پژوهش‌های چینه‌نگاری و رسوب‌شناسی
سال سی‌ام، شماره پیاپی۵۶، شماره سوم، پاییز ۱۳۹۳
تاریخ وصول: ۱۳۹۱/۱/۲۰ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۳/۷/۱۶
صص ۸۱-۹۴

# آلودگی زیست محیطی آب و رسوبات رودخانه گرگانرود در محدوده شهر گنبد[۱]

**گیتی فرقانی**، *استادیار، دانشکده علوم‌زمین دانشگاه شاهرود**
**هادی جعفری**، *استادیار، دانشکده علوم‌زمین دانشگاه شاهرود*
**افشین قشلاقی**، *استادیار، دانشکده علوم‌زمین دانشگاه شاهرود*
**عباس تیموری**، *کارشناس ارشد، دانشکده علوم‌زمین دانشگاه شاهرود*

**چکیده**

رودخانه گرگانرود یکی از مهم‌ترین رودخانه‌های استان گلستان است که نقش مهمی در تأمین آب این استان دارد. هدف از این مطالعه ارزیابی آلودگی رودخانه گرگانرود در محدودۀ شهر گنبد می‌باشد. به این منظور ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی ۱۰ نمونه آب و رسوب و نیز غلظت عناصر بالقوه سمی در این نمونه‌ها با استفاده از روش‌های استاندارد اندازه‌گیری شد. با توجه به مقادیر جامدات حل‌شده کل (۸۴۴ تا ۳۵۳۲ میلی‌گرم بر لیتر) و هدایت الکتریکی (۱۵۳۵ تا ۵۹۷۰ میکروزیمنس بر سانتی‌متر)، آب رودخانه گرگانرود برای مصارف آبیاری نامناسب است. داده‌های هیدروشیمیایی نشان می‌دهد که تیپ نمونه‌های آب در نمونه‌های محدوده شهر کلروره سدیک و در نمونه‌های خارج از محدوده شهر سولفاته سدیک می‌باشد. این امر احتمالاً نشانگر تأثیر ورود فاضلاب‌های شهری بر تغییر تیپ آب است. غلظت عناصر بالقوه سمی به‌ویژه آرسنیک، کادمیم، کروم و سرب در تمامی نمونه‌های آب بالاتر از مقادیر استاندارد در رودخانه‌های جهان است. شاخص‌های ژئوشیمیایی (ضریب غنی‌شدگی، ضریب آلودگی و ضریب بار آلودگی) و روابط همبستگی بین عناصر بالقوه سمّی و عناصر اصلی در نمونه‌های رسوب نشان‌دهنده تأثیر فعالیت‌های انسان بر افزایش غلظت عناصر به‌ویژه در ایستگاه‌های محدودۀ شهر می‌باشد. همچنین، نتایج به دست آمده نشانگر تأثیر ویژگی‌های فیزیکی وشیمیایی رسوبات، به‌ویژه میزان مواد آلی، ظرفیت تبادل کاتیونی، pH و میزان کربنات بر جذب عناصر بالقوه سمّی می‌باشد.

**واژه‌های کلیدی**: گرگانرود، آلودگی آب، رسوب، عناصر بالقوه سمّی

---

[۱] آنالیز یون‌های اصلی نمونه‌های آب این پژوهش توسط آزمایشگاه شرکت آب منطقه‌ای استان گلستان انجام شده است.

* نویسنده مسؤول: ۰۹۱۲۵۷۳۱۲۵۰
Email: forghani@shahroodut.ac.ir

## مقدمه

رودخانه‌ها سامانه‌های بسیار تغییرپذیری هستند و بـه سـادگی تحت تأثیر آلودگی قرار می‌گیرند. روانـاب‌هـای کشـاورزی و فاضلاب‌های شهری از مهم‌تـرین عوامـل تغییـر ویژگـی‌هـای هیدروشیمیایی و آلودگی رودخانه‌ها به عناصـر بـالقوه سـمّی[1] می‌باشند. عناصر بالقوه سمّی به علت سمی بـودن، پایـداری و قابلیـت انباشــت در بخــش‌هــای بــالایی زنجیــره غــذایی از آلاینده‌های مهم محیط زیست بـه شـمار مـی‌آینـد و ارزیـابی آلـودگی رودخانــه‌هــا بــه ایــن آلاینــده‌هــا از مطالعـات رایـج زیست‌محیطی اسـت (Lasheen and Ammar 2006; JingLan et al. 2010). رسوبات به علت دارا بودن ماهیت جذب کننـدگی، به عنوان گردآورنده[2] عناصر بـالقوه سـمی عمـل مـی‌کننـد و بنابراین نقش مثبتی در کنترل آلـودگی سـامانه‌هـای آبـی ایفـا می‌نمایند، اما همزمان به عنوان منبـع[3] آلـودگی آب نیـز عمـل نموده و با تغییر شرایط محیطی مثل pH، پتانسـیل اکسـایش– کـاهش و قـدرت یـونی، عناصـر را مجـدداً وارد سـتون آب می‌کنند (Ghrefat and Yusuf 2006)، بنابراین نگهداشت عناصـر سمی توسط رسـوبات بـه عوامـل متعـدد ماننـد ویژگـی‌هـای فیزیکی و شیمیایی محیط و خصوصیات زمین‌شیمیایی عنصـر مورد نظر بستگی دارد (Forghani et al. 2009).

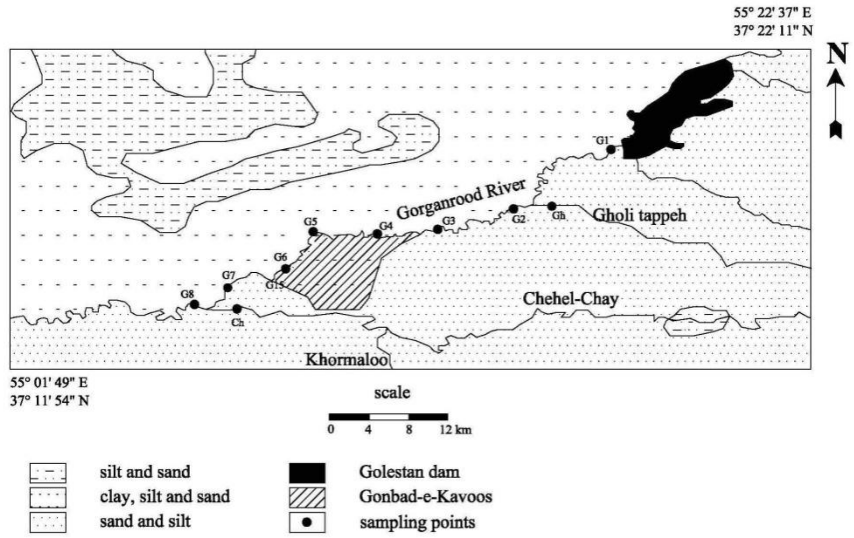
در این پژوهش، ویژگی‌های هیدروشـیمیایی و همچنـین آلودگی رسوبات سطحی و آب بخشی از رودخانـه گرگـانرود به طول ۴۲ کیلومتر (از پایین سد گلستان تا پایین‌دسـت شـهر گنبدکاووس) به عناصر آرسنیک، کادمیم، کروم، مـس، نیکـل، سـرب و روی مـورد بررسـی قـرار گرفتـه اسـت. رودخانـه گرگانرود یکی ازمهم‌ترین رودخانـه‌هـای شـمال شـرق ایـران است که در اطراف آن فعالیت کشاورزی به صـورت گسـترده در حال انجام می‌باشد. همچنین، بخشی از مسیر این رودخانـه از داخل شهر گنبـدکاووس عبـور نمـوده و در ایـن محـدوده، فاضلاب‌های شهری به شاخه اصـلی گرگـانرود و نیـز شـاخه فرعی چهل‌چای تخلیه می‌شوند. از آنجا که ورود پسـاب‌هـای کشاورزی و فاضلاب‌های شهری از عوامل اصلی تغییر کیفیت آب و رسوب رودخانه‌ها می‌باشد (Giridharan et al. 2010)، لذا ارزیابی کیفیت آب و رسوبات رودخانه گرگانرود در محـدوده شهر گنبدکاووس ضروری به نظر می‌رسد.

