

ORIGINAL ARTICLE

Source Identification and Distribution of Lead, Copper, Zinc, Nickel, Chromium and Vanadium in Surface Sediments of Caspian Sea

Seyed Javad Hashemi¹,
Alireza Riahi Bakhtiari²,
Raziyeh Lak³

¹ MSc Student in Environmental Engineering, Faculty of Natural Resources and Marine Science, Tarbiat Modares University, Noor, Iran
² Department of Environmental Engineering, Faculty of Natural Resources and Marine Science, Tarbiat Modares University, Noor, Iran

³ Institute of Earth Sciences, Geological Survey and Mineral Exploration, Noor, Iran

(Received January 21, 2013 ; Accepted March 5, 2013)

Abstract

Background and purpose: This study aimed to determine the origin and distribution of lead, copper, zinc, nickel, chromium and vanadium in surface sediments of Mazandaran coastline (southeastern coast of the Caspian Sea).

Materials and methods: Surface sediment samples were collected from four transects in Tonekabon, Noshahr, Babolsar and Amir abad port, at three different depths of 5, 15 and 30 m in July 2012. Metals concentration were determined by ICP - OES.

Results: The metals in the studied areas were found to be from natural sources, probably due to weathering of rock and soils erosion transported by rivers into the sea. Significant difference was seen in the mean total concentration of metals along the four transect when the distance from the shore increased. The mean concentration of metals along the coast from east to west showed a significant increase. Among the metals, the highest concentrations was found for zinc (104 µg/g) at 30 m depth in Babolsar transect and the lowest concentration was found for copper (8.72 µg/g) at 5 m depth in Amir abad port transect.

Conclusion: Total concentrations of metals were lower than standard levels (SQGs and NOAA). Moreover, the risk assessment code (the presence of metals in the exchangeable fraction) did not show any risk from copper, zinc, nickel, chromium and vanadium, but it showed only a low risk for lead. This study found that the studied metals have low-risk for local environment.

Keywords: Heavy metals, source identification, surface sediments, transect, Caspian Sea

J Mazand Univ Med Sci 2013; 23(Supple 1): 36-50 (Persian).

منشأیابی و پراکنش فلزات سرب، مس، روی، نیکل، کروم و وانادیم در رسوبات سطحی سواحل دریای خزر

سید جواد هاشمی^۱

علیرضا ریاحی بختیاری^۲

راضیه لک^۳

چکیده

سابقه و هدف: این مطالعه به منظور تعیین منشاء و بررسی پراکنش فلزات سرب، مس، روی، نیکل، کروم و وانادیم در رسوبات سطحی (جنوب شرقی دریای خزر (حذف) سواحل مازندران انجام شد.

مواد و روش‌ها: نمونهبرداری از رسوبات سطحی^۴ نیم خط تنکابن، نوشهر، بابلسر و بندر امیرآباد در^۳ عمق متفاوت^{۵، ۱۵ و ۳۰} متری، در تیر ماه ۱۳۹۱ انجام پذیرفت. غلظت فلزات در بخش‌های مختلف ژئوشیمیایی رسوبات توسط دستگاه ICP-OES تعیین گردید.

یافته‌ها: به طور کلی منشاء فلزات در منطقه، طبیعی و ناشی از فرایش خاک و سنگ‌های حوضه آبریز رودخانه‌های ورودی به دریا به دست آمد. همچنین میانگین غلظت کلی فلزات در امتداد نیم خط‌های مورد مطالعه با افزایش فاصله از ساحل افزایش معنی‌داری را نشان دادند. علاوه بر این میانگین غلظت کلی فلزات مورد مطالعه در امتداد ساحل از شرق به غرب نیز افزایش معنی‌داری را نشان دادند. در منطقه مورد مطالعه بیشترین غلظت برای فلز روی با $\mu\text{g/g}$ در عمق^{۳۰} متری نیم خط بابلسر و کمترین غلظت برای فلز مس با $\mu\text{g/g}$ در عمق^۵ متری نیم خط بندر امیرآباد به دست آمد.

استنتاج: غلظت کلی فلزات در رسوبات سطحی متناظر مورد مطالعه در مقایسه با استانداردهای جهانی SQGs و NOAA پایین‌تر بود. علاوه بر این کد ارزیابی ریسک (که بر مبنای درصد حضور فلزات در بخش تبدیلی تعریف شده است (حذف) نیز برای فلزات مورد مطالعه عدم ریسک و فقط برای سرب ریسک پایین را نشان داد. بنابراین از نتایج می‌توان استنباط کرد که فلزات مورد بررسی برای محیط زیست محلی کم خطر هستند.

واژه‌های کلیدی: فلزات سنگین، منشأیابی، رسوبات سطحی، نیم خط، دریای خزر

مقدمه

رویه سمت، منابع گسترده، پایداری و تجمع زیستی به عنوان یک مشکل مهم در محیط دریایی در نظر گرفته می‌شوند^(۲). فاضلاب‌های صنعتی، روابط‌های رسویات نقش مهمی را به عنوان حامل و مخزنی برای آلاینده‌ها از جمله فلزات سنگین در محیط‌های آبی ایفا می‌کنند^(۱). فلزات به علت برخی خصوصیات به

مؤلف مسئول: علیرضا ریاحی بختیاری - استادیار گروه محیط‌زیست، دانشکده منابع طبیعی و علوم دریایی، دانشگاه تربیت مدرس
 ۱. دانشجوی مقطع کارشناسی ارشد محیط‌زیست، دانشکده منابع طبیعی و علوم دریایی، دانشگاه تربیت مدرس، نور، ایران
 ۲. گروه محیط‌زیست، دانشکده منابع طبیعی و علوم دریایی، دانشگاه تربیت مدرس، نور، ایران
 ۳. پژوهشکده علوم زمین، سازمان زمین‌شناسی و اکتشافات معدنی کشور، نور، ایران
 تاریخ دریافت: ۱۳۹۱/۱۲/۱۵ تاریخ ارجاع چهت اصلاحات: ۱۳۹۱/۱۲/۲۰ تاریخ تصویب: ۱۳۹۱/۱۲/۱۵

مستقیم فاضلاب‌های شهری و صنعتی ورودی به دریا و رودخانه‌های منتهی به آن را می‌توان عمده‌ترین منابع ورود آلاینده‌ها به دریای خزر دانست(۱۳،۱۴). آنالیز فلزات در بخش‌های مختلف ژئوشیمیایی رسوبات در نقاط مختلف جهان در مطالعات زیادی گزارش شده است.

Yap و همکاران (۲۰۰۲) غلظت فلزات مس، سرب و روی را در ۴ بخش ژئوشیمیایی رسوبات منطقه جذر و مدی در سواحل غربی مالزی بررسی و منشاء فلزات را تعیین نمودند. نتایج این تحقیق در همه ایستگاه‌ها بر اساس درصد حضور فلزات در هر بخش، به ترتیب از بیش ترین به کمترین مقدار برای سرب و روی در بخش پایدار، اکسیدهای آهن و منگنز، آلی، تبادلی و برای مس در بخش پایدار، آلی، اکسیدهای آهن و منگنز، تبادلی به دست آمد(۱۵).

Guven (۲۰۰۸) غلظت فلزات مس، کروم، سرب و روی را در ۴ بخش ژئوشیمیایی رسوبات خلیج ازمیر به دست آورد. نتایج میان آن است که دو فلز کروم و مس در بخش آلی بیش ترین مقدار را داشتند. همچنین سرب در بخش باند شده به اکسیدهای آهن و منگنز تجمع بیشتری یافته در حالی که فلز روی در تمامی بخش‌ها به یک نسبت وجود داشت(۱۶). از دیگر مطالعات مشابه می‌توان به بررسی‌های Li و همکاران (۲۰۰۱)، Ahmad و همکاران (۲۰۰۷)، Gorkem و Duyusen (۲۰۰۹)، اشاره کرد(۱۷-۱۹). هدف از این مطالعه که در سال ۱۳۹۱ به انجام رسید، تعیین منشاء فلزات سرب، مس، روی، نیکل، کروم و وانادیم از طریق آنالیز فلزات در بخش‌های مختلف ژئوشیمیایی رسوبات سطحی سواحل جنوب شرقی دریای خزر و همچنین بررسی روند تغییرات غلظت و پراکنش آن‌ها در امتداد ساحل و با افزایش عمق از ساحل در امتداد نیم خط‌های نمونه‌برداری می‌باشد. علاوه بر این برای رسیدن به درک بهتری از وضعیت آلودگی رسوبات به فلزات در منطقه مورد مطالعه میانگین غلظت فلزات با استاندارهای

