطالعه بر حسب درصد از کل غلظت

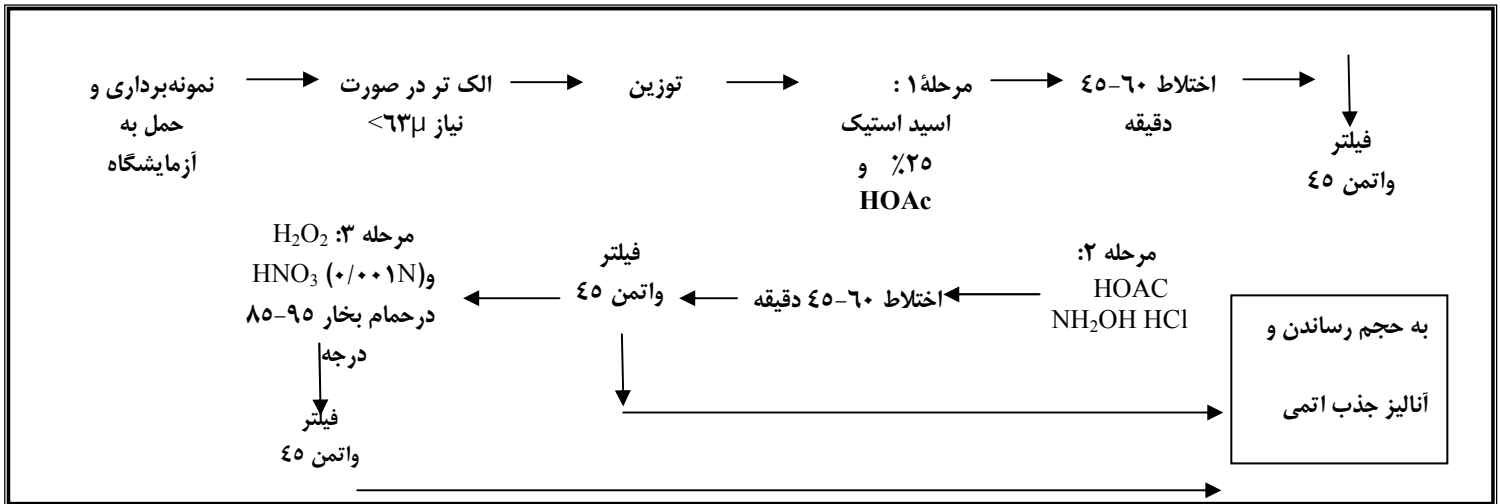
جدول شماره (۱): نام و مشخصات ایستگاههای نمونه‌برداری از آب رودخانه سیاهرود

| شماره ایستگاه | نام ایستگاه | ...موقعیت جغرافیایی | | عمق (cm) | فاصله از سرچشمه (کیلومتر) | مکان |
|---------------|------------------------------|---------------------|---------|----------|---------------------------|---------------------------------|
| | | عرض | طول | | | |
| ۱ | پل پرچینک | ۳۶°-۲۷' | ۵۳°-۰۱' | ۷۰ | ۳/۶۵ | بالادست رودخانه |
| ۲ | پل ریکنده | ۳۶°-۲۷' | ۵۲°-۵۹' | ۶۰ | ۷ | نزدیکی روستای ریکنده |
| ۳ | میان رود | ۳۶°-۲۷' | ۵۲°-۵۴' | ۵۰ | ۱۹ | نزدیکی روستای میان رود |
| ۴ | پل راه آهن قائم شهر | ۳۶°-۲۸' | ۵۲°-۵۴' | ۹۰ | ۲۶ | قائم شهر |
| ۵ | پل کمربندی قائم شهر - جویبار | ۳۶°-۲۹' | ۵۲°-۵۴' | ۵۰ | ۲۷ | بین قائم شهر - جویبار |
| ۶ | رکابدار کلا | ۳۶°-۳۲' | ۵۲°-۵۴' | ۸۰ | ۳۲ | نزدیکی روستای رکابدار کلا |
| ۷ | پل آزان | ۳۶°-۳۲' | ۵۲°-۵۵' | ۷۰ | ۳۶ | پل قدیمی آزان |
| ۸ | بین محله کلا و واسوکلا | ۳۶°-۳۷' | ۵۲°-۵۶' | ۷۰ | ۴۰/۶ | بین روستاهای محله کلا و واسوکلا |
| ۹ | پل لاریم به بهمنمیر | ۳۶°-۴۳' | ۵۲°-۵۶' | ۱۰۰ | ۶۷ | پل لاریم |
| ۱۰ | مصب رودخانه سیاهرود | ۳۶°-۴۶' | ۵۲°-۵۸' | ۲۰۰ | ۷۵/۵ | ۵۰۰ متری محل ورود به دریا |

شایان ذکر است که کلیه اسیدها و سایر مواد شیمیایی مورد استفاده از نوع درجه خلوص بالا بوده و حداقل ناخالصی به نمونه‌ها اضافه شد (کرباسی، ۱۳۷۹ و سعیدی، ۱۳۸۲). سپس از روش تفکیک شیمیایی سه مرحله‌ای، برای تعیین سهم انسان‌ساخت (مجموع سه فاز سست، سولفیدی و آلی) و طبیعی عناصر استفاده شد. این روش توانایی تخمین پتانسیل آلودگی را در رسوب افزایش می‌دهد. نمودار شماره (۱) جریان کار تفکیک شیمیایی عناصر را در نمونه‌های رسوب نشان می‌دهد. در این سه مرحله از مواد شیمیایی نظیر اسید استیک، هیدروکسیل آمین هیدروکلراید و آب اکسیژنه استفاده شد.