## محدوده مورد مطالعه

رودخانه گرگانرود از ارتفاعـات آلاداغ در شـمال پـارک ملـی گلستان سرچشمه گرفته و پس از عبور از مناطق کوهستانی به دشت گرگان وارد می‌شود. این رودخانه بـا طـول حـدود ۳۵۰ کیلومتر، پس از دریافت شاخه‌های متعدد که مهم‌ترین آنهـا در محدوده مورد مطالعه شاخه فرعی چهـل‌چـای مـی‌باشـد، در ناحیه خواجه نفس در نزدیکی بنـدر تـرکمن بـه دریـای خـزر می‌ریزد. میانگین آبدهی رودخانه گرگانرود در فصل‌های پاییز و بهار به ترتیـب ۴/۶ و ۱۲/۳ مترمکعـب در ثانیـه و میـانگین آورد سالانه آن ۹۲۰ میلیون متر مکعب است. حوضه آبریز این رودخانه در محدوده $^\circ$۵۴ تا "۳۰ '۰۷ $^\circ$۵۶ طـول شـرقی و "۰ '۰ $^\circ$۳۶ تا "۰۰ '۴۷ $^\circ$۳۷ عـرض شـمالی واقـع شـده اسـت و مساحت تقریبی آن ۱۰۲۵ کیلـومتر مربـع مـی‌باشـد (خـاکپور و همکاران ۱۳۸۸). این حوضه عمدتاً از رسوبات آبرفتی ماسه‌ای و سیلتی غیر متراکم و سخت نشده کواترنری تشکیل شده است که از دامنۀ ارتفاعات تا نواحی پست دشت‌ها گسترش یافته‌اند و با دور شدن از ارتفاعات، دانه‌ریزتر می‌شوند (شکل ۱).

---

[1] Potentially Toxic Elements, PTEs
[2] Sink
[3] Source




**شکل ۱- نقشه زمین‌شناسی محدوده مورد مطالعه و موقعیت ایستگاه‌های نمونه‌برداری** (برگرفته از نقشه زمین‌شناسی ۱:۲۵۰۰۰۰ گنبدکاووس)

## مواد و روش‌ها

### نمونه‌برداری و آماده‌سازی نمونه‌ها

با در نظر گرفتن موقعیت زمین‌های کشاورزی و ورودی‌های اصلی تخلیه فاضلاب شهری، ۱۰ نمونه آب و رسوب در مهرماه ۱۳۹۱ با استفاده از روش‌های استاندارد برداشت شد (شکل ۱). پارامترهای pH و هدایت الکتریکی (EC) آب در محل نمونه‌برداری اندازه‌گیری شد. نمونه‌های آب در بطری‌های پلی‌اتیلنی ۱ لیتری جمع‌آوری گردیدند. در هر ایستگاه حدود ۱ کیلوگرم نمونه از ۵ سانتی‌متری سطح رسوبات برداشت شد. نمونه‌های رسوب پس از انتقال به آزمایشگاه، در دمای اتاق خشک شده و سپس بخش سیلت و رس هر نمونه توسط الک ۶۳ میکرون جدا گردید. علت انتخاب کسر کوچک‌تر از ۶۳µm، حذف اثر ذرات درشت دانه و به دست آوردن توزیع همگن‌تر اندازه دانه‌ها است (Duquesne et al. 2006). به منظور جدا کردن مواد معلق، نمونه‌های آب با استفاده از پمپ خلأ و صافی ۰/۴۵ میکرون فیلتر شدند. هر نمونه فیلتر شده به دو بخش تقسیم شد: به یک بخش چند قطره اسید نیتریک اضافه شد و از آن برای اندازه‌گیری غلظت عناصر سمی استفاده گردید و بخش دیگر (اسیدی نشده) برای اندازه‌گیری TDS و غلظت یون‌های اصلی در نظر گرفته شد.

### اندازه‌گیری غلظت عناصر در نمونه‌های آب و رسوب

غلظت یون‌های اصلی، نیترات و فسفات در نمونه‌های آب در آزمایشگاه شرکت آب منطقه‌ای گلستان تعیین شد. کلسیم و منیزیم به روش تیتراسیون با EDTA، کلر از طریق تیتراسیون با $AgNO_3$، بی‌کربنات به روش تیتراسیون با HCl، سدیم و پتاسیم توسط نورسنج شعله‌ای، سولفات، نیترات و فسفات توسط اسپکتروفتومتر و TDS با روش باقی‌مانده تبخیر اندازه‌گیری شد. برای تعیین غلظت کل[1] عناصر اصلی و جزئی در نمونه‌های رسوب، ابتدا نمونه‌ها با استفاده از اسیدهای قوی و خالص ($HF+HClO_4+HCl+HNO_3$)، در سیستم باز هضم شدند. غلظت عناصر در محلول‌های حاصل از هضم رسوبات و در نمونه‌های آب توسط دستگاه ICP-OES اندازه‌گیری گردید. دقت و صحت اندازه‌گیری‌ها با استفاده از محلول‌های استاندارد SPEX CertiPrep کنترل شد. همچنین، برای هر

[1] Total Concentration

عنصر در هر نمونه، میانگین سه اندازه‌گیری به عنوان داده نهایی در نظر گرفته شد.

### اندازه‌گیری پارامترهای فیزیکوشیمیایی رسوبات

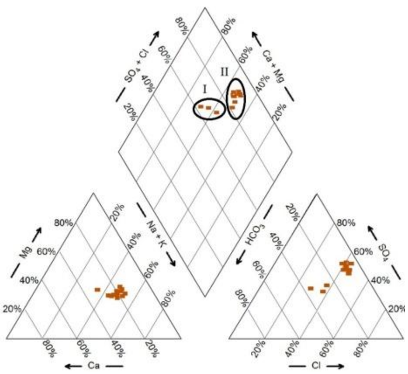
برای مطالعه دانه‌بندی و تعیین درصد سیلت و رس نمونه‌های رسوب از روش غربال کردن و هیدرومتری استفاده شد. pH نمونه‌ها با استفاده از روش استاندارد سازمان حفاظت محیط زیست آمریکا (USEPA Test Method 1998, Method 9045D) اندازه‌گیری گردید. مقدار ماده آلی با استفاده از روش والکلی- بلاک (Chopin and Alloway 2007) و مقدار کربنات کلسیم با استفاده از روش واکنش با اسید هیدروکلریک ۱ نرمال و سپس تیتراسیون با هیدروکسید سدیم ۱ نرمال تعیین شد (Jaiswal 2004). ظرفیت تبادل کاتیونی[1] رسوبات نیز با استفاده از روش استاندارد سازمان حفاظت محیط زیست آمریکا (USEPA Test Method 1998, Method 9081A) اندازه‌گیری گردید.

## نتایج و بحث

### شیمی نمونه‌های آب

در جدول ۱ ترکیب شیمیایی نمونه‌های آب ارائه شده است. pH نمونه‌های مورد مطالعه بین ۷/۲ تا ۷/۹ (میانگین ۷/۵) متغیر است. میزان TDS نمونه‌ها بین ۸۴۴ تا ۳۵۳۲ (میانگین ۱۸۰۶/۶) میلی‌گرم بر لیتر و میزان هدایت الکتریکی نمونه‌ها بین ۱۵۳۵ تا ۵۹۷۰ (میانگین ۷۷۲۹/۶) میکروزیمنس بر سانتی‌متر متغیر است. با توجه به حداکثر مقادیر استاندارد TDS و EC آب برای مصارف کشاورزی (به ترتیب mg/l ۱۵۰۰ و µs/cm ۵۰۰۰، Sundaray et al. 2009)، آب رودخانه گرگانرود برای مصارف آبیاری نامناسب می‌باشد. غلظت یون‌های اصلی در آب رودخانه گرگانرود (بر حسب meq/l) به ترتیب زیر کاهش می‌یابد: Na (15.3)> Mg (10.4)> Ca (7.06)> K (0.1)، و SO4 (13.9)> Cl (13.2)> HCO3 (6).