کشاورزی، حمل و نقل، سوزاندن سوخت‌های فسیلی، هوازدگی و فرسایش سنگ و خاک از جمله منابع ورود این فلزات به پیکره‌های آبی می‌باشدند(۳). بسیاری از مطالعات نشان داده‌اند که فلزات در رسوبات به طور قابل توجهی می‌توانند روی سلامت اکوسیستم‌های دریایی تأثیر داشته باشند(۴،۵). با توجه به این که رفتار زیست محیطی فلزات در رسوبات شدیداً وابسته به فرم شیمیایی آن‌ها است، که تحرک، دسترسي زیستي و سمیت آن‌ها را برای موجودات زنده تحت تأثیر قرار می‌دهد(۶)، بنابراین فقط اندازه‌گیری غلظت کلی فلزات نمی‌تواند اطلاعات کافی در مورد تحرک، دسترسي زیستي و در نتیجه خطرات برای اکوسیستم‌های دریایی را به دست دهد(۷). این مسئله، لزوم انجام مطالعات تفکیک شیمیایی را به منظور دستیابی به منشاء و نوع پوندها، ضروری می‌سازد. در واقع تقسیم‌بندی در میان اشکال مختلف فیزیکوشیمیایی یک نقش مهم در تعیین اثرات بیولوژیکی فلزات پیوند شده با رسوبات و در تعیین تبادل فلز بین رسوب و آب بازی می‌کند. که این تقسیم‌بندی تا حد زیادی تحت تأثیر ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی رسوبات است(۸). دریای خزر بزرگ‌ترین حوضه محصور خشکی در جهان است(۹)، که به وسیله ۵ کشور ساحلی روسیه، قزاقستان، ترکمنستان، ایران و آذربایجان احاطه شده است(۱۰). آلودگی‌های مختلف زیست محیطی از منابع طبیعی و انسانی به این دریا وارد می‌شوند(۱۱). فلزات سمی از جمله آلاینده‌های متدالو ورودی به این منطقه محسوب می‌شوند. بخشی از این آلاینده‌ها دارای منشاء طبیعی ناشی از غلظت زمینه‌ای آن‌ها در خاک و سنگ‌های منطقه می‌باشدند(۱۰،۱۲). علاوه بر این توسعه فعالیت‌های ساحلی و برون ساحلی استخراج، پالایش و بهره‌برداری از نفت، نشت چاه‌ها، انتقال و پالایش نفت، انجار خطوط لوله و چاه‌های نفت، تصادفات محتمل، آب موتورخانه و آب تعادل کشته‌ها، پسماندهای تأسیسات ساحلی و فرا ساحلی استخراج نفت در کنار تخلیه

رسوبات سطحی سواحل جنوب شرقی دریای خزر انجام شد. در هر نیم خط نمونه های رسوب از لایه سطحی (۰-۵ سانتی متری) و از ۳۰ عمق متفاوت، ۵ و ۳۰ متری و با ۳ تکرار در هر عمق که در مجموع ۳۶ نمونه را تشکیل دادند، با دستگاه نمونه بردار (گраб ون وین)^۳ جمع آوری شد. انتخاب محل های نمونه برداری بر اساس حضور منابع آلاینده، توزیع آنها، پیوستن رودخانه ها به دریا، مناطق با اهمیت بندرگاهی و حمل و نقل، امکانات و تجهیزات موجود و سهولت دسترسی به محل جهت انجام نمونه برداری صورت گرفت. نمونه ها در یونولیت محتوی یخ به آزمایشگاه داشکده منابع طبیعی دانشگاه تربیت مدرس انتقال داده و در آن جا تا انجام مراحل بعدی در سردخانه، در دمای ۲۰-۲۰ درجه سانتی گراد نگهداری شدند. تصویر شماره ۱ موقعیت نیم خط های نمونه برداری را در طول ساحل نشان می دهد. مشخصات نیم خط های مورد مطالعه نیز در جدول شماره ۱ آمده است.



تصویر شماره ۱: موقعیت ایستگاه های نمونه برداری در طول نیم خط های تنكابن، نوشهر، بابلسر و بندر امیرآباد

آماده سازی نمونه ها
جهت خشک کردن نمونه های رسوب پس از توزین و

3. Van Veen Grab

بین المللی کیفیت رسوب آمریکا (NOAA)^۱ و استاندارد کیفیت رسوب کانادا (SQGs)^۲ مقایسه خواهد شد. در ادامه جهت ارزیابی تحرک و دسترسی زیستی فلزات در رسوبات سطحی منطقه مورد مطالعه کد ارزیابی ریسک برای آنها محاسبه می شود.

مواد و روش ها

منطقه مورد مطالعه

منطقه مورد مطالعه سواحل جنوب شرقی دریای خزر حد فاصل تنكابن تا بندر امیرآباد در استان مازندران را در بر می گیرد، که بین طول های جغرافیایی $51^{\circ}00' E$ - $51^{\circ}21' E$ تا $49^{\circ}46' E$ - $53^{\circ}07' E$ و عرض های جغرافیایی $36^{\circ}11' N$ - $36^{\circ}54' N$ واقع شده است. در این محدوده می توان به وجود رودخانه های تجن و نکاء به عنوان مهم ترین رودخانه های شرق مازندران، رودخانه های چالوس، هراز، تالار و بابل رود به عنوان مهم ترین رودخانه های مرکزی مازندران و رودخانه چشم خیله در غرب مازندران اشاره کرد، که این رودخانه ها بار معلق زیادی را از طریق فرسایش، وارد دریا می کنند.^{۲۰} همچنین می توان به وجود بنادر نوشهر و امیرآباد که باعث تردد کشتی ها و نفتکش ها در منطقه می شوند، اشاره کرد. علاوه بر این فعالیت های مختلف انسانی مانند حضور گردشگران و به دنبال آن تردد وسایل نقلیه، فعالیت های کشاورزی و وجود کارخانه ها در اطراف ساحل از نکات قابل توجه هستند.

نمونه برداری

در این مطالعه سعی شد منشاء و غلظت کلی فلزات در امتداد ساحل و هم با فاصله از ساحل با افزایش عمق مورد بررسی و ارزیابی قرار گیرد. بر این اساس در محدوده مورد مطالعه نمونه برداری از ۱۲ ایستگاه در ۴ نیم خط عمود بر ساحل در مجاورت شهرهای تنكابن، نوشهر، بابلسر و امیرآباد در تیر ماه سال ۱۳۹۱ از

1. National Oceanic and Atmospheric Administration (NOAA)
2. Interim Sediment Quality Guideline (Environment Canada) (ISQG)

جدول شماره ۱: مشخصات نیم خط های تکابن، نوشهر، بابلسر و بندر امیرآباد

موقعیت نیم خط ها	ایستگاه	فاصله از ساحل (m)	عرض جغرافیایی	طول جغرافیایی	موقعیت جغرافیایی	توصیف ایستگاه های نمونه برداری
تکابن	۵A	۳۹۱	"۲۱۰۰۵۱	"۱۴۶۰۳۶	منطقه شهری، تفریحی	
نوشهر	۱۵A	۲۹۴۰	"۲۰۱۰۵۱	"۱۶۴۷۰۳۶	منطقه شهری، وجود بندر تجاری، فعالیت های کشتی ای و حمل و نقل نفتی، منطقه تفریحی	
نوشهر	۱۵B	۳۴۵۵	"۴۲۲۴۰۵۱	"۴۷۴۸۰۳۶	منطقه شهری، وجود بندر تجاری، فعالیت های کشتی ای و حمل و نقل نفتی، منطقه تفریحی	
بابلسر	۳۰A	۶۰۲۴	"۱۷۰۰۵۱	"۱۸۴۸۰۳۶	منطقه شهری، تفریحی، وجود بندر تجاری، فعالیت های کشتی ای و حمل و نقل نفتی، منطقه تفریحی	
بابلسر	۳۰B	۷۹۸۰	"۴۳۳۴۰۵۱	"۱۶۴۱۰۳۶	منطقه شهری، تفریحی، وجود بندر تجاری، فعالیت های کشتی ای، حمل و نقل نفتی	
بندر امیرآباد	۵C	۱۱۲۹	"۰۲۳۹۰۵۲	"۱۳۳۰۳۶	منطقه شهری، تفریحی، وجود بندر تجاری، فعالیت های کشتی ای، حمل و نقل نفتی	
بابلسر	۱۵C	۳۹۰۵	"۵۱۲۸۰۵۲	"۴۴۳۰۳۶	منطقه شهری، تفریحی، وجود بندر تجاری، فعالیت های کشتی ای، حمل و نقل نفتی	
بندر امیرآباد	۳۰C	۸۳۷۹	"۳۷۳۷۰۵۲	"۰۷۴۷۰۳۶	منطقه شهری، تفریحی، وجود بندر تجاری، فعالیت های کشتی ای، حمل و نقل نفتی	
بندر امیرآباد	۵D	۲۴۴۴	"۵۷۰۷۰۵۳	"۴۷۴۹۰۳۶	منطقه شهری، تفریحی، وجود بندر تجاری، فعالیت های کشتی ای، حمل و نقل نفتی	
بندر امیرآباد	۱۵D	۷۳۹۶	"۴۱۰۷۰۵۳	"۲۷۵۲۰۳۶	منطقه شهری، تفریحی، وجود بندر تجاری، فعالیت های کشتی ای، حمل و نقل نفتی	
بندر امیرآباد	۳۰D	۱۲۰۱۰	"۴۹۰۷۰۵۳	"۵۷۵۴۰۳۶	منطقه شهری، تفریحی، وجود بندر تجاری، فعالیت های کشتی ای، حمل و نقل نفتی	

آنالیز فلزات در بخش های مختلف ژئوشیمیایی رسوبات آنالیز فلزات در بخش های ژئوشیمیایی رسوبات به وسیله روش اصلاح شده (SET) (Li³⁺) و همکاران، Yap و همکاران، (۲۰۰۲) به شرح ذیل انجام پذیرفت (۱۵، ۱۷):

۱- فرم تبادلی: در حدود ۱۰ گرم از هر نمونه رسوب

خشک شده به طور متناوب به مدت ۳ ساعت با ۵۰ میلی لیتر از استات آمونیوم ۱ مولار (NH₄CH₃COO) و pH ۷ در دمای اتاق توسط دستگاه تکان دهنده (مدل OS1OLD، ساخت شرکت فن آوران سهند آذر) تکان داده شد.

۲- فرم احیاء: ماده باقیمانده از بخش قبلی به طور متناوب برای مدت ۳ ساعت با ۵۰ میلی لیتر از هیدروکسیل آمونیوم کلرید (NH₂OH.HCl) ۰.۲۵ مولار، اسیدی شده تا pH برابر ۲ با HCl در دمای اتاق بر روی دستگاه تکان دهنده، تکان داده شد.