ابتدا نمونه‌ها مورد تجزیه کامل قرار گرفتند و برای این منظور کلیه نمونه‌ها در دمای ۶۰ درجه سانتیگراد خشک شدند و پس از عبور از الک ۶۳ میکرون، حدود ۵ گرم از نمونه، در هاون عقیق پودر شدند. روش هضم با استفاده از $\text{HCl} - \text{HNO}_3 - \text{HClO}_4$ - HF صورت گرفته است.

دمای هضم ۱۲۵ درجه سانتیگراد با استفاده از حمام شن تنظیم شد. بار مواد آلی (LOI) با قرار دادن نمونه خشک به مدت ۴ ساعت، تحت دمای ۴۵۰ درجه سانتیگراد و محاسبه اختلاف وزن محاسبه شد.



نمودار شماره (۱): شمای مراحل استخراج شیمیایی سه مرحله‌ای عناصر سنگین از رسوبات و خاک (سعیدی، ۱۳۸۲)

که آلودگی وجود نداشته است؛ Bn_x ، غلظت طبیعی فلز سنگین که از طریق روش تفکیک شیمیایی به دست آمده است.

با توجه به فرمول‌های فوق شش رده برای آلودگی رسوبات در نظر گرفته می‌شود (Karbassi, et al., 2008; Muller, 1979) که از رده فاقد آلودگی تا آلودگی بسیار شدید طبقه‌بندی می‌شود که در جدول شماره (۲)، ارائه شده است.

نتایج و بحث

نتایج حاصل از تفکیک شیمیایی سه مرحله‌ای رسوبات رودخانه سیاهرود، به شرح جدول شماره (۳) است.

از آنجایی که غلظت کل عناصر در رسوبات بستر رودخانه قبلاً مطالعه و مورد بحث قرار گرفته‌اند (کرباسی و همکاران، ۱۳۷۸) در این مقاله فقط نتایج تفکیک شیمیایی ارائه می‌شوند. با توجه به غلظت عناصر سنگین در پیوندهای سست، سولفیدی و آلی در ایستگاههای نمونه‌برداری می‌توان به درصد سهم انسان‌ساخت و طبیعی عناصر دست یافت.

بنابراین نتیجه‌گیری میانگین کلی در ۱۰ ایستگاه نمونه‌برداری، از پل پرچینک تا مصب رودخانه، موارد زیر را نشان می‌دهد. میانگین درصد فراوانی عناصر در فاز انسان‌ساخت (مجموع فازهای سست، سولفیدی و آلی) در ۱۰ ایستگاه نمونه‌برداری:

$Pb(85\%) > Zn(84\%) > Cd(62\%) > As(47\%) > Mn(35\%) > Ni(34\%) > Cu(21\%)$

عناصر سنگین توسط دستگاه جذب اتمی -Perkin-Elmer AAS، اندازه‌گیری شدند. شایان ذکر است که مرحله اول تفکیک شیمیایی، نشان دهنده پیوند سست عناصر با رسوبات، مرحله دوم مبین پیوند سولفیدی و مرحله سوم نشان‌دهنده پیوند آلی فلزی است. در این مطالعه از ضرایب همبستگی که توسط نرم‌افزار Correlation factor به دست آمد برای دستیابی به ضرایب تشابه و رسم دندروگرام توسط نرم‌افزار MVSP استفاده شد که گزینه‌های هم‌وزن را به هم متصل می‌کند تا خوشه‌های بزرگتر ایجاد شود و تشابهات بین نمونه‌ها را سنجش و ارزیابی کند. در نهایت با استفاده از شاخص ژئوشیمیایی مولر (Igeo) و شاخص آلودگی (Ipo11) (Karbassi, et al., 2008) نسبت به برآورد شدت آلودگی عناصر مورد مطالعه اقدام شده است. فرمول‌های مربوط به شاخص ژئوشیمیایی مولر و شدت آلودگی به صورت زیر بیان می‌شوند:

$$I_{geo} = \log_2 [Cn / (1.5 \times Bn_y)]$$

$$I_{po11} = \log_2 [Cn / Bn_x]$$

که در آن:

I_{geo} ، شاخص انباشت ژئوشیمیایی فلز یا شاخص شدت آلودگی در رسوبات؛

I_{po11} ، شاخص آلودگی فلزات در رسوب و خاک؛

Cn ، غلظت فلز سنگین و سمی در رسوبات ریز با قطر کمتر از ۶۳ میکرون؛

Bn_y ، غلظت فلز سنگین در شیل، یا غلظت زمینه‌ای عنصر هنگامی

مهم‌ترین پیوند است، زیرا با تغییرات جزئی در خصوصیات فیزیکی و شیمیایی آبهای فوقانی امکان آزاد شدن چنین عناصر و قرار گرفتن آنها در لایه آبهای فوقانی وجود دارد. متأسفانه بخش عمده‌ای از عناصر در این فاز قرار گرفته است.

Zn(73%) > Pb(66%) > Cc(62%) > Mn(33%) > Ni(30%)
> As(13%) > Cu(9%)

غلظت‌های به دست آمده در این تحقیق می‌تواند به عنوان پایه‌ای برای مطالعات آتی قرار گیرد. شایان ذکر است که تمامی آمار و نتایج به دست آمده در ارتباط با غلظت عناصر مربوط به دانه‌بندی کوچکتر از ۶۳ میکرون است و در مطالعات آتی باید دقت شود که غلظت عناصر حاصل از دانه‌بندی مذکور با استانداردهای مطالعه فعلی مقایسه شود.