شکل ۲ نمودار پایپر (piper diagram) نمونه‌های آب را نشان می‌دهد. با توجه به این نمودار، دو تیپ آب سولفاته سدیک ($Na^+$-$SO_4^{2-}$) و کلروره سدیک ($Na^+$-$Cl^-$) مشاهده می‌شود. به طور کلی نمونه‌های آب محدودهٔ شهر از تیپ کلروره سدیک (گروه I) و نمونه‌های خارج از محدوده شهر از تیپ سولفاته سدیک (گروه II) می‌باشند.




**شکل ۲- نمودار پایپر نمونه‌های آب**

میانگین غلظت نیترات در نمونه‌های مورد مطالعه (mg/l ۵/۳) پایین‌تر از حداکثر مقدار مجاز برای مصارف شرب (WHO 2011 ،۵۰ mg/l) است. پایین بودن غلظت نیترات به رغم فعالیت گسترده کشاورزی در اطراف رودخانه را می‌توان به تخلیه فاضلاب‌های شهری حاوی مقادیر بالای مواد آلی، مصرف اکسیژن از طریق پدیده نیترات‌زدایی و تبدیل نیترات به نیتریت نسبت داد (Lorite-Herrera and Jimenez-Espinosa 2008). یون نیترات در اثر اکسایش مواد آلی موجود در فاضلاب‌ها طبق واکنش زیر مصرف می‌شود (Lang et al. 2006):

$$4NO_3^- + 5C_{org} \rightarrow 2CO_3^{2-} + 3CO_2 + 2N_2$$

از نظر ترمودینامیکی، اکسایش کربن آلی حل شده موجود در فاضلاب‌ها ($C_{org}$) به ترتیب باعث احیا اکسیژن حل شده، نیترات، منگنز (IV)، آهن (III)، سولفات و دی‌اکسید کربن می‌شود (Lorite-Herrera and Jimenez-Espinosa 2008)، بنابراین غلظت پایین نیترات در نمونه‌های آب مورد مطالعه به‌رغم فعالیت گسترده کشاورزی را می‌توان ناشی از اکسایش

[1] Cation Exchange Capacity, CEC

مواد آلی موجود در نمونه‌ها دانست. میانگین غلظت یون فسفات در نمونه‌های مورد مطالعه ۳/۳ میلی‌گرم بر لیتر است. غلظت فسفات در آب‌های ناآلوده در گستره ۰/۱–۰/۰۱ میلی‌گرم بر لیتر متغیر می‌باشد. بالاتر بودن غلظت فسفات حل شده در نمونه‌های مورد مطالعه را می توان به مصرف کودهای فسفاتی در زمین‌های کشاورزی اطراف رودخانه و نیز تخلیه رواناب‌ها و فاضلاب‌های شهری حاوی مواد شوینده به رودخانه نسبت داد (Golia 2008).

**جدول ۱- میانگین مقادیر برخی ویژگی‌های فیزیکوشیمیایی نمونه‌های آب**

| پارامتر | | غلظت آنیون‌های اصلی، نیترات و فسفات (mg/l) | | غلظت کاتیون‌های اصلی (mg/l) | |
|---|---|---|---|---|---|
| pH | ۷/۵ | کلر | ۴۶۶/۹ | سدیم | ۳۵۱/۱ |
| EC (µs/cm) | ۷۷۲۹/۶ | بی‌کربنات | ۳۶۷/۶ | پتاسیم | ۴/۱ |
| TDS (mg/l) | ۱۸۰۶/۶ | سولفات | ۶۶۵/۳ | کلسیم | ۱۴۱/۳ |
| | | نیترات | ۵/۳ | منیزیم | ۱۲۶/۴ |
| | | فسفات | ۳/۳ | | |

با توجه به جدول ۲، میانگین غلظت عناصر بالقوه سمی در نمونه‌های آب (بر حسب µg/l) به صورت Cd=Cr (70)> Pb (45)> As (20)> Ni = Zn (6.3)> Cu (3.3) تغییر می‌کند. میانگین غلظت عناصر آرسنیک، کادمیم، کروم و سرب در تمامی نمونه‌ها و میانگین غلظت عناصر روی، مس و نیکل در نمونه‌های محدوده شهر و نمونه‌های پایین دست بالاتر از مقدار استاندارد این عناصر در رودخانه‌های جهان (Salomons and Forstner 1984) می‌باشد. با توجه به نتایج به دست آمده، آب رودخانه گرگانرود در شرایط بسیار نامناسبی از لحاظ عناصر بالقوه سمّی به‌ویژه کادمیم قرار دارد. به منظور ارزیابی و مقایسه شدت آلودگی ایستگاه‌های مختلف نمونه‌برداری به عناصر بالقوه سمّی از شاخص فلزی[1] استفاده شد. این شاخص با استفاده از رابطه زیر محاسبه می‌شود:

$$MI = \sum_{i=1}^{n} \left( \frac{C_i}{C_0} \right)$$

در این رابطه، Ci غلظت عنصر مورد مطالعه و $C_0$ حداکثر غلظت مجاز عنصر طبق استانداردهای جهانی (WHO 2011) می‌باشد. براساس مقادیر شاخص فلزی، همه نمونه‌ها نسبت به عناصر بالقوه سمّی آلوده‌اند و نمونه‌های محدوده شهر آلوده‌تر از سایر نمونه‌ها هستند (جدول ۲).

### ویژگی‌های فیزیکوشیمیایی نمونه‌های رسوب

با توجه به جدول ۳، pH نمونه‌های رسوب خنثی تا قلیایی و بین ۷/۵ تا ۸/۰ متغیر است. درصد ماده آلی در نمونه‌های رسوب نیز بین ۱/۸ (نمونه برداشت شده بعد از اتصال شاخه فرعی چهل‌چای) و ۹/۲ (نمونه برداشت شده بعد از دومین ورودی فاضلاب) تغییر می‌کند. مقدار ماده آلی در نمونه‌های محدودهٔ شهر (G4، G5 و G6)، به علت تخلیه فاضلاب افزایش نشان می‌دهد (شکل ۳). براساس رده‌بندی فولک، بافت رسوبات مورد مطالعه از نوع ماسه‌ای گلی، ماسه‌ای رسی و ماسه‌ای سیلتی می‌باشد (شکل ۴). ظرفیت تبادل کاتیونی نمونه‌های رسوب بین ۲/۲ تا ۵/۱ میلی‌اکی والان در ۱۰۰ گرم متغیر است. ظرفیت تبادل کاتیونی به صورت مجموع یون‌های منفی قابل تبادل جذب شده تعریف می‌شود و مهم‌ترین ترکیباتی که در ایجاد ظرفیت تبادل کاتیونی خاک یا رسوب نقش دارند شامل کانی‌های رسی، اکسیدها و هیدروکسیدهای آهن و مواد آلی می‌باشند (Hounslow 1995). مقدار کربنات در رسوبات بین ۱۴ تا ۲۴ درصد تغییر می‌کند. بالا بودن درصد کربنات نمونه‌ها، pH خنثی تا قلیایی آنها را توجیه می‌نماید.