۳- فرم وابسته به مواد آلی: ماده باقیمانده از مرحله قبل با ۲۰ میلی لیتر، H₂O₂ ۳۰ درصد در حمام آبی در دمای ۹۰ تا ۹۵ درجه سانتی گراد اسیدی شد و بعد از سرد شدن به طور متناوب به مدت ۳ ساعت با استات آمونیوم ۱ مولار pH برابر ۲ شده با استفاده از HCl، در دمای اتاق بر روی دستگاه تکان دهنده، تکان داده شد.

اندازه گیری وزن تر، به مدت ۷۲ ساعت در فریز درایر در دمای -۶۳- درجه سانتی گراد قرار داده شدند تا به وزن ثابتی برسند. نمونه های خشک شده توزین گردیده و درصد رطوبت برای هر نمونه به دست آمد. سپس رسوبات خشک شده با استفاده از الک ۶۳ میکرون برای حذف موجودات ریز مرده و یکنواخت شدن، غربال شدند.

تعیین غلظت کلی فلزات در نمونه های رسوب برای تعیین غلظت کلی فلزات در نمونه های رسوب از روش ارائه شده توسط Yap و همکاران (۲۰۰۲) استفاده شد (۱۵). در این روش حدود ۱ گرم از هر نمونه رسوب خشک و یکنواخت شده توسط ترکیبی از اسید نیتریک (۶۹ درصد) و اسید پر کلریک (۶۰ درصد) با نسبت ۴:۱ بر روی دستگاه هضم کننده، ابتدا در دمای پایین (۴۰ درجه) به مدت ۱ ساعت و سپس در دمای ۱۴۰ درجه به مدت ۳ ساعت هضم گردید. در ادامه نمونه های هضم شده تا ۲۵ ml با استفاده از آب دو بار تقطیر شده (DDW)¹ رقیق و با کاغذ صافی و اتمن شماره ۱ صاف گردیدند. بعد از فیلتر کردن و رقیق سازی، غلظت کلی فلزات در نمونه های رسوب توسط دستگاه ICP-OES (Varian ۷۳۵) (مدل ICP-OES ۷۳۵) تعیین شد.

3. Sequential Extraction Technique

1. Double Distilled Water
2. Coupled Plasma-optical emission spectrometer

آنالیزهای آماری

برای هر فلز میانگین غلظت کلی و انحراف استاندارد در نمونه‌های رسوب محاسبه شد. به منظور بررسی پراکنش نرمال نتایج از آزمون Shapiro-Wilk استفاده شد. بررسی وجود یا عدم وجود اختلاف معنی‌دار بین داده‌های حاصل از ایستگاه‌های مورد مطالعه با استفاده از تجزیه واریانس یک‌طرفه (Anova one way) و آزمون چند دامنه دانکن صورت گرفت. کلیه آنالیزهای آماری با استفاده از نرم افزار SPSS ۱۹ و رسم نمودارها با استفاده از نرم افزار Sigma plot ۱۱ انجام شد.

یافته‌ها

۱-۳ غلظت کلی فلزات در نمونه‌های رسوبات سطحی نتایج حاصل از این تحقیق شامل میانگین غلظت کلی فلزات، انحراف استاندارد، حداقل و حداکثر غلظت فلزات نمونه‌های رسوب در هر ایستگاه در جدول شماره ۲ نشان داده شده است.

۴- فرم پایدار: ماده باقیمانده از مرحله سوم توسط ترکیبی از اسید نیتریک (۶۹ درصد) و اسید پرکلریک (۶۰ درصد) با نسبت ۱:۴ بر روی دستگاه هضم کننده ابتدا در دمای پایین (۴۰ درجه) به مدت ۱ ساعت و سپس در دمای ۱۴۰ درجه به مدت ۳ ساعت هضم گردید. ماده باقیمانده از هر بخش قبل از انجام مرحله بعد وزن شد. ماده باقیمانده تا حجم نهایی ۸۰ میلی لیتر با استفاده از آب دو بار تقطیر شده رقیق و سپس با کاغذ صافی واتمن شماره ۱ صاف گردید، سپس محلول صاف شده در ظروف پلی اتیلنی مخصوص نگهداری شد. بعد از فیلتر کردن و رقیق‌سازی، غلظت فلزات در بخش‌های مختلف ژئوشیمیابی رسوبات توسط دستگاه ICP-OES (مدل ۷۳۵ Varian) تعیین شد. لازم به ذکر است، برای حصول اطمینان از عدم وجود ناخالصی در غلظت‌های گزارش شده نهایی فلزات، در طول آزمایش از نمونه‌های Blank استفاده و در نهایت غلظت به دست آمده از آین نمونه‌ها از غلظت‌های به دست آمده از نمونه‌های رسوب کم شد.

جدول شماره ۲: حداقل، حداکثر، انحراف استاندارد و میانگین غلظت کلی فلزات سرب، مس، روی، نیکل، کروم و وانادیم