فاز سست

از لحاظ محیط‌زیستی پیوند عناصر با فاز سست رسوبات

جدول شماره (۲): راهنمای برآورد شدت آلودگی رسوبات و مواد معلق از شاخص‌های I_{geo} و I_{po11}

| وضعیت آلودگی رسوب، یا ذرات معلق | رده I _{geo} و I _{po11} | عدد به دست آمده برای I _{geo} و I _{po11} |
|---------------------------------|--|---|
| آلودگی بسیار شدید | ۶ | >۵ |
| آلودگی شدید | ۵ | ۴-۵ |
| آلودگی زیاد | ۴ | ۳-۴ |
| آلودگی متوسط | ۳ | ۲-۳ |
| آلودگی جزئی | ۲ | ۱-۲ |
| فاقد آلودگی | ۱ | <۰-۱ |

جدول شماره (۳): میانگین نتایج تفکیک شیمیایی در ده ایستگاه نمونه برداری

| عناصر | فاز سست (MG/KG) | % از غلظت کل | فاز سولفیدی (MG/KG) | % از غلظت کل | فاز آلی (MG/KG) | % از غلظت کل | % انسان ساخت* | % طبیعی | دسترسی بیولوژیکی (MG/KG) |
|---------|-----------------|--------------|---------------------|--------------|-----------------|--------------|---------------|---------|--------------------------|
| نیکل | ۲۹۹/۶ | ۳۰ | ۱۶/۴ | ۲ | ۲۱ | ۲ | ۳۴ | ۶۶ | ۳۰ |
| منگنز | ۱۵۲/۵ | ۳۳ | ۷/۳ | ۲ | ۵/۱ | ۱ | ۲۵ | ۶۵ | ۱۲۱ |
| سرب | ۷۳/۴ | ۶۶ | ۱۱ | ۱۲ | ۳/۸ | ۶ | ۸۵ | ۱۵ | ۶۰/۳ |
| کادمیوم | ۵/۴ | ۶۲ | ۰ | ۰ | ۰ | ۰ | ۶۲ | ۳۸ | ۳/۶ |
| مس | ۵/۴ | ۹ | ۲/۸ | ۵ | ۳/۹ | ۷ | ۲۱ | ۷۹ | ۴/۲ |
| روی | ۴۴۴ | ۷۳ | ۱۵/۵ | ۴ | ۲۸/۲ | ۸ | ۸۴ | ۱۶ | ۳۵۴/۸ |
| آرسنیک | ۳۲/۹ | ۱۳ | ۷/۵ | ۴ | ۷۷/۳ | ۳۱ | ۴۷ | ۵۳ | ۲۶/۵ |

* جمع درصد فازهای سست، سولفیدی و آلی

فاز سولفیدی

حضور سولفورهای آهن و منگنز حتی به مقادیر بسیار کم، می‌تواند زنگ خطری برای تبدیل محیط اکسایش به محیط احیا تلقی شود. تحت شرایط احیا، اکسیژن کافی برای تخریب مواد آلی وجود نخواهد داشت و انباشتگی مواد آلی صورت خواهد پذیرفت.
Pb(12%) > Cu(5%) > Zn&As (4%) > Mn&Ni(2%) > Cd(0%)

فاز آلی

در این مورد، یعنی پیوند عناصر با فاز آلی، نظریات مختلفی راجع به انواع عناصر سنگین و میل ترکیبی آنها با مواد آلی ارائه شده

است (Horowitz & Samani, 1985 و کرباسی، ۱۳۷۴). در تحقیق حاضر

مشاهده می‌شود که پیوند آلی - فلزی در رودخانه سیاه رود از اهمیت چندان چشمگیری برخوردار نیست.

As(31%) > Zn(8%) > Cu(7%) > Pb(6%) > Ni(2%) > Mn(1%)

مجموع سه فاز فوق به عنوان فاز انسان ساخت و اختلاف مجموع

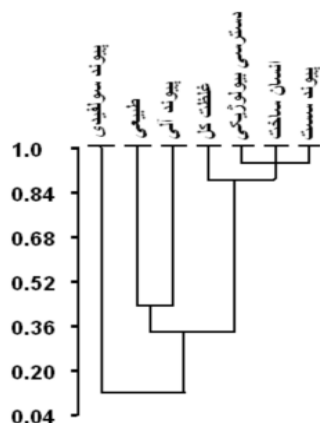
این سه فاز و غلظت کل تحت عنوان فاز زمینی (طبیعی) مطرح بوده و

شامل دو فاز مقاوم و میان بطنی است. دندروگرام آنالیز خوشه‌ای عنصر

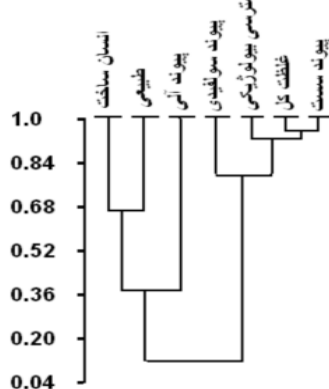
نیکل بسیار مشابه با عنصر منگنز است (نمودار شماره ۲). آنالیز خوشه‌ای