[1] Metal Index

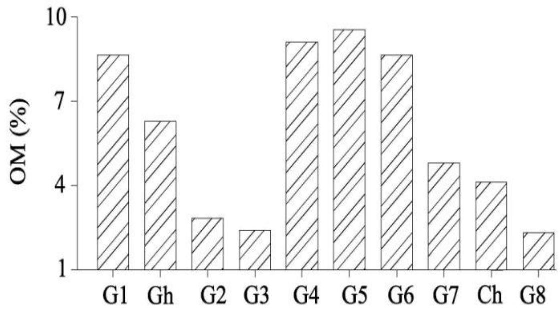
**جدول ۲- میانگین غلظت عناصر (بر حسب µg/l) در نمونه‌های بالادست، محدوده شهر و پایین دست رودخانه در مقایسه با مقدار استاندارد در رودخانه‌های جهان (بر حسب µg/l). b.d.l: پایین‌تر از حد آشکارسازی دستگاه برای عنصر آرسنیک ۱۰ ppb و برای سایر عناصر ۵ ppb می باشد)**

| محل نمونه‌برداری | As | Cd | Cr | Cu | Ni | Pb | Zn | MI |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| قبل از ورود به شهر | 20 | 70 | 70 | b.d.l. | b.d.l. | 30 | b.d.l. | 29.7 |
| در محدوده شهر | 20 | 70 | 70 | b.d.l. | 10 | 40 | 10 | 31.2 |
| بعد از خروج از شهر | 20 | 70 | 70 | 10 | 10 | 20 | 10 | 29.2 |
| مقدار استاندارد در رودخانه‌های جهان* | 1 | 0.02 | 0.5 | 1 | 0.3 | 0.2 | 10 | |

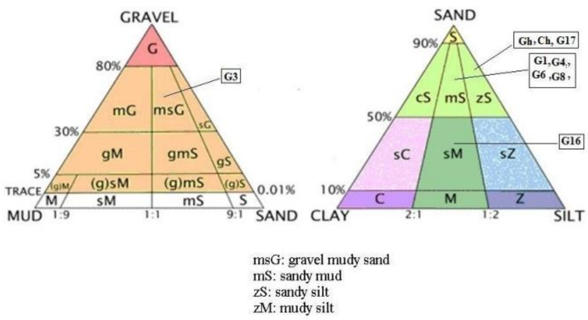
* Salomons and Forstner 1984

**جدول ۳ - آمار توصیفی برخی از خواص فیزیکوشیمیایی نمونه‌های رسوب**

| | pH | OM% | CEC (meq/100g ) | $CaCO_3$% | Clay% | Silt% | Sand% |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **.Min** | 7.5 | 1.8 | 2.2 | 14 | 0.07 | 9.6 | 29.6 |
| **.Max** | 8.0 | 9.2 | 5.1 | 26 | 22.4 | 48.4 | 80.5 |
| **Mean** | 7.7 | 5.3 | 3.8 | 20 | 13.0 | 23.3 | 59.0 |
| **.S.D** | 0.1 | 2.9 | 0.9 | 3 | 10.9 | 12.3 | 17.5 |




**شکل ۳ - تغییر درصد ماده آلی رسوبات مورد مطالعه**




**شکل ٤- بافت رسوبات براساس رده‌بندی فولک**

در جدول ۴ آمار توصیفی غلظت عناصر مورد مطالعه در نمونه‌های رسوب ارائه شده است. شکل ۵ نیز روند تغییر غلظت عناصر مورد مطالعه را در نمونه‌های رسوب مورد مطالعه نشان می‌دهد.

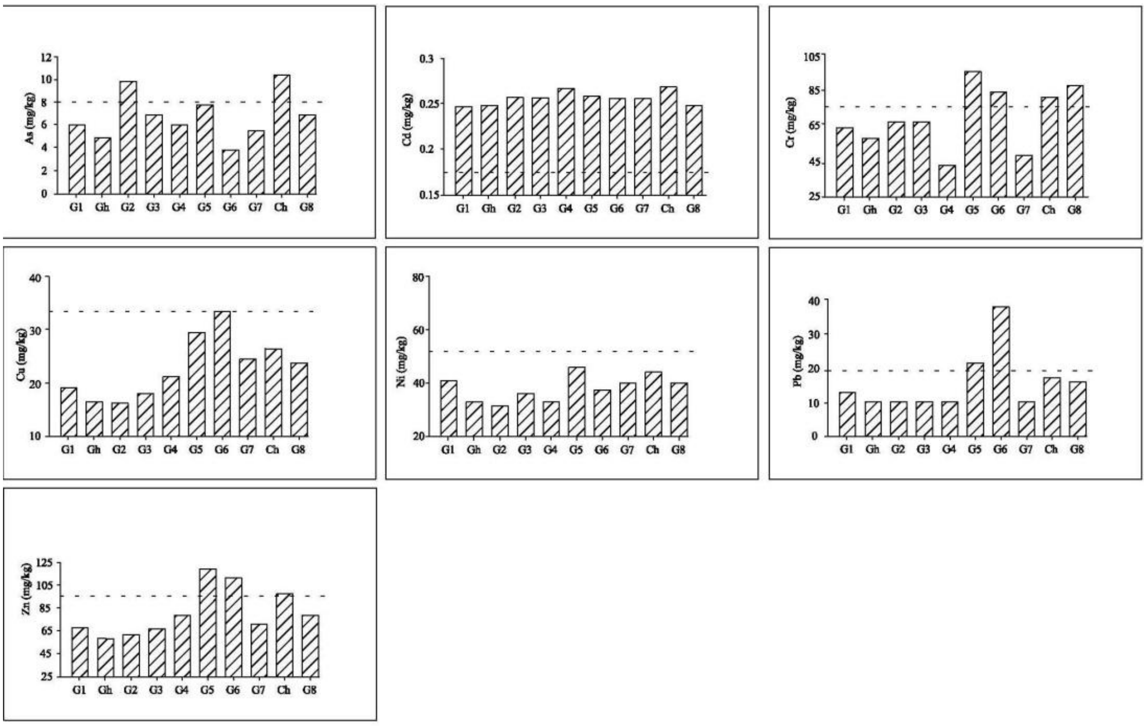
به طور کلی میانگین غلظت عناصر مورد مطالعه (به جز کادمیم) نسبت به ترکیب میانگین رسوبات جهانی (Bowen 1979) کم‌تر است. با توجه به توسعهٔ فعالیت‌های کشاورزی در منطقه، احتمالاً یکی از عوامل اصلی ورود کادمیم به رودخانه مصرف کودهای شیمیایی فسفاتی می‌باشد، چرا که این کودها معمولاً حاوی مقادیر بالایی از عنصر کادمیم هستند (Lim et al. 2010). این موضوع با غلظت بالای فسفات در نمونه‌های آب نیز همخوانی دارد. از علت‌های احتمالی پایین‌تر بودن میانگین غلظت سایر عناصر نسبت به ترکیب میانگین رسوبات جهانی (به‌رغم غلظت بالای آنها در نمونه‌های آب در مقایسه با مقادیر جهانی، جدول ۲) می‌توان به بالا بودن هدایت الکتریکی آب و بافت ماسه‌ای رسوبات اشاره کرد؛ بالا بودن هدایت الکتریکی آب باعث جانشینی عناصر قلیایی و قلیایی خاکی و کاهش جذب عناصر بالقوه سمّی توسط رسوبات می‌گردد (Förstner and Wittmann 1983). بالاترین غلظت

## بررسی غلظت کل عناصر بالقوه سمّی و روند تغییر آنها در طول مسیر رودخانه

عنصر آرسنیک مربوط به نمونه‌های Ch (شاخه چهل‌چای) و G2 می‌باشد. در محیط‌های آبی آرسنیک عمدتاً از تخلیه رواناب‌های کشاورزی، صنعتی و شهری ناشی می‌شود ( Luo et al. 2010)، بنابراین افزایش نسبی غلظت آرسنیک در نمونه G2 احتمالاً ناشی از ورود زهاب‌های کشاورزی در این بخش از رودخانه و افزایش غلظت این عنصر در نمونه Ch به علت تخلیه فاضلاب به شاخه چهل‌چای است. با توجه به غلظت بالای آرسنیک در نمونه شاخه چهل‌چای، غلظت این عنصر در نمونه G8 نسبت به نمونه G7 افزایش یافته است. به طور کلی، غلظت عناصر مورد مطالعه به‌ویژه کروم، مس، سرب و روی در نمونه‌های محدودهٔ شهر (به‌ویژه نمونه‌های G۵ و G۶) افزایش می‌یابد و در برخی موارد (مانند عناصر کروم، سرب و روی) به بالاتر از میانگین رسوبات جهانی می‌رسد.