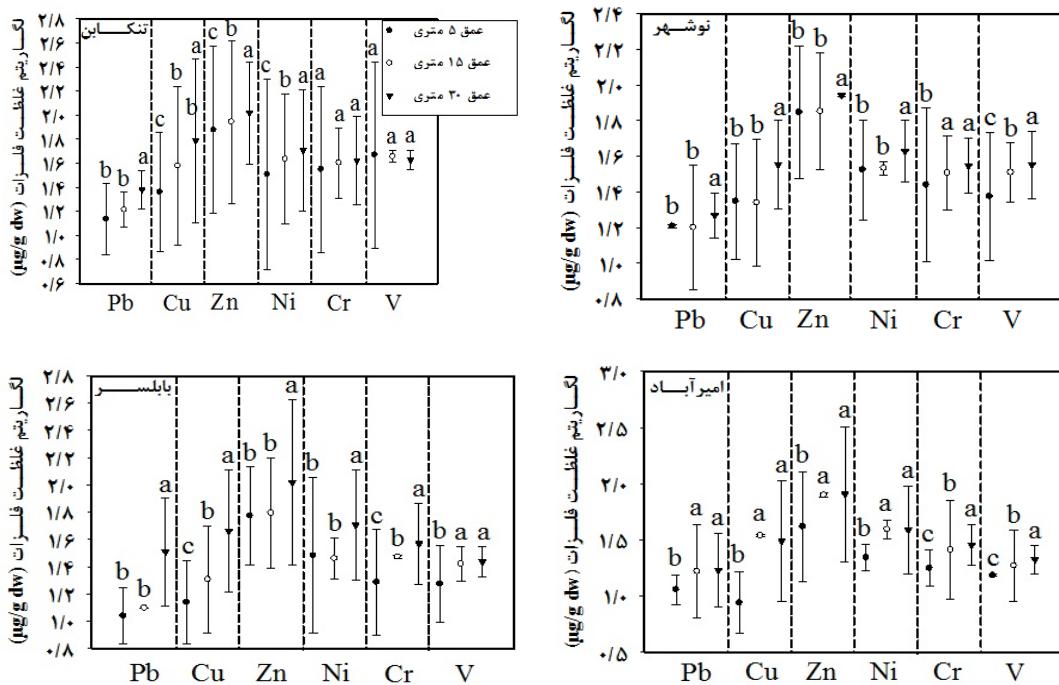
V	Cr	Ni	Zn	Cu	Pb		ایستگاه
۵/۹۶ ± ۴۶/۷	۴/۸۷ ± ۳۵/۳	۰/۱ ± ۳۲/۲	۴/۹۶ ± ۷۵/۵	۰/۳۱ ± ۲۲/۹	۱/۹۷ ± ۱۳/۶	Mean ± S.D.	۵A
۵۱/۹ - ۴۰/۲	۴۰ - ۳۰/۳	۳۲/۳ - ۳۲/۱	۸۰/۴ - ۷۰/۴	۲۳/۲ - ۲۲/۶	۱۵/۶ - ۱۱/۷	Min - Max	
۱/۱۱ ± ۴۵/۳	۱/۹۵ ± ۴۰	۳/۴۳ ± ۴۳/۱	۴/۷۴ ± ۸۷/۹	۴/۵۷ ± ۳۷/۸	۱/۳۹ ± ۱۶/۳	Mean ± S.D.	۱۵A
۴۶/۲ - ۴۴/۰۷	۴۲/۳ - ۳۸/۸	۴۷/۱ - ۴۱/۱	۹۳/۳ - ۸۷/۵	۴۳ - ۳۴/۹	۱۷/۹ - ۱۵/۳	Min - Max	
۱/۲ ± ۴۲/۴	۲/۴۳ ± ۴۱/۵	۳/۱۹ ± ۵۰/۹	۲/۶۶ ± ۱۰۳/۸	۴/۷۶ ± ۶۱/۲	۱/۴۴ ± ۲۳/۸	Mean ± S.D.	۳۰A
۴۳/۵ - ۴۱/۱	۳۴/۵ - ۴۳/۱	۵۴/۲ - ۴۹/۹	۱/۵۵ - ۱۰/۸	۵۵/۷ - ۶۷/۳	۲۴/۸ - ۲۲/۲	Min - Max	
۲/۲۹ ± ۲۲/۶	۲/۷ ± ۲۷/۴	۰/۵۲ ± ۳۳/۴	۲/۲۹ ± ۷۰/۲	۰/۱۷ ± ۲۲/۲	۰/۹۷ ± ۱۶/۰۹	Mean ± S.D.	۵B
۲۶/۳ - ۲۲/۲	۲۵/۸ - ۳۰/۵	۳۳/۹ - ۳۲/۹	۷۲/۸ - ۶۸/۳	۲۲/۶ - ۲۱/۷	۱۶/۸ - ۱۴/۹	Min - Max	
۱/۴۷ ± ۳۲/۲	۱/۶ ± ۳۲	۱/۰۹ ± ۳۴/۰۹	۲/۱۱ ± ۷۱/۱	۰/۱۴ ± ۲۱/۸	۰/۱۷ ± ۱۵/۸	Mean ± S.D.	۱۵B
۳۳/۷ - ۳۰/۸	۳۳/۶ - ۳۰/۴	۳۴/۷ - ۳۲/۸	۷۳/۳ - ۶۹/۰۸	۲۲/۳ - ۲۱/۷	۱۶/۰۵ - ۱۵/۷	Min - Max	
۰/۶۴ ± ۳۵/۶	۰/۷ ± ۳۵/۱	۰/۶۷ ± ۴۲/۳	۰/۹۸ ± ۸۷/۵	۰/۵۶ ± ۳۵/۷	۱/۱۳ ± ۱۸/۵	Mean ± S.D.	۳۰B
۳۶/۰۷ - ۳۴/۹	۳۵/۹ - ۳۴/۶	۴۲/۸ - ۴۱/۵	۸۸/۶ - ۸۵/۷	۳۶/۳ - ۳۵/۴	۲۰/۰۶ - ۱۷/۷	Min - Max	
۰/۵۲ ± ۱۸/۸	۰/۲ ± ۱۹/۳	۰/۲۶ ± ۳۰/۴	۰/۱۳ ± ۵۹/۴	۰/۱۳ ± ۱۳/۸	۰/۰۵ ± ۱۰/۹	Mean ± S.D.	۵C
۱۹/۳ - ۱۸/۳	۱۵/۵ - ۱۹/۱	۳۰/۶ - ۳۰/۱	۵۹/۹ - ۵۹/۰۴	۱۴/۱ - ۱۳/۵	۱۱/۳ - ۱۰/۳	Min - Max	
۰/۷۴ ± ۲۶/۳	۱/۰۲ ± ۲۹/۷	۱/۴۱ ± ۲۸/۹	۲/۰۳ ± ۹۲/۲	۲/۴۵ ± ۲۰/۲	۱ ± ۱۲/۵	Mean ± S.D.	۱۵C
۲۷/۲ - ۲۵/۸	۲۸/۹ - ۳۰/۹	۳۰/۴ - ۲۷/۵	۶۴/۸ - ۵۹/۸	۱۷/۷ - ۲۲/۶	۱۳/۷ - ۱۱/۹	Min - Max	
۱/۲۹ ± ۲۷/۳	۱/۹۸ ± ۳۷/۱	۲/۰۵ ± ۵۰/۸	۴/۰۳ ± ۱۰/۴	۲/۸۱ ± ۴۵/۸	۲/۴۸ ± ۳۲/۲	Mean ± S.D.	۳۰C
۲۸/۸ - ۲۶/۴	۳۴/۸ - ۳۸/۴	۵۳/۴ - ۴۸/۳	۱۰/۷/۱ - ۹۹/۴	۴۲/۷ - ۴۸	۳۵/۱ - ۳۰/۵	Min - Max	
۱/۰۲ ± ۱۵/۲	۱/۴۵ ± ۱۷/۷	۱/۳۱ ± ۲۰/۰۱	۳/۰۶ ± ۴۱/۷	۱/۸۹ ± ۸/۷۷	۰/۷۶ ± ۱۱/۳	D.Mean ± S	۵D
۱۵/۸ - ۱۴/۰۹	۱۸/۷۷ - ۱۶/۰۶	۲۱/۱ - ۱۸/۵	۴۴/۵ - ۴۳/۴	۱۰/۹ - ۷/۶۱	۱۷/۱ - ۱۰/۶	Min - Max	
۰/۴۸ ± ۱۵/۵	۰/۴۳ ± ۲۵/۸	۱/۲ ± ۳۹/۲	۰/۹۶ ± ۷۹/۱	۱/۰۱ ± ۳۴/۵	۰/۳۸ ± ۱۶/۵	D.Mean ± S	۱۵D
۱۹/۱ - ۱۸/۲	۲۶/۱ - ۲۵/۴	۳۸/۱ - ۴۰/۵	۸۰/۰۶ - ۷۸/۱	۳۵/۱ - ۳۳/۳	۱۶/۹ - ۱۶/۱	Min - Max	
۰/۷۸ ± ۲۱/۱	۱/۵۱ ± ۲۸/۵	۲/۴۵ ± ۳۸/۷	۳/۹۹ ± ۸۰/۸	۳/۴۱ ± ۳۰/۸	۰/۴۶ ± ۱۶/۹	D.Mean ± S	۳۰D
۲۱/۷ - ۲۰/۲	۲۹/۸ - ۲۶/۸	۴۱/۱ - ۳۶/۲	۸۴/۶ - ۷۶/۶	۲۷ - ۳۳/۳	۱۷/۴ - ۱۶/۵	Min - Max	

وانادیم در نیم خط تنکابن که روند نسبتاً کاهشی را با افزایش فاصله از ساحل نشان می دهد که این کاهش غلظت نیز از لحاظ آماری معنی دار نمی باشد ($p > 0.05$). این روند افزایش غلظت می تواند متأثر از عوامل مختلفی باشد. از جمله این عوامل، روند افزایشی شیب در ساحل دریا با افزایش عمق است.

تصویر شماره ۳ نمودارهای تغییرات شیب دریا را در امتداد نیم خط های مورد مطالعه با افزایش فاصله از ساحل نشان می دهد. این تصویر با استفاده از نقشه توپوگرافی ۱/۵۰۰۰۰ دریای خزر تهیه شده از سازمان زمین شناسی کشور تنظیم گردیده است. در این شکل محور طولی نشان دهنده فاصله از ساحل بر حسب متر در امتداد نیم خط های نمونه برداری و محور عرضی نشان دهنده درصد شیب در ایستگاه های نمونه برداری می باشد. همان طور که در تصویر نشان داده شده است نمودارهای شیب در امتداد نیم خط های نمونه برداری به ویژه برای ۲ نیم خط نوشهر و تنکابن روند شدیداً افزایشی را نشان می دهد.

۱-۳-۱ بررسی روند تغییرات میانگین غلظت کلی فلزات در امتداد نیم خط های نمونه برداری با افزایش فاصله از ساحل تصویر شماره ۲ روند تغییرات میانگین غلظت کلی فلزات سرب، مس، روی، نیکل، کروم و وانادیم در امتداد هر یک از ۴ نیم خط تنکابن، نوشهر، بابلسر و بندر امیرآباد را با افزایش فاصله از ساحل نشان می دهد. در این تصویر و همچنین در تصاویر شماره ۴ و ۵ برای نمایش بهتر نتایج این تحقیق از لگاریتم میانگین غلظت کلی فلزات و لگاریتم انحراف استاندارد استفاده شد. حروف a, b, c و d نیز نشان دهنده وجود یا عدم وجود اختلاف معنی دار بین داده ها در ایستگاه های مورد مطالعه می باشند.

به طور کلی غلظت فلزات سرب، مس، روی، نیکل، کروم و وانادیم افزایش معنی داری را در طول هر ۴ نیم خط مورد مطالعه با افزایش فاصله از ساحل نشان می دهد ($p < 0.01$), به جز برای فلز کروم در نیم خط تنکابن که با وجود افزایشی بودن روند غلظت این افزایش از لحاظ آماری معنی دار نمی باشد ($p > 0.05$) و

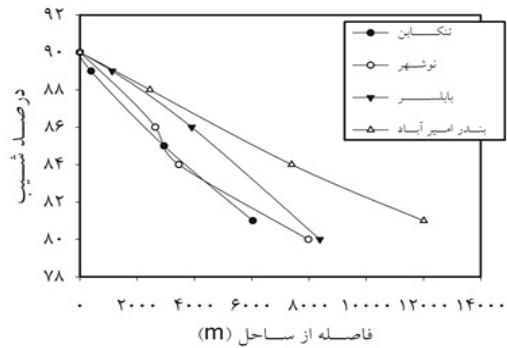
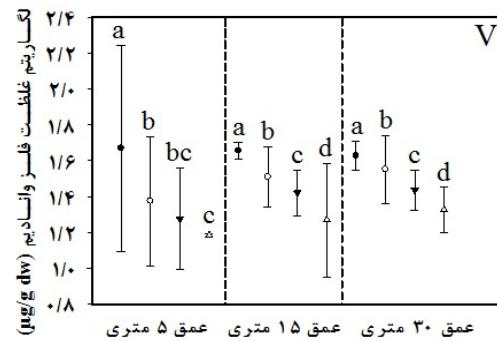
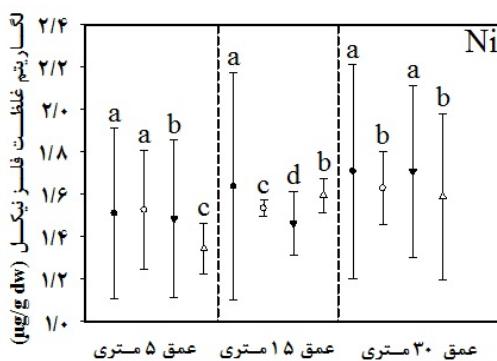


تصویر شماره ۲: روند تغییرات میانگین غلظت کلی فلزات سرب، مس، روی، نیکل، کروم و وانادیم در امتداد نیم خط های تنکابن، نوشهر، بابلسر و بندر امیرآباد با افزایش فاصله از ساحل

شکست موج در سواحل دریای خزر باعث جابه جایی ذرات بستر به سمت دریا می شوند(۲۵).