عنصر نیکل مبین آن است که غلظت نیکل در پیوندهای سست و

رسوبات حضور دارد. از آنجایی که در اطراف محیط مورد مطالعه رخنموده‌های زمین‌شناسی حاوی PbS_2 وجود ندارد می‌توان نتیجه گرفت که فعالیت‌های صنعتی عهده‌دار توزیع و گسترش سرب در محیط است. مواد آلی هیچ نقشی در کنترل غلظت سرب در رسوبات رودخانه سیاهرود را ندارند



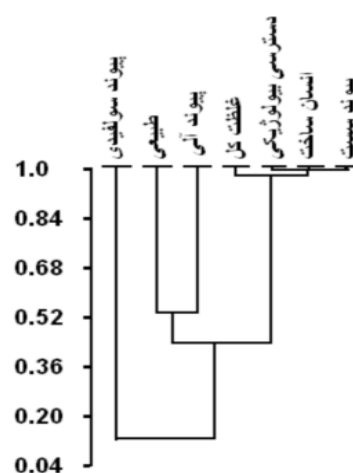
نمودار شماره (۳): دندروگرام آنالیز خوشه‌ای عنصر منگنز در رسوبات رودخانه سیاهرود



نمودار شماره (۴): دندروگرام آنالیز خوشه‌ای عنصر سرب در رسوبات رودخانه سیاهرود

دندروگرام آنالیز خوشه‌ای عنصر کادمیوم نشان می‌دهد که پیوندهای سست، انسان ساخت و کل غلظت در دسترسی بیولوژیکی نقش مهمی را دارا هستند. این ارتباط برای عناصر آرسنیک و روی نیز به نوعی مشاهده می‌شود ولی برای عنصر آرسنیک پیوند سست بیشترین اثر را دارد (نمودار شماره ۵). آنالیز خوشه‌ای همچنان نشان می‌دهد که بخش اعظم کادمیوم به صورت پیوند سست وجود دارد که از لحاظ زیست محیطی بسیار خطرناک است. غلظت طبیعی عنصر کادمیوم هیچ نقش مؤثری در دسترسی بیولوژیکی را دارا نیست. بخش زیادی از غلظت کل کادمیوم توسط پیوند سست تأمین شده است.

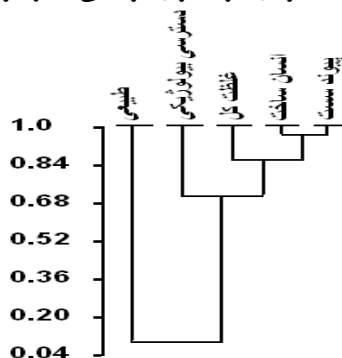
دسترسی بیولوژیکی به یکدیگر بسیار نزدیک هستند. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که بخش سست عنصر نیکل توانایی در دسترس بودن بیولوژیک را دارد. همچنین ارتباط دو شاخه غلظت کل و "غلظت انسان ساخت" نشان می‌دهد که فعالیت‌های انسانی به طور چشمگیری در انتشار عنصر نیکل مؤثر بوده‌اند. ارتباط بسیار ضعیف سولفیدها با سایر شاخه‌ها نشان می‌دهد که غلظت عنصر در پیوند سولفیدی چشمگیر نیست. این موضوع در خصوص پیوند آلی نیز صدق می‌کند.



نمودار شماره (۲): دندروگرام آنالیز خوشه‌ای عنصر نیکل در رسوبات رودخانه سیاهرود

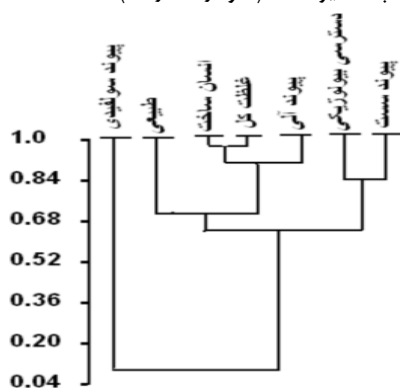
آنالیز خوشه‌ای عنصر منگنز مبین آن است که غلظت منگنز در پیوندهای سست و دسترسی بیولوژیکی به یکدیگر بسیار نزدیک هستند (نمودار شماره ۳). بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که بخش سست عنصر منگنز توانایی در دسترس بودن بیولوژیک را دارد. همچنین ارتباط دو شاخه "غلظت کل" و "غلظت انسان ساخت" نشان می‌دهد که فعالیت‌های انسانی به طور زیادی در انتشار عنصر منگنز مؤثر بوده‌اند. ارتباط بسیار ضعیف سولفیدها با سایر شاخه‌ها نشان می‌دهد که غلظت عنصر در پیوند سولفیدی چشمگیر نیست. این موضوع در خصوص پیوند آلی نیز صدق می‌کند. دندروگرام عنصر سرب نشان می‌دهد که غلظت کل و پیوند سست نقش مهمی در کنترل غلظت‌های این عنصر در بخش دسترسی بیولوژیکی دارند و از طرفی سولفیدها نیز نقش زیادی را در این راستا از خود نشان می‌دهند (نمودار شماره ۴). سولفیدها هیچ نقش مؤثری در کنترل غلظت عناصر مورد مطالعه از خود نشان نداده‌اند و سرب تنها عنصری است که نقش سولفیدها در آن بارز و واضح است. به عبارت دیگر می‌توان نتیجه گرفت که بخشی از سرب به صورت PbS_2 در