**جدول ٤- آمار توصیفی غلظت عناصر در نمونه‌های رسوب (بر حسب mg/kg)**

| Element | Mean | Min. | Max. | S. D. | C. V. | Kurtosis | Skewness |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| As | 6.2 | 3.2 | 9.8 | 2.1 | 0.3 | -0.2 | 0.6 |
| Cd | 0.2 | 0.2 | 0.3 | 0 | 0 | -0.7 | 0.2 |
| Cr | 65.6 | 38 | 92 | 17.5 | 0.3 | -0.9 | -0.1 |
| Cu | 21.5 | 15 | 32 | 5.6 | 0.3 | -0.4 | 0.6 |
| Ni | 35.4 | 29 | 43 | 4.9 | 0.1 | -1.2 | 0.1 |
| Pb | 13.5 | 8 | 36 | 8.8 | 0.7 | 5.2 | 2.2 |
| Zn | 70.2 | 46 | 118 | 24.7 | 0.4 | 0.3 | 1.2 |
| Zr | 154.3 | 115 | 228 | 30 | 0.2 | 4.3 | 1.7 |




**شکل ۵- تغییرات غلظت عناصر بالقوه سمی در نمونه‌های رسوب در مقایسه با غلظت این عناصر در میانگین رسوبات جهانی (خط‌چین).**

**ارزیابی کمّی شدت آلودگی نمونه‌های رسوب**

به منظور ارزیابی وضعیت آلودگی و تأثیر فعالیت‌های انسان‌زاد بر رسوبات از شاخص‌های ضریب غنی‌شدگی، ضریب آلودگی و ضریب بار آلودگی استفاده شد. ضریب غنی‌شدگی با استفاده از رابطه زیر محاسبه می‌شود:

$$EF = \frac{(\frac{C_M}{C_{\mathrm{Re}}})_{sample}}{(\frac{C_M}{C_{\mathrm{Re}}})_{reference}}$$

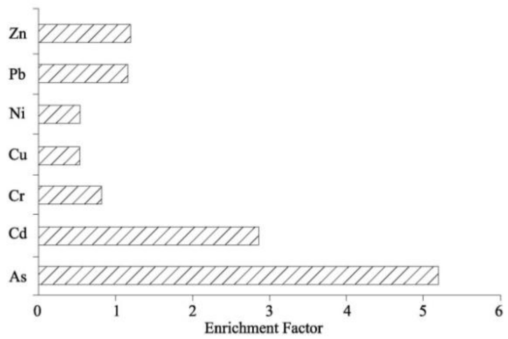
در این رابطه $C_M$ غلظت عنصر M در نمونه (رسوب یا ماده مرجع) و $C_{Re}$ غلظت عنصر بهنجارکننده در نمونه (رسوب یا ماده مرجع) می‌باشد. برای بهنجار کردن آلودگی عناصر بالقوه سمّی، معمولاً از عناصری چون Ti، Sc، Mn، Al، Fe و Zr استفاده می‌شود. با توجه به مقادیر تیزشدگی[1] و چولگی[2] داده‌های غلظت عناصر (جدول ۴)، توزیع عنصر زیرکنیم دارای بیش‌ترین شباهت به حالت نرمال است و بنابراین از آن می‌توان به عنوان عنصر بهنجارکننده در محاسبه ضریب غنی‌شدگی استفاده نمود. از ترکیب میانگین پوسته (Bowen 1979) نیز به عنوان نمونه مرجع استفاده گردید.

میانگین ضریب غنی‌شدگی عناصر در نمونه‌های رسوب مورد مطالعه به صورت As>Cd>Zn>Pb>Cr>Ni>Cu تغییر می‌کند (شکل ۶). براساس رده‌بندی ساترلند (Sutherland 2000، جدول ۵)، آرسنیک در نمونه‌های Gh، G6، G7 و G8 دارای غنی‌شدگی متوسط و در سایر نمونه‌ها دارای غنی‌شدگی قابل توجه است. کادمیم در تمامی نمونه‌ها دارای غنی‌شدگی متوسط می‌باشد. ضریب غنی‌شدگی سایر عناصر مورد مطالعه در تمام نمونه‌ها کم‌تر از ۲ است، با این وجود تخلیه فاضلاب در محدودهٔ شهر به‌ویژه در نمونه‌های G5 و G6 باعث افزایش ضریب غنی‌شدگی برخی از این عناصر به‌ویژه عنصر سرب شده است.

ضریب آلودگی ($C_f$) از محاسبه غلظت عنصر در نمونه ($C_0$) به غلظت آن در نمونه مرجع ($C_n$) به دست می‌آید (Hong Wu et al. 2011):

$$C_F = \frac{C_0}{C_n}$$

درجه آلودگی ($C_d$) هر نمونه رسوب از مجموع ضرایب آلودگی عناصر مورد مطالعه محاسبه می‌شود. براساس مقادیر میانگین ضرایب آلودگی عناصر و بر مبنای رده‌بندی هاکنسون (Hakanson 1980)، عناصر کادمیم و آرسنیک در اغلب نمونه‌ها به ترتیب در رده آلودگی متوسط ($1 \leq C_f < 3$) و قابل توجه ($3 \leq C_f < 6$) قرار می‌گیرند. تمام نمونه‌ها نسبت به سایر عناصر دارای آلودگی پایین ($C_f < 1$) می‌باشند (جدول ۶). براساس مقادیر درجه آلودگی، بیش‌تر نمونه‌های مورد مطالعه در رده آلودگی متوسط ($6 \leq C_d < 12$) قرار دارند، و نمونه‌های G5 و Ch (به ترتیب در محدودهٔ شهر و نمونه رودخانه چهل‌چای) در رده آلودگی قابل توجه قرار می‌گیرند که این امر احتمالاً ناشی از تخلیه فاضلاب‌های شهری است. به طور کلی، تخلیه فاضلاب‌های شهری باعث افزایش درجه آلودگی رسوبات در نمونه‌های محدوده شهر نسبت به سایر نمونه‌ها شده است (شکل ۷).

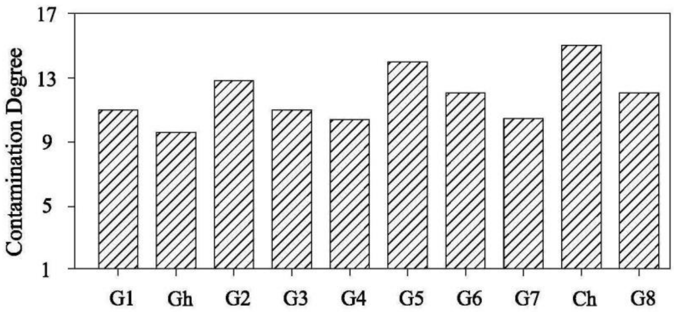



**شکل ٦- میانگین ضرایب غنی‌شدگی عناصر در نمونه‌های رسوب مورد مطالعه**

[1] Kurtosis
[2] Skewness

**جدول ٦- رده بندی هاکنسون (Hakanson 1980) برای مقدار ضریب آلودگی و درجهٔ آلودگی رسوبات مورد مطالعه**

| مقدار $C_f$ | ضریب آلودگی | نمونه‌های مورد مطالعه | مقدار $C_d$ | کیفیت رسوب | نمونه‌های مورد مطالعه |
|---|---|---|---|---|---|
| $C_f<1$ | ضریب آلودگی پایین | کروم، مس، نیکل، سرب، روی | $C_d<6$ | درجه آلودگی پایین | |
| $1\leq C_f<3$ | ضریب آلودگی متوسط | کادمیم | $6\leq C_d<12$ | درجه آلودگی متوسط | G1, Gh, G2, G3, G4, G6, G7, G8 |
| $3\leq C_f<6$ | ضریب آلودگی قابل توجه | آرسنیک | $12\leq C_d<24$ | درجه آلودگی قابل توجه | G5, Ch |
| $C_f\geq6$ | ضریب آلودگی بسیار بالا | - | $C_d\geq24$ | درجه آلودگی بسیار بالا | |