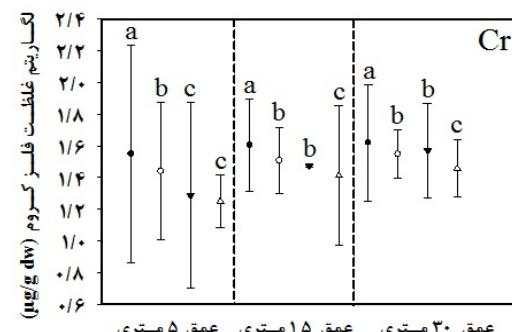
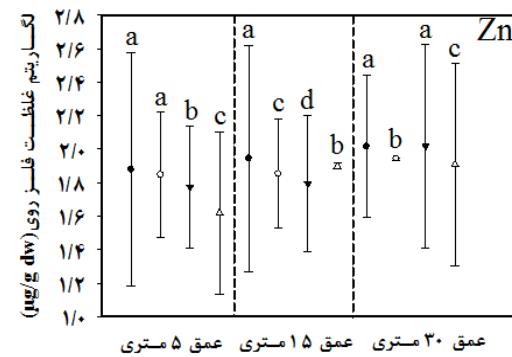
مطالعه ای دیگر توسط لشت نشایی و همکاران در سواحل جنوبی دریای خزر نیز نشان داد که مقدار قطر متوسط ذرات از ساحل به سمت دریا کاهش پیدا می کند که جهت انتقال رسوب عمود بر ساحل به سمت دریا را نشان می دهد(۲۶). با توجه به این که تجمع فلزات در رسوبات ریز دانه به علت افزایش سطح بیشتر صورت می گیرد، این عامل را نیز می توان یکی از عوامل این افزایش غلظت به حساب آورد(۲۷).

۲-۱-۳ بررسی روند تغییرات میانگین غلظت کلی فلزات در امتداد ساحل از شرق به غرب در بین عمق های یکسان تصویر شماره ۴ روند تغییرات میانگین غلظت کلی فلزات سرب، مس، روی، نیکل، کروم و وانادیم را در امتداد ساحل از شرق به غرب جهت مقایسه بین عمق های یکسان نشان می دهد.



تصویر شماره ۳: روند تغییرات شبیه در امتداد نیم خط های تکابن، نوشهر، بابلسر و بندر امیر آباد

براساس تحقیقات صورت گرفته توسط کومار و اینمن (۱۹۷۰)، گالوین و همکاران (۱۹۷۲)، دیگارد و همکاران (۱۹۸۶) و کامفیوس و همکاران (۱۹۸۶) خصوصیات هندسی بستر دریا (شبیه ساحل) و مشخصات امواج (ارتفاع، پریود و جهت موج) از مهم ترین عوامل مؤثر بر انتقال رسوبات به سمت دریا شناخته شده اند(۲۴-۲۱). مطالعات اخیر توسط لشت نشایی نشان داده است که وجود جریان های برگشتی ناشی از



تصویر شماره ۴: روند تغییرات میانگین غلظت کلی فلزات سرب، مس، روی، نیکل، کروم و وانادیم در امتداد ساحل از شرق به غرب در بین عمق های یکسان ۵، ۱۵ و ۳۰ متری

نزدیکی دهانه سفیدرود به عنوان مهم‌ترین رودخانه سواحل جنوبی دریای خزر به این منطقه باشد (۲۰، ۳۰). علاوه بر این با توجه به تصویر شماره ۳ که روند تغییرات شب را در امتداد نیم خط‌های نمونه‌برداری نشان می‌دهد، میزان شب در امتداد نیم خط‌های غربی منطقه مورد مطالعه یعنی نوشهر و تنکابن در مقایسه با نیم خط‌های بابلسر و خصوصاً امیرآباد شب بیشتر تری را نشان می‌دهد که گویای افزایش شب از شرق به غرب در محدوده مورد مطالعه می‌باشد در نتیجه این امر نیز در روند افزایش غلظت فلزات در محدوده غربی منطقه مورد مطالعه می‌تواند مؤثر باشد.

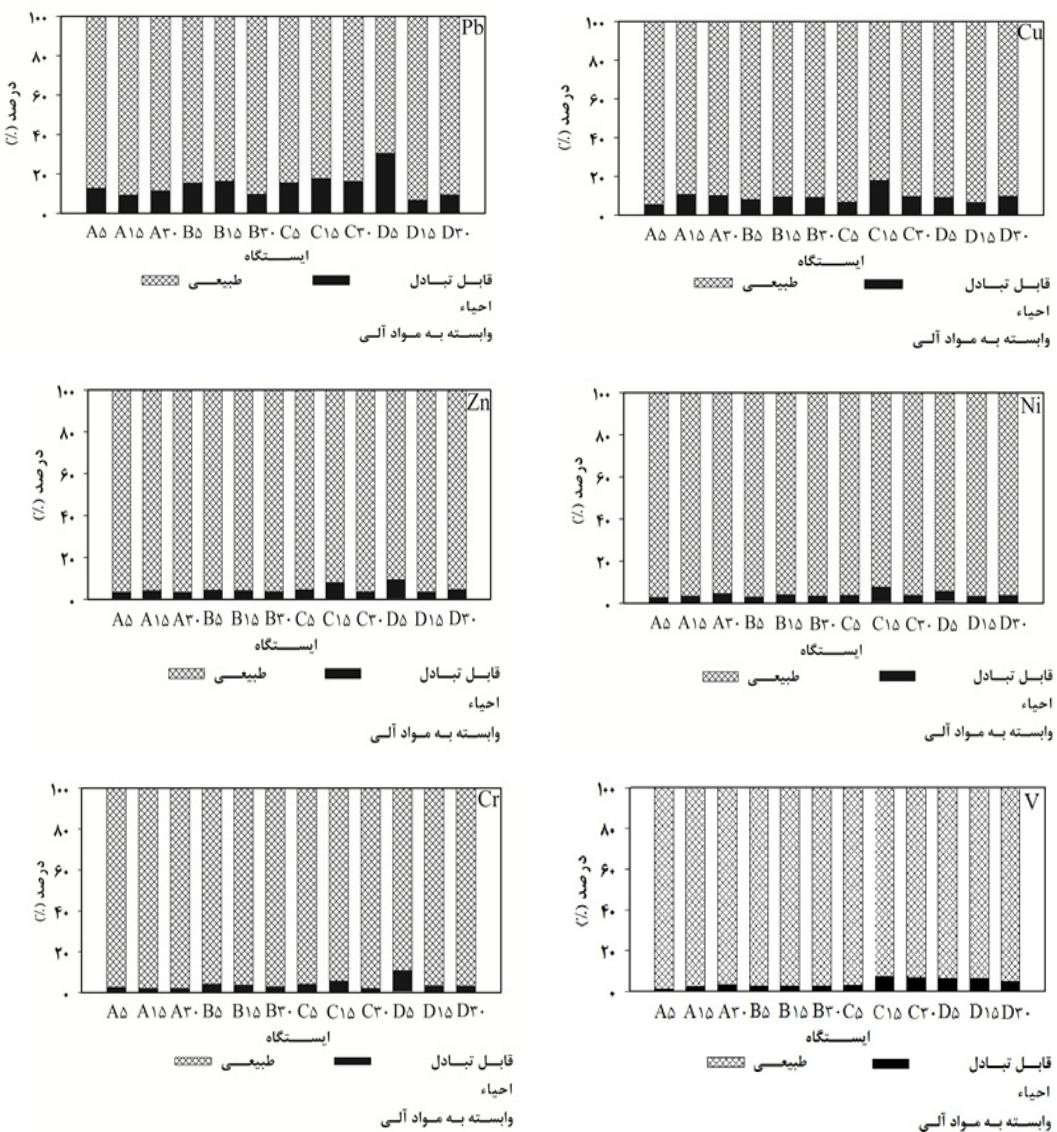
۱-۳ مقایسه میانگین غلظت کلی فلزات در عمق‌های یکسان ۴ نیم خط نمونه برداری

تصویر شماره ۶ میانگین غلظت کلی فلزات مورد مطالعه را در اعمق ۵، ۱۵ و ۳۰ متری نیم خط‌های تنکابن، نوشهر، بابلسر و بندر امیر آباد نشان می‌دهد.

بررسی غلظت فلزات مورد مطالعه نشان می‌دهند که، در بین اعمق ۵ متری فلز روی با $\mu\text{g/g}$ ۷۵/۵ در نیم خط تنکابن بیشترین و فلز مس با $\mu\text{g/g}$ ۸/۷۲ در نیم خط امیر آباد کم ترین غلظت را دارا می‌باشد. در میان اعمق ۱۵ متری فلز روی با $\mu\text{g/g}$ ۸۷/۹ در نیم خط تنکابن بیشترین و فلز سرب با $\mu\text{g/g}$ ۱۲/۵ در نیم خط بابلسر کمترین غلظت را نشان دادند. در میان اعمق ۳۰ متری فلز روی با $\mu\text{g/g}$ ۱۰۴ در نیم خط بابلسر بیشترین و فلز سرب با $\mu\text{g/g}$ ۱۶/۹ در نیم خط افزایش کمترین غلظت را دارا می‌باشد.