خطرناک است. غلظت طبیعی عنصر روی هیچ نقش مؤثری در دسترسی بیولوژیکی دارا نیست (نمودار شماره ۷). البته ارتباط نزدیک شاخه آلی با غلظت طبیعی عنصر نیز حاکی از آن است که منطقه به خودی خود حاوی مواد آلی نظیر هوموس و



نمودار شماره (۷): دندروگرام آنالیز خوشه‌ای عنصر روی در رسوبات رودخانه سیاهرود

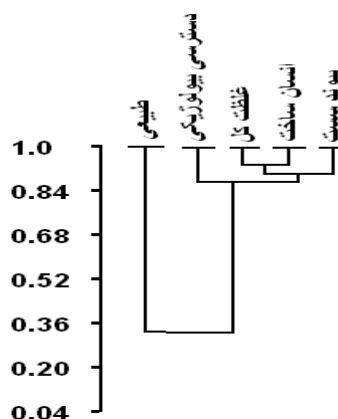
آنالیز خوشه‌ای عنصر آرسنیک مبین آن است که غلظت آرسنیک در پیوندهای سست و دسترسی بیولوژیکی به یکدیگر بسیار نزدیک هستند. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که بخش سست عنصر آرسنیک توانایی در دسترس بودن بیولوژیک را دارد. ارتباط نزدیک مواد آلی با بخش انسان‌ساخت نشان می‌دهد که فعالیت‌های انسانی در توزیع و گسترش آلاینده‌های آلی چشمگیر است (نمودار شماره ۸).



نمودار شماره (۸): دندروگرام آنالیز خوشه‌ای عنصر آرسنیک در رسوبات رودخانه سیاهرود

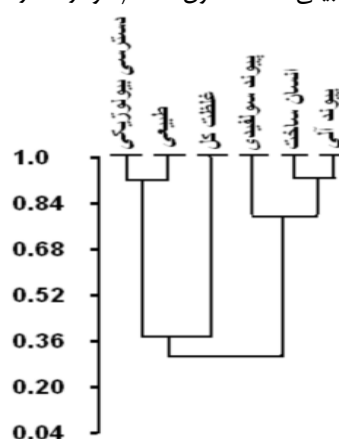
لیگاند، بوده که توانایی جذب عنصر آرسنیک را دارا هستند. همچنین ارتباط دو شاخه "غلظت کل" و "غلظت انسان‌ساخت" نشان می‌دهد که فعالیت‌های انسانی به طور عمده‌ای در انتشار عنصر آرسنیک مؤثر بوده‌اند. ارتباط بسیار ضعیف سولفیدها با سایر شاخه‌ها نشان می‌دهد که غلظت عنصر در پیوند سولفیدی چشمگیر نیست.

آنالیز خوشه‌ای عنصر مس دندروگرام عجیبی را نسبت به سایر عناصر در اختیار می‌گذارد زیرا هیچ ارتباط معنی‌داری بین پیوندهای سست، آلی، انسان‌ساخت، سولفیدی، دسترسی بیولوژیکی، غلظت کل و غلظت طبیعی برقرار نشده است.



نمودار شماره (۵): دندروگرام آنالیز خوشه‌ای عنصر کادمیوم در رسوبات رودخانه سیاهرود

صرفاً ارتباط به نسبت معنی‌داری بین بخش انسان‌ساخت عنصر با مواد آلی برقرار است که حاکی از اهمیت منابع آلاینده آلی در توزیع و گسترش عنصر مس در رسوبات رودخانه سیاهرود است. همچنین دندروگرام نشان می‌دهد که قسمت اعظم غلظت عنصر مس توسط مواد طبیعی تحت کنترل است (نمودار شماره ۶).



نمودار شماره (۶): دندروگرام آنالیز خوشه‌ای عنصر مس در رسوبات رودخانه سیاهرود

دندروگرام آنالیز خوشه‌ای عنصر روی نشان می‌دهد که پیوندهای سست، انسان‌ساخت و کل غلظت در دسترسی بیولوژیکی نقش مهمی را دارا هستند.

آنالیز خوشه‌ای همچنان نشان می‌دهد که بخش اعظم روی به صورت پیوند سست وجود دارد که از لحاظ زیست محیطی بسیار

جمع بندی

نیستند ولی اثر زیست محیطی خود را از قدیم برجا گذارده اند. این موضوع از طریق شاخص I_{poll} بهتر قابل تعقیب است. به عبارت دیگر می توان اظهار داشت که توانایی شاخص I_{poll} به مراتب بیشتر از شاخص I_{geo} است. علت این مسئله برای مثال در شدت آلودگی نیکل مشخص است، زیرا شاخص I_{geo} برای این عنصر شدت آلودگی زیاد را نشان می دهد، در حالی که شاخص I_{poll} شدت آلودگی کم را در بر دارد. در بخش های قبلی ثابت شد که غلظت های بالای نیکل متأثر از زمین شناسی منطقه است و در فاز انسان ساخت قرار نمی گیرد.