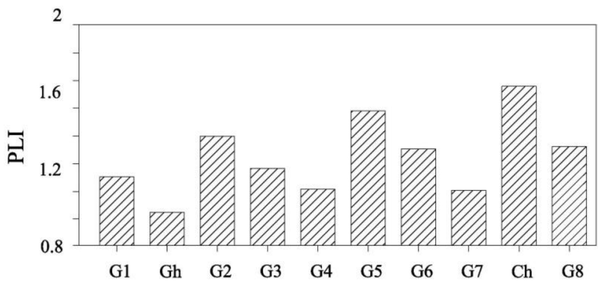



**شکل ۷ - روند تغییرات درجه آلودگی رسوبات در ایستگاه‌های مختلف نمونه‌برداری**

از شاخص بار آلودگی (PLI) نیز برای تعیین شدت آلودگی استفاده می‌شود. این شاخص از رابطه زیر به‌دست می‌آید (Candeias et al. 2011):

$$PLI = \sqrt[n]{CF_1 + CF_2 + \ldots + CF_n}$$

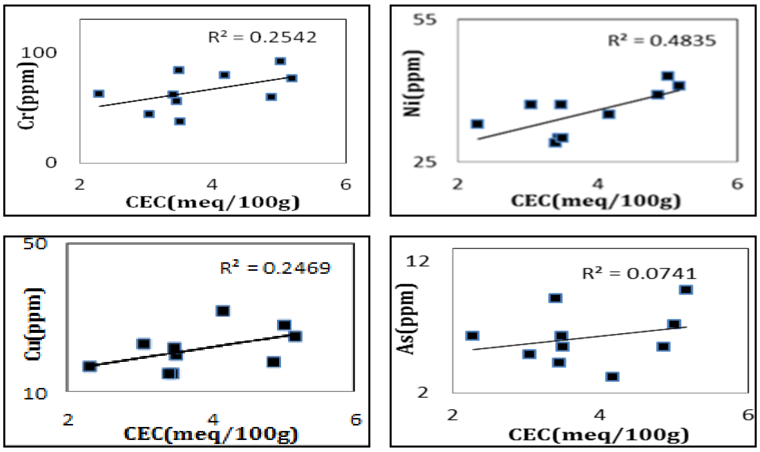
در این رابطه $C_F$ ضریب آلودگی عناصر مختلف و $n$ تعداد عناصر مورد مطالعه است. چنانچه مقدار PLI به دست آمده کم‌تر از یک باشد نشان‌دهنده عدم آلودگی نمونه است، در صورتی که این شاخص برابر یک باشد نمونه در آستانه آلودگی قرار دارد و مقادیر بیش‌تر از یک نشان‌دهنده آلودگی نمونه‌ها به عنصر مورد نظر است (Mohiuddin et al. 2012). محاسبه این شاخص برای رسوبات رودخانه گرگانرود نشان می‌دهد که در نمونه‌های محدودهٔ شهر و نیز در نمونه چهل چای، تخلیه فاضلاب و پساب شهری باعث افزایش شاخص بار آلودگی شده است (شکل ۸).




**شکل ۸ - روند تغییرات شاخص بار آلودگی رسوبات در ایستگاه‌های مختلف نمونه‌برداری**

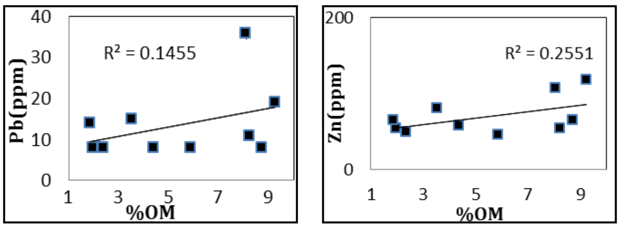
**بررسی رابطه خواص فیزیکوشیمیایی نمونه‌های رسوب با غلظت عناصر بالقوه سمّی**

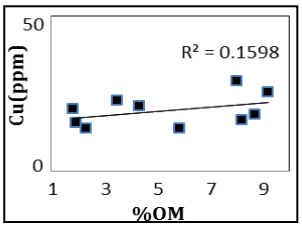
رفتار عناصر در رسوبات به میزان قابل توجهی تابع ویژگی‌های فیزیکی شیمیایی آنها به‌ویژه میزان ماده آلی، کربنات، ظرفیت تبادل کاتیونی و pH است. بین ظرفیت تبادل کاتیونی رسوبات و غلظت نیکل، کروم، آرسنیک و مس رابطه مثبت مشاهده می‌شود (شکل ۹). این امر نشان‌دهنده نقش سطوح دارای بار منفی در افزایش جذب این عناصر از محیط آب است.



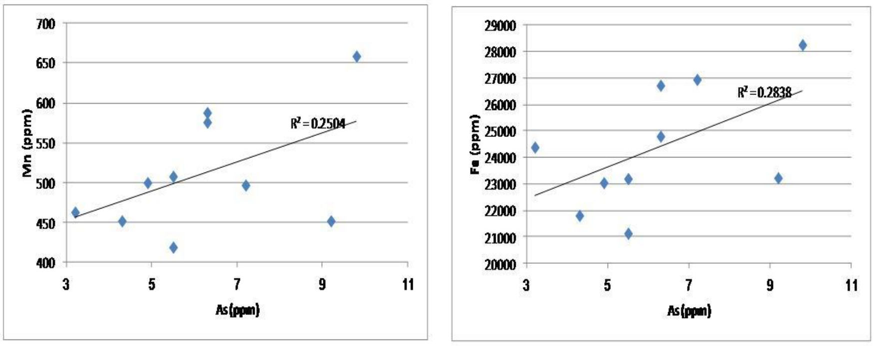

**شکل ۹- رابطه بین غلظت عناصر و CEC نمونه‌های رسوب**

بین غلظت اغلب عناصر به‌ویژه سرب، روی و مس با میزان مادهٔ آلی رسوبات رابطه مثبت مشاهده می‌شود (شکل ۱۰). رابطه مثبت آرسنیک با آهن و منگنز رسوبات نشانگر تمایل این عنصر به همراهی با اکسیدهای آهن و منگنز است (شکل ۱۱). حضور آرسنیک در محیط‌های آبی، به شدت تابع شرایط ردوکس می‌باشد به این صورت که در محیط‌های اکسیدی، درصد قابل توجهی از آرسنیک توسط اکسیدهای آهن و منگنز جذب می‌شود و در اثر هیدرولیز و یا کاهش پتانسیل ردوکس محیط، این عنصر مجدداً به داخل آب رها می‌شود (Smith et al. 1998; Forghani et al. 2009).