۲-۳ تعیین منشاء فلزات در نمونه‌های رسوبات سطحی اگرچه رسوبات به عنوان مخزنی برای فلزات در محیط‌های آبی می‌باشند، اما با تغییر شرایط محیطی به عنوان یک منبع عمل می‌کنند (۳۱). این اعتقاد وجود دارد که آنالیز ژئوشیمیایی فلزات و نه فقط برآورد غلظت کلی آنها، کلیدی برای درک بهتر تأثیر آنها

به طور کلی غلظت فلزات مورد مطالعه افزایش معنی‌داری را از شرق به غرب در امتداد ساحل در بین عمق‌های یکسان نشان می‌دهند (۰/۰۱)، به جز برای فلزات سرب و مس که با وجود روند نسبتاً افزایشی از شرق به غرب بیشترین میزان سرب در عمق ۳۰ متری نیم خط بابلسر و بیشترین میزان مس پس از عمق ۳۰ متری نیم خط تنکابن در عمق ۳۰ متری نیم خط بابلسر و همچنین عمق ۱۵ متری نیم خط امیر آباد یافت شد. عناصر سرب و مس در ترکیب رنگ‌ها از جمله رنگ‌های مورد استفاده برای کشتی‌ها و شناورها وجود دارند (۲۹). این افزایش غلظت را می‌توان به وجود بندر امیر آباد در این منطقه که باعث تردد کشتی‌ها و نفتکش‌ها در منطقه می‌شود، وجود مخازن نگهداری نفت در ساحل، کارخانه‌ها و کارگاه‌ها و همچنین تمرکز بیشتر فعالیت‌های کشاورزی در این منطقه مربوط دانست (۲۸). به علاوه این دو عنصر در پساب‌های شهری و خانگی نیز یافت می‌شوند (۲۹). با توجه به این که این منطقه دریافت‌کننده ورودی رودخانه‌های مهمی از جمله بابل رود و رودخانه نکا می‌باشد که علاوه برآورد رسوب ناشی از فرسایش حوضه آبریز خود، فاضلاب‌های شهری و صنعتی را نیز به این منطقه وارد می‌کنند، می‌توانند دلیلی بر این افزایش غلظت باشند (۲۰، ۲۸). نتایج به دست آمده در قسمت ۲-۳، همین تحقیق در رابطه با منشأ‌ایابی فلزات در بخش‌های ژئوشیمیایی رسوبات سطحی تأیید کننده دلایل ذکر شده می‌باشد (تصویر شماره ۵) که این نتایج نشان دهنده تاثیر بیشتر فعالیت‌های انسانی در تمرکز فلزات سرب و مس در رسوبات در مقایسه با چهار فلز دیگر مورد مطالعه می‌باشد. هر چند به طور کلی منشاء انسانی این فلزات در مقایسه با ورودی طبیعی ناچیز به دست آمد. افزایش غلظت فلزات از شرق به غرب در امتداد ساحل می‌تواند ناشی از ورود مقادیر زیاد رسوبات از قسمت‌های شمالی و جنوب غربی دریای خزر با توجه به جریان خلاف جهت عقربه‌های ساعت آب دریا به این منطقه و



تصویر شماره ۵: درصد غلظت فلزات سرب، مس، روی، نیکل، کروم و وانادیم در بخش های مختلف ژئوشیمیایی رسوبات سطحی سواحل جنوب شرقی دریای خزر

مختلف ژئوشیمیایی رسوبات (پایدار و ناپایدار) تعیین شود(۳۴). بخش های ناپایدار (تبادلی، احياء و وابسته به مواد آلی) ناشی از ورود در اثر فعالیت های انسانی از جمله تخلیه پساب های شهری و صنعتی، رواناب های کشاورزی و معدن کاوی می باشند، در حالی که بخش پایدار در نتیجه حضور فلزات با منشاء طبیعی ناشی از هوازدگی سنگ و خاک منطقه می باشد. به طور کلی فلزات در بخش پایدار کمترین سمیت و دستررسی زیستی را برای موجودات زنده در محیط آبی دارند. در حالی که بخش های ناپایدار به راحتی جذب سطحی ذرات رسوب

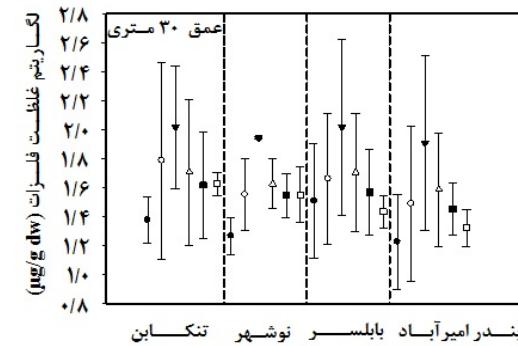
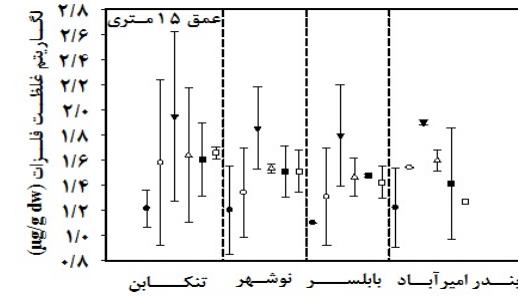
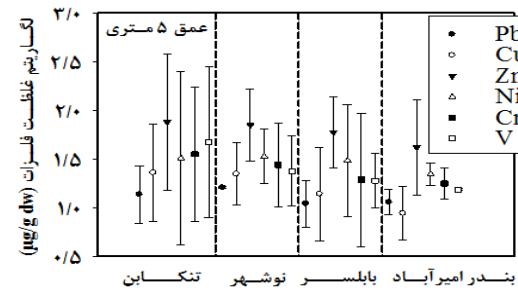
بر موجودات زنده می باشد(۳۲). در واقع مطالعات ژئوشیمیایی رسوبات سطحی در فهم منابع رسوب، نوع پیوندها، الگوی توزیع فلزات و ارزیابی شرایط محیطی موجود در منطقه بسیار مفید است(۳۳). در رسوبات، فلزات می توانند به فرم های شیمیایی مختلف و در نتیجه با رفتارهای فیزیکی و شیمیایی متفاوت با توجه به فعل و افعالات شیمیایی، تحرک، دستررسی زیستی و سمیت بالقوه حضور داشته باشند(۱). بنابراین به منظور تعیین منشاء فلزات در محیط زیست باید علاوه بر اندازه گیری غلظت کلی فلزات، نسبت حضور فلزات در بخش های

محلول یا گونه‌های کلوئیدی باعث انتقال فیزیکی مواد آلی و فلزات وابسته به آن‌ها می‌شوند(۳۸). بنابراین بیشترین نگرانی مربوط به بخش تبادلی به دلیل تغییر شرایط فیزیکی و شیمیایی و نیز بخش احیاء به علت فرآیند اکسایش می‌باشد که عنصر به داخل آب آزاد می‌شوند(۳۹).

تصویر شماره ۵ درصد غلظت فلزات سرب، مس، روی، نیکل، کروم و وانادیم را در بخش‌های مختلف ژئوشیمیایی رسوبات سطحی نشان می‌دهد. با توجه به درصد کم غلظت فلزات در بخش‌های قابل تبادل، احیاء و وابسته به مواد آلی مجموع درصد غلظت فلزات در این ۳ بخش در تصویر شماره ۵ نشان داده شده است.

با توجه به نتایج به دست آمده بیشترین درصد غلظت فلزات مورد مطالعه در بخش پایدار به دست آمد که منشاء طبیعی را برای این فلزات نشان می‌دهد. روند تغییرات دسترسي زیستي فلزات در منطقه مورد مطالعه که از مجموع درصد غلظت فلزات در ۳ بخش ناپایدار حاصل شده است به صورت زیر می‌باشد:

تصویر شماره ۶ مقایسه میانگین غلظت کلی فلزات سرب، مس، روی، نیکل، کروم و وانادیم در عمق‌های یکسان نیم خط‌های تنکابن، نوشهر، بابلسر و بندر امیرآباد



تصویر شماره ۷ میانگین غلظت کلی فلزات سرب، مس، روی، نیکل، کروم و وانادیم در عمق‌های یکسان نیم خط‌های تنکابن، نوشهر، بابلسر و بندر امیرآباد

شده و دسترسي زیستي زيادي دارند(۳۵،۳۶)، در میان بخش‌های ناپایدار در فرم تبادلی کاتیون‌های فلزات به راحتی تحت تاثیر بار منفی کمپلکس‌های جذبی رسوبات به صورت قابل تبادل جذب می‌شوند. بنابراین فلزات در این بخش دارای بالاترین سمتی و دسترسي زیستی می‌باشند(۳۶). در فرم احیاء یا فرم وابسته به اکسیدها و هیدروکسیدهای آهن و منگنز فلزات مانند سیمانی بین ذرات یا به صورت روکش روی آن‌ها قرار می‌گیرند(۳۷). در این بخش فلزات تحت تغییر شرایط اکسایش، به سهولت به فرم‌های آزاد تبدیل می‌شوند(۱۵). در فرم وابسته به مواد آلی ذرات آلی به شکل ترکیبات غیر

دریای خزر شوند(۴۲). با توجه به جریان خلاف جهت عقریه‌های ساعت آب دریا این رسوبات و آلاینده‌ها پتانسیل وارد شدن به سواحل شرقی دریا را دارا می‌باشند(۳۰) و به علت بسته بودن سیستم دریا آلاینده‌های تخلیه شده به درون دریا به دام افتاده و در درون حوضه باقی می‌مانند(۴۳). گرگان رود در ساحل شرقی یکی دیگر از روخدانه‌هایی است که از طریق البرز و پس از عبور از سنگ‌های رسوبی رشته کوه های کپه داغ عمدتاً متشکل از کربنات به دشت ساحلی جنوب شرقی دریای خزر وارد می‌شود(۲۰).