بر اساس فرمول های تعیین شدت آلودگی و با توجه به مجموعه مطالب عنوان شده شدت آلودگی عناصر در رودخانه سیاهرود محاسبه جداول شماره (۴ و ۵) و در جداول شماره (۶ و ۷) با طبقه بندی I_{geo} و I_{poll} مقایسه شده است. علت افزایش شدت آلودگی در ایستگاه پل راه آهن قائم شهر به سمت مصب، ورود فاضلاب کارخانجات نساجی، کنسروسازی و گونی بافی و فاضلاب شهری است. شایان ذکر است که برخی از این صنایع در حال حاضر فعال

جدول شماره (۴): تعیین شدت آلودگی در رسوبات رودخانه سیاهرود با استفاده از شاخص I_{geo}

| As I_{geo} | Zn I_{geo} | Cu I_{geo} | Cd I_{geo} | Pb I_{geo} | Mn I_{geo} | Ni I_{geo} | عنصر مورد مطالعه ایستگاه نمونه برداری |
|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|--|
| -۰/۹۳ | ۱/۲۱۱ | ۱/۴۸۸ | -۱/۰۷ | -۰/۴۳۹ | -۰/۰۵۴ | ۳/۴۸۲ | پل پرچینک |
| ۰/۸۶ | ۱/۱۳۲ | ۱/۵۱۴ | -۰/۵۸ | -۰/۴۷۹ | -۰/۰۸۶ | ۳/۶۱۵ | پل ریکنده |
| -۰/۳۳ | ۱/۱۸۹ | ۱/۳۸۱ | -۰/۳۰۹ | -۰/۵۹۱ | -۰/۳۰۳ | ۳/۸۱۶ | میان رود |
| -۰/۴۱ | ۳/۱۸۸ | ۱/۵۸۸ | -۰/۰۶۷ | ۲/۴۹۷ | -۰/۳۳۶ | ۴/۰۶۸ | پل راه آهن قائم شهر |
| -۰/۱۱۱ | ۳/۹۹۸ | ۱/۶۳۵ | -۰/۰۷ | ۲/۷۱۹ | -۰/۳۰۳ | ۴/۰۶۱ | پل کمربندی قائم شهر - جویبار |
| -۰/۵۴۱ | ۳/۶۵۷ | ۱/۷۲۵ | -۰/۰۷ | ۲/۵۹ | -۰/۴۴۶ | ۳/۹۵۸ | رکابدارکلا |
| -۰/۵۸۷ | ۳/۱۶ | ۱/۸۳ | -۰/۲۲ | ۲/۰۵ | -۰/۵۵۷ | ۳/۲۵۵ | پل آزان |
| -۰/۶۳۱ | ۴/۲۶۸ | ۱/۵۳۹ | -۰/۲۲ | ۲/۳۱۲ | -۰/۵۵۷ | ۴/۳۳ | بین محله کلا و واسوکلا |
| -۰/۵۸۷ | ۴/۱۱۲ | ۱/۱۴ | -۰/۳۹ | ۱/۷۱۱ | ۰/۵ | ۴/۷۴۸ | پل لاریم به طرف بهمنمیر |
| -۰/۲۸ | ۱/۷۲۱ | ۱/۲۶۶ | ۰/۲۲ | ۱/۳۳۵ | -۰/۵۵۴ | ۴/۲۴۹ | مصوب رودخانه |
| -۰/۰۷۵ | ۳/۲۲۲ | ۱/۵۲۴ | -۰/۲۹ | ۱/۹۰۳ | -۰/۳۸۵ | ۴/۰۱۸ | میانگین ده ایستگاه |

جدول شماره (۵): تعیین شدت آلودگی در رسوبات رودخانه سیاهرود با استفاده از شاخص I_{poll}

| As I_{poll} | Zn I_{poll} | Cu I_{poll} | Cd I_{poll} | Pb I_{poll} | Mn I_{poll} | Ni I_{poll} | عنصر مورد مطالعه ایستگاه نمونه برداری |
|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|--|
| -۰/۴۳۲ | ۱/۷۲۱ | -۰/۲۸۴ | ۱/۳۲۱ | ۱/۸۴۷ | -۰/۳۱ | -۰/۱۱ | پل پرچینک |
| -۰/۳۷۸ | ۱/۸۳۵ | -۰/۳۴۱ | ۱/۲۲۲ | ۱/۷۴۹ | -۰/۳۶۶ | -۰/۱۳۵ | پل ریکنده |
| -۰/۷۶۵ | ۱/۵۳ | -۰/۳۰۸ | ۱/۴۱۴ | ۱/۸۶۱ | -۰/۵۹۸ | -۰/۳۹۶ | میان رود |
| -۰/۷۵۲ | ۳/۵۲۸ | -۰/۴۱۵ | ۱/۸۷۳ | ۳/۶۴۲ | -۰/۵۶۲ | -۰/۶۳۱ | پل راه آهن قائم شهر |
| -۰/۱۷۲ | ۴/۲۷۶ | -۰/۳۶۹ | ۱/۳۲۱ | ۳/۸۶۴ | -۰/۷۶۵ | -۰/۷۶۳ | پل کمربندی قائم شهر - جویبار |
| ۱/۳۱ | ۳/۸۴۶ | -۰/۴۵۹ | ۱/۳۲۱ | ۳/۹۹۸ | -۰/۷۴۲ | -۰/۶۶۸ | رکابدارکلا |
| ۱/۲۹۹ | ۳/۵ | -۰/۲۴۳ | ۱/۵۸۴ | ۳/۰۷۹ | -۰/۸۰۳ | -۰/۶۷۴ | پل آزان |
| ۱/۴۵۹ | ۴/۳۱۹ | -۰/۲۴۳ | ۱/۵۸۴ | ۳/۵۸۳ | -۰/۸۰۸ | -۰/۹۴۸ | بین محله کلا و واسوکلا |
| ۱/۴۱۴ | ۴/۵۸۷ | -۰/۴۱۵ | ۱/۴۱۴ | ۲/۸۵۶ | -۰/۷۳۶ | ۱/۲۱ | پل لاریم به طرف بهمنمیر |
| -۰/۷۷۸ | ۲/۰۹۴ | -۰/۳۷۵ | ۱/۱۶۹ | ۲/۷۴۳ | -۰/۷۰۵ | -۰/۹۵۸ | مصوب رودخانه |
| ۱/۰۷۲ | ۳/۵۷۲ | -۰/۳۴۱ | ۱/۴۲۵ | ۳/۱۴۸ | -۰/۶۴۹ | -۰/۶۹ | میانگین ده ایستگاه |