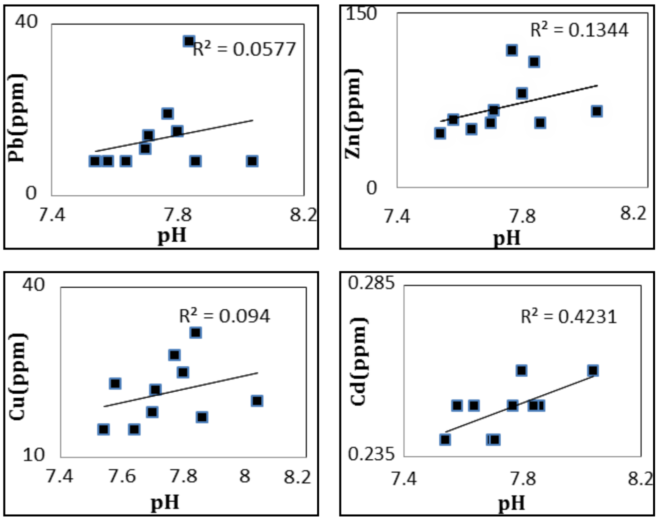




**شکل ۱۰- رابطه بین غلظت عناصر و درصد ماده آلی در نمونه‌های رسوب**



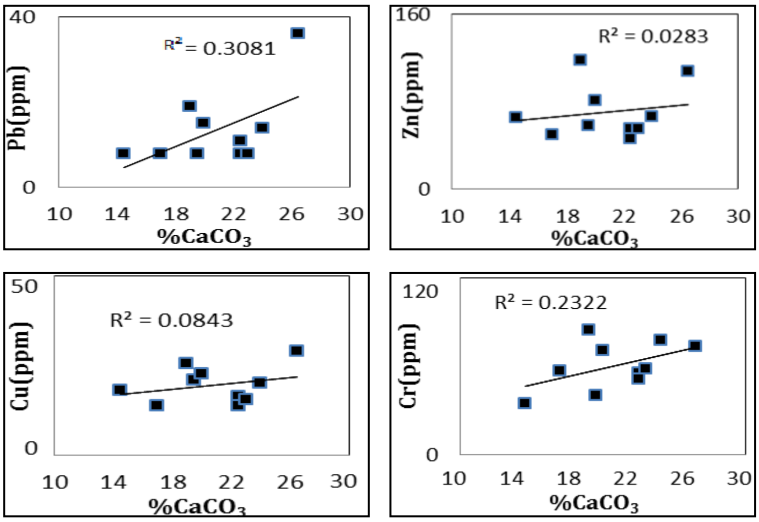

شکل ۱۱- رابطه بین غلظت آرسنیک با آهن و منگنز در نمونه‌های رسوب

شکل ۱۲ نشان‌دهنده رابطه مثبت بین pH رسوبات با غلظت سرب، روی، کادمیم و مس است. رگرسیون قوی کادمیم با pH ($R^2$=0.42) احتمالاً به علت جذب کادمیم بر روی ذرات رسوب در pH های بالاتر است، زیرا در مقادیر بالاتر pH، کادمیم در آب به صورت ($Cd(OH^+)$) حضور داشته و در این حالت جذب آن افزایش می‌یابد (Sun et al. 2007).




شکل ۱۲- رابطه بین غلظت عناصر و pH نمونه‌های رسوب

شکل ۱۳تأثیر میزان کربنات رسوبات بر نگهداشت عناصر مورد مطالعه را نشان می‌دهد. رابطه مثبت بین غلظت سرب و درصد کربنات نمونه‌ها مشاهده می‌شود. ویژگی‌های زمین‌شیمیایی سرب تا حدی مشابه عناصر دو ظرفیتی گروه قلیایی خاکی است، بنابراین سرب توانایی جانشینی پتاسیم، استرانسیم و کلسیم موجود در کانی‌های کربناتی را دارد (Forghani et al. 2012).




شکل ۱۳- رابطه بین غلظت عناصر و درصد کربنات نمونه‌های رسوب

## تعیین منشأ احتمالی عناصر سمی در رسوبات رودخانه گرگانرود

به منظور تعیین منشأ احتمالی عناصر بالقوه سمّی مورد مطالعه، از ضرایب همبستگی اسپیرمن بین غلظت عناصر مورد مطالعه با غلظت عناصر تشکیل دهنده پوسته (آلومینیم، اسکاندیم، تیتانیم، زیرکنیم و آهن) استفاده شد (جدول ۷). آرسنیک همبستگی بالایی با آهن و اسکاندیم نشان می‌دهد. همراهی آرسنیک با آهن در رسوبات و خاک‌های آلوده و غیرآلوده، توسط بسیاری از محققان نشان داده شده است (Kabata-Pendias 2011). غلظت آرسنیک در برخی از نمونه‌ها (G2 و Ch) بالاتر از غلظت آن در میانگین رسوبات جهانی است، این امر می‌تواند ناشی از تجمع اکسیدهای آهن و منگنز در این نمونه‌ها و یا ورود این عنصر از فاضلاب شهری و زمین‌های کشاورزی باشد. کادمیم با هیچ یک از عناصر پوسته‌ای همبستگی نشان نمی‌دهد. همچنین، غلظت این عنصر در همه نمونه‌ها بالاتر از غلظت آن در رسوبات جهانی میانگین می‌باشد. بالاتر بودن ضریب غنی‌شدگی کادمیم از ۲ نیز نشانگر ورود این عناصر از طریق منابع آلودگی انسانزاد است. کروم همبستگی بالایی با سرب (r=0.795) دارد. همچنین، این عنصر همبستگی بالایی با عناصر پوسته‌ای از جمله اسکاندیم (0.818)، تیتانیم (0.830) و آهن (r=.891) نشان می‌دهد. با توجه با تغییرات غلظت عناصر سرب و کروم در مسیر رودخانه (افزایش غلظت در محدودهٔ شهر) احتمالاً منابع انسانزاد نیز در افزایش غلظت این دو عنصر تأثیر دارد. روی همبستگی بالایی با عناصر کروم (r=0.638)، نیکل (0.661)، مس (0.945) و سرب (0.830) دارد. همچنین، ورود فاضلاب و پساب شهری باعث افزایش غلظت این عناصر در نمونه‌های محدودهٔ شهر از غلظت آنها در میانگین رسوبات جهانی شده است. بنابراین، در ورود این عناصر عوامل انسانزاد نیز ایفای نقش نموده‌اند.

**جدول ۷- همبستگی اسپیرمن عناصر مورد مطالعه در نمونه‌های رسوب**

| | As | Cd | Cr | Cu | Ni | Pb | Al | Sc | Ti | Zn | Zr | Mn | Fe |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **As** | 1 | | | | | | | | | | | | |
| **Cd** | .348 | 1 | | | | | | | | | | | |
| **Cr** | .396 | - | 1 | | | | | | | | | | |
| **Cu** | -.049 | .356 | .517 | 1 | | | | | | | | | |
| **Ni** | .264 | - | .524 | .682(*) | 1 | | | | | | | | |
| **Pb** | .091 | .028 | .795(**) | .811(**) | .683(*) | 1 | | | | | | | |
| **Al** | .604 | .184 | .564 | .061 | .287 | .330 | 1 | | | | | | |
| **Sc** | .707(*) | .132 | .818(**) | .249 | .433 | .498 | .867(**) | 1 | | | | | |
| **Ti** | .506 | .000 | .830(**) | .334 | .238 | .511 | .539 | .721(*) | 1 | | | | |
| **Zn** | .153 | .403 | .638(*) | .945(**) | .661(*) | .830(**) | .140 | .389 | .438 | 1 | | | |
| **Zr** | .471 | .007 | .590 | .488 | .563 | .454 | .225 | .547 | .657(*) | .476 | 1 | | |
| **Mn** | .410 | - | .480 | .280 | .664(*) | .357 | .328 | .590 | .201 | .274 | .659(*) | 1 | |
| **Fe** | .652(*) | .132 | .891(**) | .486 | .628 | .679(*) | .709(*) | .939(**) | .733(*) | .596 | .705(*) | .717(*) | 1 |

** Correlation is significant at the 0.01 level (2-tailed), * Correlation is significant at the 0.05 level (2-tailed)

## نتیجه‌گیری

نتایج حاصل از این پژوهش نشان می‌دهد که آب رودخانه گرگانرود از نظر مقادیر هدایت الکتریکی و جامدات حل‌شده کل برای مصارف کشاورزی نامناسب است. براساس نتایج به دست آمده، تیپ نمونه‌های آب رودخانه گرگانرود در محدوده شهر گنبد کاووس به علت ورود فاضلاب‌های شهری دچار تغییر شده است. تخلیه پساب‌های کشاورزی و همچنین فاضلاب‌های شهری باعث افزایش غلظت فسفات در نمونه‌های آب شده است، همچنین، غلظت عناصر آرسنیک، کادمیم، کروم و سرب در نمونه‌های آب مورد مطالعه در مقایسه با استانداردهای جهانی بالاتر است. براساس نتایج به دست آمده، مقدار ماده آلی در نمونه‌های رسوب محدودهٔ شهر و همچنین غلظت برخی عناصر بالقوه سمّی به علت تخلیه فاضلاب افزایش نشان می‌دهد و مقادیر ضرایب غنی‌شدگی، آلودگی و بار آلودگی در نمونه‌های رسوب و همچنین ضرایب همبستگی بین عناصر اصلی و عناصر بالقوه سمّی نیز مؤید این نتیجه‌گیری است. نتایج این تحقیق نشانگر نقش مؤثر pH، ظرفیت تبادل کاتیونی، میزان کربنات و میزان مواد آلی رسوبات در نگهداشت عناصر مورد مطالعه است.