۳-۳ مقایسه غلظت فلزات در رسوبات سطحی با استانداردهای جهانی

به منظور تعیین میزان آلودگی رسوبات سطحی منطقه مورد مطالعه به فلزات سرب، مس، روی، نیکل و کروم مقدار میانگین غلظت آن‌ها با استانداردهای NOAA و SQGs مقایسه شد (جدول شماره ۳).

استانداردهای NOAA و SQGs، برای ارزیابی درجه آلودگی و بررسی میزان تأثیر آلاینده‌ها بر روی موجودات زنده مورد استفاده قرار می‌گیرند(۴۴، ۴۵).

SQGs با دو شاخص^۱ TEC و^۲ PEC و استاندارد NOAA با شاخص‌های^۳ ERL و^۴ ERM نشان داده می‌شوند. به طور کلی میانگین غلظت فلزات سرب، مس، روی و کروم در مقایسه با این استانداردها پایین تر بود که نشان دهنده عدم آلودگی منطقه به این فلزات می‌باشد. تنها میانگین غلظت فلز نیکل نسبت به شاخص‌های ERL که نشان دهنده آستانه تأثیر غلظت می‌باشد، TEC که نشان دهنده آستانه تأثیر غلظت می‌باشد، بالاتر بود. بنابراین برای این فلز نیز در منطقه مورد مطالعه نگرانی وجود ندارد. لازم به ذکر است برای فلز وانادیم به علت در دسترس نبودن استانداردهای نام برده شده، مقایسه‌ای صورت نگرفت.

1. Threshold effect concentration
2. Probable effect concentration
3. Effects range low
4. Effects range median

تأثیر قرار می‌دهد، با استفاده از نمودار درختی و بر اساس میزان قربت و قرار گرفتن در خوش‌های یکسان با آلومینیوم منشاء بسیاری از فلزات از جمله فلزات مورد مطالعه در تحقیق حاضر منشاء طبیعی و حاصل از فرسایش سنگ و خاک در منطقه به دست آمد(۱۰). بنابراین به نظر می‌رسد روخدانه‌ها و آوردهای رسوبی حاصل از فرسایش حوضه آبریزشان نقش مهمی را در منشاء فلزات در منطقه مورد مطالعه ایفا می‌کند. روخدانه‌های اصلی تأمین کننده آب دریای خزر ولگا در روسیه، کورا در آذربایجان و اورال در قزاقستان هستند که به ترتیب ۸۰ درصد، ۶ درصد و ۵ درصد جریان ورودی به دریا را فراهم می‌کنند(۱۰). در سواحل جنوبی دریای خزر رسوبات به وسیله ۶۱ روخدانه که همه آن‌ها به جز ۲ روخدانه سفید رود در غرب که از کوه‌های زاگرس و گرگان رود در شرق که از کوه‌های البرز سرچشمه سرچشمه می‌گیرند، از رشته کوه‌های البرز سرچشمه گرفته و وارد دریا می‌شوند(۴۰). این روخدانه‌ها به طور متوسط سالیانه ۱۶ کیلومتر مکعب آب و ۴۷ میلیون تن رسوب را به خط ساحلی عرضه می‌کنند(۴۱). در این میان سفید رود بزرگترین روخدانه جنوب دریای خزر است که با مساحت حوضه آبریز ۶۷۰۰۰ کیلومتر مربع، آبدھی سالیانه ۴ کیلومتر مکعب و تولید ۳۰ میلیون تن رسوب در سال که معادل ۷۰ درصد از کل بار رسوبی است که از ساحل ایران به دریا می‌ریزد، اهمیت اساسی در توسعه بخش مرکزی گیلان دارد. سفید رود از به هم پیوستن دو شاخه اصلی قزل اوزن با طول ۸۰۰ کیلومتر که از کوه‌های قروه در کردستان سرچشمه می‌گیرد و شاهروд که از بخش مرکزی البرز طالقان و الموت منشاء می‌گیرد، تشکیل می‌شود و پس از پیوستن شاخه‌های کوچک تر به آن در استان گیلان، از ناحیه کیاشهر وارد دریای خزر می‌شود. توسعه فعالیت‌های انسانی نیز در چند دهه اخیر در حوضه آبریز سفید رود باعث شده فاضلاب‌های انسانی اعم از شهری، صنعتی و کشاورزی وارد روخدانه سفید رود شده و در ادامه مسیر وارد

نشان دهنده طبقه بدون ریسک می باشد. درصد فلز مس نیز در بخش تبادلی در محدوده $0/12 - 1/53$ به دست آمد که نشان دهنده طبقه با ریسک پایین است. بنابراین از نتایج می توان استنباط کرد که فلزات مورد بررسی برای محیط زیست محلی کم خطر هستند.

در پایان می توان نتیجه گیری کرد که نتایج حاصل از منشأیابی و برآورده غلطت کلی فلزات سرب، مس، روی، نیکل، کروم و وانادیم در سواحل جنوب شرقی دریای خزر نشان دهنده منشاء طبیعی این فلزات ناشی از ورود آنها از طریق آوردهای رسوبی رودخانه های منتهی به دریا در این منطقه می باشد، اگرچه در بعضی نقاط اثرات کمی از فعالیت های انسانی نیز به چشم می خورد. همچنین میانگین غلطت کلی فلزات مورد مطالعه در امتداد نیم خط های تنکابن، نوشهر، بابلسر و بندر امیر آباد افزایش معنی داری را با افزایش فاصله از ساحل نشان دادند. این افزایش غلطت می تواند ناشی از انتقال رسوبات به ویژه با اندازه کوچکتر توسط جریانات برگشتی و با توجه به شب ساحل در امتداد نیم خط های نمونه برداری باشد. علاوه بر این میانگین غلطت کلی فلزات مورد مطالعه در امتداد ساحل از شرق به غرب نیز افزایش معنی داری را نشان دادند، که از دلایل آن می توان به نزدیکی این ناحیه به دهانه رودخانه سفید رود به عنوان مهم ترین رودخانه سواحل جنوبی دریای خزر و همچنین شبیه بیشتر ساحل در امتداد نیم خط های تنکابن و نوشهر نسبت به دو نیم خطی شرقی منطقه مورد مطالعه اشاره کرد. غلطت کلی فلزات در رسوبات سطحی منطقه مورد مطالعه در مقایسه با استانداردهای جهانی NOAA و SQGs پایین تر بود که نشان دهنده عدم آسودگی منطقه به این فلزات می باشد. همچنین کد ارزیابی ریسک که بر مبنای درصد حضور فلزات در بخش تبادلی تعریف شده است نیز برای فلزات مورد مطالعه عدم ریسک و فقط برای سرب ریسک پایین را نشان داد. بنابراین اگرچه فعالیت های انسانی و صنعتی

جدول شماره ۳: مقایسه میانگین غلطت کلی فلزات سرب، روی، نیکل و کروم با استانداردهای NOAA و SQGs

مرجع	Cr	Ni	Zn	Cu	Pb	
(Long et al., ۱۹۹۵)	۸۱	۲۰.۹	۱۵۰	۳۴	۲۷	ERL
(Long et al., ۱۹۹۵)	۳۷۰	۵۱/۶	۴۱۰	۲۷۰	۲۱۸	ERM
(Hongyi et al., ۲۰۰۹)	۴۳۴	۳۵	۱۲۱	۳۱/۶	۳۵/۸	TEC
(Hongyi et al., ۲۰۰۹)	۱۱۱	۹۱/۳	۴۵۹	۱۴۹	۱۲۸	PEC
	۳۰/۸۴	۳۷/۰۴	۷۶/۹۲	۲۹/۶۵	۱۷/۰۸	مطالعه حاضر

۳-۴ ارزیابی ریسک

کد ارزیابی ریسک (RAC)^۱ برای اولین بار توسط Perin (۱۹۸۵) معرفی شد(۴۶). این کد معیار مناسبی برای بررسی اثرات بیولوژیکی بالقوه رسوبات آلوده است و به طور گسترده برای ارزیابی تحرك و دسترسی زیستی فلزات در رسوبات سطحی مورد استفاده قرار گرفته است(۳۵). در معیار RAC، درصد هر فلز در بخش تبادلی برای بررسی در دسترس بودن فلزات در رسوبات به کار بردۀ می شود(۴۶). طبقه بندی RAC در جدول ۴ نشان داده شده است. درصد فلزات مورد مطالعه در بخش تبادلی نیز در جدول شماره ۵ آمده است.

جدول شماره ۴: طبقه بندی کد ارزیابی ریسک (RAC) Perin (۱۹۸۵)

معیار (درصد)	RAC
<۱	بدون ریسک
۱-۱۰	ریسک پایین
۱۱-۳۰	ریسک متوسط
۳۱-۵۰	ریسک بالا
۵۰->	ریسک پسیار زیاد

جدول شماره ۵: درصد فلزات مورد مطالعه در بخش تبادلی

فلز	محدوده درصد بخش تبادلی
Pb	۰/۳۲۶ - ۰/۹۸۱
Cu	۰/۱۲ - ۱/۵۳
Zn	۰/۰۶۳ - ۰/۲
Ni	۰/۱۲۸ - ۰/۴
Cr	۰/۰۵۲ - ۰/۲۴
V	۰/۰۴۶ - ۰/۲۷۶

با توجه به نتایج درصد فلزات سرب، روی، نیکل، کروم و وانادیم در بخش تبادلی کمتر از ۱ درصد از میزان غلطت کل به دست آمد، که در طبقه بندی RAC

سپاسگزاری

گردد آورندگان این مقاله بر خود لازم می دانند که از زحمات جناب آقای دکتر نصرالله زاده و همکاران محترم ایشان در پژوهشکده اکولوژی دریای خزر که نمونه برداری این تحقیق را انجام دادند، کمال تشکر و سپاسگزاری را داشته باشند.