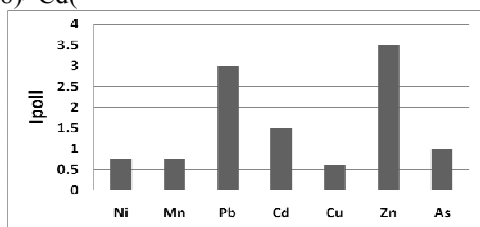
جدول شماره (۶): میانگین شدت آلودگی عناصر سنگین در ده ایستگاه نمونه برداری از رودخانه سیاهرود با طبقه بندی Igeo

| عناصر | Igeo مطالعه حاضر | محدوده Igeo | درجه آلودگی (Igeo) | شدت آلودگی Igeo | درجه آلودگی عنصر در این مطالعه | شدت آلودگی منطقه |
|-------|------------------|-------------|--------------------|-------------------|--------------------------------|------------------|
| Ni | ۴/۰۱۸ | <۰-۱ | ۱ | فاقد آلودگی | ۵ | آلودگی شدید |
| Mn | ۰/۳۸۵ | ۱-۲ | ۲ | آلودگی جزئی | ۱ | فاقد آلودگی |
| Pb | ۱/۹۰۳ | ۲-۳ | ۳ | آلودگی متوسط | ۲ | آلودگی جزئی |
| Cd | -۰/۲۹ | ۳-۴ | ۴ | آلودگی زیاد | ۱ | فاقد آلودگی |
| Cu | ۱/۵۲۴ | ۴-۵ | ۵ | آلودگی شدید | ۲ | آلودگی جزئی |
| Zn | ۳/۲۲۲ | ۵-۶ | ۶ | آلودگی بسیار شدید | ۴ | آلودگی زیاد |
| As | ۰/۰۷۵ | — | — | — | ۱ | فاقد آلودگی |

جدول شماره (۷): میانگین شدت آلودگی عناصر سنگین در ده ایستگاه نمونه برداری از رودخانه سیاهرود با طبقه بندی Ipoll

| عناصر | Ipoll مطالعه حاضر | محدوده Ipoll | درجه آلودگی (Ipoll) | شدت آلودگی Ipoll | درجه آلودگی عنصر در این مطالعه | شدت آلودگی منطقه |
|-------|-------------------|--------------|---------------------|-------------------|--------------------------------|------------------|
| Ni | ۰/۶۹ | <۰-۱ | ۱ | فاقد آلودگی | ۱ | فاقد آلودگی |
| Mn | ۰/۶۴۹ | ۱-۲ | ۲ | آلودگی جزئی | ۱ | فاقد آلودگی |
| Pb | ۳/۱۴۸ | ۲-۳ | ۳ | آلودگی متوسط | ۴ | آلودگی زیاد |
| Cd | ۱/۴۲۵ | ۳-۴ | ۴ | آلودگی زیاد | ۲ | آلودگی جزئی |
| Cu | -۰/۳۴۱ | ۴-۵ | ۵ | آلودگی شدید | ۱ | فاقد آلودگی |
| Zn | ۳/۵۷۲ | ۵-۶ | ۶ | آلودگی بسیار شدید | ۴ | آلودگی زیاد |
| As | ۱/۰۷۲ | — | — | — | ۲ | آلودگی جزئی |

1.425) >As(1.072) >Ni(0.69) >Mn(0.649) >Cu(0.341) >Pb(3.148) >Cd

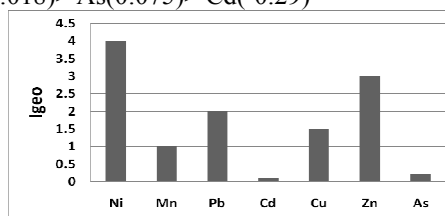


نمودار شماره (۱۰): شدت آلودگی (Ipoll) میانگین غلظت عناصر سنگین در ده ایستگاه نمونه برداری رودخانه سیاهرود

نتایج به دست آمده مشخص می کند که شدت آلودگی نیکل و روی در رسوبات بستر رودخانه سیاهرود، به ترتیب ۴/۰۲ و ۳/۲ است و در رده آلودگی های شدید و زیاد قرار می گیرد و بقیه عناصر دارای شدت آلودگی های جزئی و یا فاقد آلودگی هستند. نتایج به دست آمده مشخص می کند که، شدت آلودگی روی و سرب در رسوبات بستر رودخانه سیاهرود، به ترتیب ۳/۵۷۲ و ۳/۱۴۸ است و در رده آلودگی های زیاد قرار می گیرد و بقیه عناصر دارای شدت آلودگی های جزئی، یا فاقد آلودگی هستند. البته روند تغییرات کادمیوم و آرسنیک در سالهای آتی می باید مورد پایش قرار گیرد، زیرا شدت آلودگی این دو عنصر از درجه بندی "فاقد آلودگی" خارج و وارد محدوده "آلودگی جزئی" شده است.