## سپاسگزاری

نویسندگان مقاله مراتب سپاس و تشکر خود را به سردبیر، داوران و هیأت تحریریه مجله پژوهش‌های چینه‌نگاری و رسوب‌شناسی ابراز می‌نمایند. همچنین، از شرکت آب منطقه‌ای استان گلستان به علت تجزیه یون‌های اصلی نمونه‌های آب قدردانی به عمل می‌آید. از معاونت محترم پژوهشی دانشگاه شاهرود به سبب فراهم آوردن امکانات انجام این پژوهش قدردانی می‌شود.

## منابع

خاکپور، ا.؛ ن. مهردادی، ر. نوری و م. سروش، ۱۳۸۸، ارزیابی وضعیت کیفی رودخانه گرگانرود با تکیه بر مطالعات میدانی: سومین همایش و نمایشگاه تخصصی مهندسی محیط زیست، تهران.

سعیدی، ا. و م. عندلیبی، ۱۳۷۱، نقشه زمین‌شناسی ۱:۲۵۰۰۰۰ گنبدکاووس: سازمان زمین‌شناسی و اکتشافات معدنی.

Bowen, H.J.M. 1979, Environmental Chemistry of the Elements: Academic, London New York Toronto. 333 p.

Candeias, C., E. Ferreira da Silva, A. R. Salgueiro, H. G. Pereira, A. P. Reis, C. Patinha, J. X. Matos and P.H. Avila, 2011, The use of multivariate statistical analysis of geochem for assessing the spatial distribution of soil contaminated by potentially toxic elements in the Aljustrel mining (Iberian Pyrite Belt, Portugal): Environ Earth Sci. **v**. 62, p. 1461–1479.

Chopin, E.I.B. and B.J. Alloway, 2007, Distribution and Mobility of Trace Elements in Soils and Vegetation Around the Mining and Smelting Areas of Tharsis, Ríotinto and Huelva, Iberian

Lang , Y., C. Liu, Zh. Zhao, S., Li, and G. Han, 2006, Geochemistry of surface and ground water in Guiyang, China: Water/rock interaction and pollution in a karst hydrological system: J. Appl. Geochem., **v**. 2, p. 887-903.

Lasheen, M.R., and N.S. Ammar 2009, Speciation of some heavy metals in River Nile sediments, Cairo, Egypt: J.Environmentalist, **v**. 29, p. 8–16.

Lorite-Herrera, M. and R. Jimenez-Espinosa, 2008, Impact of agricultural activity and geologic controls on groundwater quality of the alluvial aquifer of the Guadalquivir River (province of Jaen, Spain): a case study: Environ. Geol., **v**. 54, p. 1391-1402.

Luo, W., W. Lu, T. Wang, W. Hu, W. Jiao, J. Naile, J. Khim and J. Giesy, 2010, Ecological risk assessment of arsenic and metals in sediments of coastal areas of northern Bohai and Yellow Seas, China: J AMBIO, **v**. 39, p. 367–375.

Mohiuddin, K. M., K. Otomo, A. Ogawa and Y. Shikazono, 2012, Seasonal and spatial distribution of trace elements in the water and sediments of the Tsurumi River in Japan. Environ Monit Assess: **v**. 184, p. 265-279.

Salomons, W., and U. Forstner, 1984, Metals in the Hydrosphere. Springer-Verlag, 349 p.

Smith, E., R. Naidu and A.M. Alston, 1998, Arsenic in the soil environment: a review: Adv. Agron., **v**. 64, p. 149-195.

Sundaray, S. K., B. B. Nayak and D. Bhatta, 2009, Environmental studies on river water quality with reference to suitability for agricultural purposes: Mahanadi river estuarine system, India-a case study: Environ. Monit. Assess., **v**. 155, p. 227-243.

Sutherland, R. A., 2000, Bed sediment-associated trace metals in an urban stream, Oahu, Hawaii: Environ. Geol., **v**. 39, p. 611-627.

US EPA, 1998, Test methods for evaluating solid waste. Method 9081A, Washington, D.C.

US EPA, 1998, Test methods for evaluating solid waste. Method 9045D, Washington, D.C.

World Health Organization, 2011, Guidelines for Drinking-water Quality, Geneva, Switzerland1:Recommendations (Fourth edition), Geneva, 541 p.

Pyrite Belt, SW Spain: Water Air Soil Pollution, **v**. 182, p. 245-261.

Duquesne, S., L. C. Newton, L. Giusti, S. B. Marriott, A.J. Stark and D.J. Bird, 2006, Evidence for declining levels of heavy metals in the Severn Estuary and Bristol Channel, U.K., and their spatial distribution in sediments: Environ. Pollut., **v**. 143, p. 187-196.

Forghani, G., F. Moore, S. Lee, and A. Qishlaqi, 2009, Geochemistry and speciation of metals in Sediments of the Maharlu Saline Lake, Shiraz, SW Iran: Environ. Earth Sci., **v**. 59, p. 173–184.

Forghani, G., F. Moore and A. Qishlaqi, 2012, The Concentration and Partitioning of Heavy Metals in Surface Sediments of the Maharlu Lake, SW Iran: Soil Sediment Contam., **v**. 21, p. 872–888.

Förstner, U. and G. T. W. Wittmann, 1983, Metal pollution in the aquatic environment. Springer, Berlin Heidelberg New York, 247-269 p.

Ghrefat, H. and N. Yusuf, 2006, Assessing Mn, Fe, Cu, Zn, and Cd pollution in bottom sediments of Wadi Al-Arab Dam, Jordan: Chemosphere, **v**. 65, p. 2114-2121.

Giridharan, L., T. Venugopal and M. Jayaprakash, 2010, Identification and evaluation of hydrogeochemical processes on river Cooum, South India: Environ. Monit. Assess., **v**. 162, p. 277–289.

Håkanson, L., 1980, Ecological risk index for aquatic pollution control, a sedimentological approach: Water Res., **v**. 14, p. 975-1001.

Hong Wu, G., S. Cao, Sh. Chen, and F. Cao, 2011, Accumulation and remobilization of metals in superficial sediments in Tianjin, China: Environ. Monit. Assess., **v**. 173, p. 917–928.

Hounslow, A. W., 1995, water quality data :Analysis and interpretation, CRC-Press, 1st editation, PP.416.

Jaiswal, P.C., 2004, Soil, plant and water analysis, Kalyani Publishers, Delhi, India, 441 p.

JingLan, F., W. GuoLiang, S. JianHui, S. ShengPeng and L. XiangFu, 2010, Metals in water and surface sediments from Henan reaches of the Yellow River, China: J. Sci. China. Chem., **v**. 53, p. 1217–1224.

Kabata-Pendias, A., 2011, Trace Elements in Soils and Plants, 4th ed. CRC Press, Boca Raton, FL.