شدن در این منطقه گسترده شده است اما هنوز اثرات این عامل بر آلودگی رسوبات و ایجاد خطر جدی برای این بوم سامانه آبی در حد بحرانی نیست. البته با توجه به افزایش جمعیت شهری و رشد صنعتی تدریجی منطقه انجام تحقیقات دوره‌ای به خصوص برای ورود سایر آلاینده‌ها به محیط ضروری است.

References

1. Singh KP, Mohan D, Singh VK, Malik A. Studies on distribution and fractionation of heavy metals in Gomti river sediments—a tributary of the Ganges, India. *J Hydro*. 2005; 312(1-4): 14-27.
2. Yu R, Yuan X, Zhao Y, Hu G, Tu X. Heavy metal pollution in intertidal sediments from Quanzhou Bay. *China J Environ Sci*. 2008; 20(6): 664-669.
3. Adriano DC. Trace metals in the terrestrial environment. Springer Verlag, New York, 1986.
4. Besser J, Brumbaugh W, Allert A, Poulton B, Schmitt C, Ingersoll C. Ecological impacts of lead mining on Ozark streams: toxicity of sediment and pore water. *Ecotoxicol Environ Saf*. 2009; 72(2): 516-526.
5. Zheng N, Wang Q, Liang Z, Zheng D. Characterization of heavy metal concentrations in the sediments of three freshwater rivers in Huludao city, Northeast China. *Environ Pollut*. 2008; 154(1): 135-142.
6. Tuzen M. Determination of trace metals in the River Yesilirmak sediments in Tokat, Turkey using sequential extraction procedure. *MICROCHEM J*. 2003; 74(1): 105-110.
7. Cuong DT, Obbard JP. Metal speciation in coastal marine sediments from Singapore using a modified BCR-sequential extraction procedure. *Appl Geochem*. 2006; 21(8): 1335-1346.
8. Kesavan K, Raja P, Ravi V, Rajagopal S. Heavy metals in *Telescopium telescopium* and sediments from two station of velar estuary, southeast coast of India. *Int J MAR SCI*. 2010; 26(1): 35-41.
9. Dumont HJ. The Caspian Lake: history, biota, structure, and function. *Limnol Oceanogr*. 1998; 43(1): 44-52.
10. Demora S, Sheikholeslami MR, Wyse E, Azemard S, Cassi R. An assessment of metal contamination in coastal sediments of the Caspian Sea. *Mar Pollut Bull*. 2004; 48: 61-77.
11. Anan Y, Kunito T, Ikemoto T, Kubota R, Watanabe I, Tanabe S, et al. Elevated concentrations of trace elements in Caspian seals (*Phoca caspica*) found stranded during the mass mortality events in 2000. *Arch Environ Contam Toxicol*. 2002; 42(3): 354-362.
12. Tolosa I, Demora S, Sheikholeslami MR. Aliphatic and aromatic hydrocarbons in coastal Caspian Sea sediments. *Mar Pollut Bull*. 2004; 48(1-2): 44-60.
13. Effimoff I. The oil and gas resource base of the Caspian region. *J Petrol Sci Eng*. 2000; 28(4): 157-159.



14. Karpinsky MG. Aspects of the Caspian Sea benthic ecosystem. *Mar Pollut Bull.* 1992; 24(8): 384- 389.
15. Yap CK, Ismail A, Tan SG, Omar H. Correlations between speciation of Cd, Cu, Pb and Zn in sediment and their concentrations in total soft tissue of green-lipped mussel *Perna viridis* from the west coast of Peninsular Malaysia. *Environ. Int.* 2002; 28(1-2): 117-126.
16. Guven DE. Heavy metals partitioning in the sediments of Izmir Inner Bay. *J Environ Sci.* 2008; 20(4): 413-418.
17. Li X, Shen Z, Wai OWH, Li YS. Chemical fraction of Pb, Zn and Cu in the Sediment profiles of the Pearl River Estuary. *Mar Pollut Bull.* 2001; 42(3): 215-223.
18. Duyusen G, Gorkem A. Heavy metals partitioning in the sediments of Izmir Inner Bay. *J Environ Sci.* 2007; 20(4): 413-418.
19. Ahmad AK, Mushrifah I, Othman M. Water quality and heavy metal concervations in sediment of Sungi elantan Kelantan,Malasyia: A Baseline study. *SAINS MALAYS.* 2009; 38(4): 435- 442.
20. Ketek Lahijani HA, Tavakoli V, Amini AH. South Caspian river mouth configuration under human impact and sea level fluctuations. *Environ Sci.* 2008; 5(2): 65-68.
21. Komar PD, Inman DL. Longshore sand transport on beaches. *J GEOPHYS RES.* 1970; 30: 5914- 5927.
22. Galvin CJGR. A gross longshore transport rate formula. Proceedings of the 13th Coasyal Engineering Conference. Vancouver.1972.
23. Deigaard R, Fredsoe J, Hedegaard IB. Mathematical model for lithoral drift. *J. Waterway, Port, Coastal, Ocean Eng.* 1986; 3: 351-369.
24. Kamphuis JW, Davies MH, Nairn RB, Sayao OJ. Calculation of littoral sand transport rate. *Coastal Eng.* 1986; 10(1): 1-22.
25. Lashte Neshaei MA. Beach Profile Evolution in Front of a Partially Reflective Structure, Ph.D. Thesis. Imperial Collehg. University of London. 1997.
26. Lashte Neshae MA, Eslami a, Peiravi Chashnasar M. Sediment transport potential of the Caspian Sea. *Int J Eng.* 2006; 2:39-45 (in Persian).
27. Furness RW, Rainbow PS. Heavy Metals in the Marine Environment. CRC Press.1990. 256 p.
28. Hoseini SM, Mirghaffari N, Mahboobi soofiani N, Khodakarami L. Evaluation of Mercury Contamination in the Caspian Sea's Sediment by GIS and Geostatistic. *J Natoural Environ.* 2011; 2: 169-183 (in Persian).
29. Luoma SN, Rainbow PS. Metal contamination in aquatic environments: science and lateral Heavy metals mobility in harbour contaminated sediments: The case of Port-en-Bessin. *Mar Pollut Bull.* 2008; 50: 504-516.
30. Parizanganeh AH, Lakan C. A Survey of heavy metal concentrations in the surface sediments along the Iranian coast of the Caspian sea. *Journal of water and wastewater.* 2007; 63: 1-12 (in Persian).
31. Izquierdo C, Usero J, Gracia I. Speciation of heavy metals in sediments from salt marshes on the southern atlantic coast of Spain. *Mar Pollut Bull.* 1997; 34(2): 123-128.
32. Allen HE, Hansen DJ. The importance of trace metal speciation to water quality criteria. *Water Environ Res* 1996; 68(1): 42-54.
33. Paul ShK. Geochemistry of bottom sediments from a river-estuary-shelf mixing

- zone on the tropical southwest coast of India. Bull Geol Surv Jpn. 2001; 52(8): 371-382.
34. Karbassi AR, Monavari SM, Nabi Bidhendi GhR, Nouri J, Nematpour K. Metal pollution assessment of sediment and water in the Shur River. Environ Monitor Assess. 2008;147(1-3):107-116.
35. Wang S, Jia Y, Wang S, Wang X, Wang H, Zhao Z, et al. Fractioation of heavy metals in shallow marine sediments from Jinzhou Bay, China. J Environ Sci. 2010; 22(1): 23-31.
36. Zakir HM, Shikazono N. Metal fractionation in sediment: a comparative assessment of four sequential extraction schemes. J environ Sci Sustainable Soc. 2008; 2: 1-12.
37. Abu-Kukati Y. Heavy metals distribution and speciation in sediments from Ziqlab Dam - Jordan. Jeafab Muhendisligi. 2001; 25(1): 33-40.
38. Dollar NL, Souch CJ, Filippelli GM, Mastalerz M. Chemical fractionation of metals in wetland sediments: Indiana Dunes National Lake shore. ENVIRON SCI TECHNOL. 2001; 35(18): 3608-3615.
39. Karbassi AR, Jafari Z. Sequential extraction of heavy metals in the central part sediments of the Persian Gulf. The first conference of Irans Earthquak. Chabahar. 1997.
40. Voropaev GV, Krasnozhon GF, Lahijani H. Caspian river deltas. Caspia Bulletin. 1998; 1: 23-27.
41. Krasnozhon GF, Lahijani H, Voropaev V. Evolution of the delta of the Sefidrud river, Iranian Caspian coast from space imagery.Mapping Science and Remote sensing. 1999; 1 : 105-111.
42. Alizade Ketek Lahijani H, Kamranpuri AR, Amini AH. Heavy metal pollution in the sediments of the Sefidrud River delta. Journal of Marine Sciences.2005; 3:43-52 (in Persian).
43. Karpinsky MG. Aspects of the Caspian Sea benthic ecosystem. Mar Pollut Bull. 1992; 24(8): 384- 389.
44. Hongyi N, Wenjing D, Qunhe W, Xingeng C. Potential toxic risk of heavy metals from sediment of the Pearl River in South China. J Environ Sci. 2009; 21 (8): 1053-1058.
45. Long ER, Robertson A, Wolfe DA, Hameedi J, Sloane GM. Estimates of the spatial extent of sediment toxicity in major US estuaries. Environ Sci Technol. 1995; 30(12): 3585-3592.
46. Perin G, Craboledda L, Lucchese M, Cirillo R, Dotta L, Zanetta ML, et al. Heavy metal speciation in the sediments of Northern Adriatic Sea-a new approach for environmental toxicity determination, In: Heavy Metal in the Environment. (ed.) T. D. Lekkas. 1985; 2: 454-456.