بر این اساس شدت آلودگی عناصر سنگین رسوبات رودخانه سیاهرود در محدوده <۰ تا ۱ در رده فاقد آلودگی و با درجه آلودگی ۱، در محدوده ۱ تا ۲، در رده آلودگی جزئی و با درجه آلودگی ۲، در محدوده ۲ تا ۳ در رده آلودگی زیاد و با درجه آلودگی ۳ و ۴ در محدوده ۴ تا ۵ در رده آلودگی شدید و با درجه آلودگی ۵ قرار می گیرند. شدت آلودگی عناصر به شرح زیر است (نمودار شماره ۹):

Zn (3.222) > Cu(1.524) > Pb(1.903) > Mn(0.385) > Ni(4.018) > As(0.075) > Cd(-0.29)



نمودار شماره (۹): شدت آلودگی (Igeo) میانگین غلظت عناصر سنگین در ده ایستگاه نمونه برداری رودخانه سیاهرود

بر این اساس شدت آلودگی عناصر سنگین رسوبات رودخانه سیاهرود در محدوده <۰ تا ۱ در رده فاقد آلودگی و با درجه آلودگی ۱، در محدوده ۱ تا ۲، در رده آلودگی جزئی و با درجه آلودگی ۲ و در محدوده ۲ تا ۳ در رده آلودگی زیاد و با درجه آلودگی ۳ قرار می گیرند. شدت آلودگی عناصر به شرح زیر است (نمودار شماره ۱۰)

تشکر و قدردانی

مورخ ۱۳۸۷/۱۲/۲۶ با کد ۱-۸۶۰۹۷ ENV به انجام رسیده است. نویسندگان مقاله بدین وسیله از همکاری‌های ارزشمند جناب آقای روزبه جواهری کوپایی کمال تشکر را دارد.

این پروژه تحقیقاتی با حمایت مالی دفتر پژوهش‌های کاربردی شرکت سهامی مدیریت منابع آب تحت قرارداد شماره ۷۹۵۱۳/۱۵۲

منابع مورد استفاده

- سامانی، ن. و کرباسی، ع.ر. ۱۳۷۴. محیط زیست و شاخص آلودگی رسوبات. ماهنامه آبیان، شماره ۳ و ۴. صفحات ۵۹ - ۶۱.
- سعیدی، م. ۱۳۸۲. بررسی رفتار فلزات سنگین در حوزه آبریز تجن. پایان‌نامه دکتری، دانشکده محیط زیست دانشگاه تهران.
- کرباسی، ع. ۱۳۷۹. غلظت استاندارد و منشاء Zn, Cu, Co, Cd, V, Fe, Pb, Mn, Ni در رسوبات خلیج فارس، مجله علوم و تکنولوژی محیط زیست، شماره ۵ و ۶ ص ۵۳ - ۶۶.
- کرباسی، ع.، صابری، م. و کاظمی، ز. ۱۳۷۸. مدیریت محیط زیست رودخانه سیاهرود و بررسی اقتصادی تصفیه پسابهای ورودی به رودخانه. محیط شناسی، شماره ۲۶، دوره ۲۶، صفحات ۶۱-۷۶.
- کرباسی، ع.ر. و بیاتی، آ. ۱۳۸۶. ژئوشیمی زیست محیطی. انتشارات کاوش قلم، ۲۵۷ صفحه.
- کاظمی، ز. ۱۳۷۵. بررسی آلودگی‌های رودخانه سیاهرود. پایان‌نامه کارشناسی ارشد، دانشکده محیط زیست، دانشگاه تهران، ۱۸۰ صفحه.
- Alloway, B.J. 1990. The origin of heavy metals in soils. Springer verlag, N.Y.
- Chester, R., M., Hughes. 1976. A Chemical Technique for the Separation of Ferromanganese Minerals, Carbonate Minerals and Adsorbed Trace Elements from Pelagic Sediments. Chemical Geology, v.2, pp.242-262.
- Forstner, U. 1990. Inorganic sediment chemistry and elemental speciation. In Sediments: Chemistry and Toxicity of In-Place Pollutants (Baudo, R., Giesy, J., and Muntau, H., Eds), pp. 61-97. CRC Press Inc, Boca Raton, FL
- Gupta, S.K., Chen, K.Y. 1975. Partitioning of Trace Metals in Selective Chemical Fractions of Nearshore Sediments. Environmental Letters, v.10, pp.129-158.
- Helling, D., et al. 1990. Sediments and Environmental Geochemistry. Springer Verlag, New York
- Horowitz, A. 1985. A Primer on sediment-trace metal chemistry. U.S. Geological Survey water supply, paper No.2277.
- Karbassi, A.R. 1989. Geochemistry & Magnetic susceptibility of Riverine, Estuarine & Marine sediments. ph.D. thesis, Mangalore University, 196p.
- Karbassi, A.R., et al. 2008. Metal pollution assessment of sediment and water in the Shur River. Environ. Monit. Assess., v.147, 107-116.
- Muller, V. 1979. Geochemical index for pollution assessment in aquatic environment. Springer verlag, N.Y.
- Stecko, J.R.P. and L.I., Bendell-Young. 2000. Uptake of ¹⁰⁹Cd from sediments by the bivalves *Macoma balthica* and *Protothaca staminea*. Aquatic Toxicology, 47(3), 147-159.
- Yang, H. and N., Rose. 2005. Trace Element Pollution Records in Some U.K Lake Sediments, Their History, Influence Factors and Regional Differences. J. Environment international, v.31, pp.63-75