

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشگاه صنعتی شاهرود

دانشکده علوم زمین

گروه آب‌شناسی و زمین‌شناسی زیست محیطی

پایان نامه کارشناسی ارشد زمین‌شناسی زیست محیطی

عنوان

بررسی شیمی آب و ژئوشیمی رسوبات بستر رودخانه کاکارضا، استان
لرستان

سیده مریم حیات الغیب

استاد راهنما

دکتر افشین قشلاقی

استاد مشاور

دکتر هادی جعفری

بهمن ۱۳۹۲

تقدیم بر.....

محضر امام زمان (عج)

و در و مادرز حمکش و مهربانم

که بود نشان تاج افتخاری است بر سرم و نشان دلیلی است بر بودنم

مشکر و قدردانی:

سر تعظیم بر آستان استادان بزرگواری فرومی آورم که سخاوتمندانه چراغ راهنمایی و هدایت فرا روی این جانب داشتند تا توانستم به یاری خداوند بزرگ از این خان دشوار زندگی تحصیلی خود نیز بگذرم و قدم در راهی بگذارم که هرگامش خدمتی به ملت و کشورم باشد.

بی گمان برای اینجانب آسان نیست که بتوانم آن گونه که سزاوار نگاه استادان فرزانه ام باشد سخنی بر زبان آورم و مراتب سپاسگزاریم را بیان کنم. بر خود لازم می دانم از راهنمایی های ارزنده استاد اندیشمندی همچون دکتر افشین قشلاقی به عنوان استاد راهنما، که در تمامی بخش های این پایان نامه اینجانب ریااری نمودند، کمال مشکر و قدردانی را بنمایم. همچنین از جناب آقای دکتر مهدی جعفری که مشاوره این پایان نامه را بر عهده داشتند، سپاسگزاری می کنم. از طرف دیگر ستایش بی حد و شمارم را تقدیم می کنم به تک تک اعضای خانواده ام. بخصوص برادران عزیزم احسان، محسن و علی و خواهرم مانی که علی رغم مشکلات فراوان، همیشه همراه و تکیه گاه من بودند.

از عوامل و کارکنان شرکت سهامی آب منطقه ای لرستان، مهندس امید سیفی مدیر عامل محترم شرکت آب منطقه ای لرستان، مهندس زید علی، مهندس ابراهیمی و سرکار خانم برمه زیار که در این راه مریاری کردند و نیز به جهت حمایت مالی پروژه کمال مشکر و قدردانی را دارم.

از تمامی اساتید و کارمندان محترم دانشکده، دکتر کرمی، دکتر فرقانی، دکتر دهر آرنما، دکتر قاسمی، دکتر صادقان، دکتر طاهری، دکتر حافظی مقدس، دکتر کاظمی و سرکار خانم مهندس فارسی، مهندس میرباقری و جناب آقای مهندس خانعلی زاده تقدیر و تشکر می نمایم. از دوستان مهربانم خانم با، شاکری، عبدالمی، آتش سودا، دستان، اهنری، حسینی، خراسانی، کاظمی، آذپیکان، غیورانه کمال مشکر و قدردانی را دارم. همچنین از همکاران و همراهان دوستان دوران تحصیل خانم حیدرپور، خانم کاظمی و به ویژه دوست عزیز و همسنگیم خانم رستمی تقدیر و تشکر می نمایم.

چکیده:

رودخانه کاکارضا یکی از رودخانه‌های مهم استان لرستان است، که در حوضه آبرگیر چغلوئندی جریان دارد. هدف از انجام این مطالعه، ارزیابی کیفیت هیدروشیمیایی آب و ژئوشیمی رسوبات بستر رودخانه و بررسی شدت آلودگی آنها است. برای این منظور ۱۵ نمونه آب و ۱۵ نمونه رسوب در طول رودخانه برداشت گردید. جهت بررسی کیفیت آب رودخانه غلظت آنیون‌ها و کاتیون‌های اصلی، نیترات و فلزات سنگین اندازه‌گیری شد. همچنین غلظت فلزات سنگین و برخی پارامترهای فیزیکوشیمیایی (میزان ماده آلی، بافت و pH) در نمونه‌های رسوب با استفاده از روش‌های استاندارد اندازه‌گیری شد. نتایج حاصل از بررسی‌های کیفی نمونه‌های آب نشان می‌دهد که کیفیت آب بیشتر تحت تأثیر واحدهای سنگی (به ویژه سازندهای آهکی) است. غلظت یون‌های اصلی در طول رودخانه تقریباً روند کاهشی نشان می‌دهد که علت آن رقیق‌شدگی آب رودخانه به علت افزایش دبی در طول رودخانه است. تیپ آب رودخانه بی‌کربناته کلسیک و pH آن قلیایی بدست آمد که در رده آب‌های سخت قرار می‌گیرد. فرآیندهای مانند انحلال، تبادل یونی و ورودی‌های انسان‌زاد موجب تغییرات غلظت آنیون‌ها و کاتیون‌ها و نهایتاً تغییر کیفیت آب رودخانه شده‌اند. همچنین با محاسبه شاخص اشباع‌شدگی مشخص شد که نمونه‌های آب نسبت به کانیهای کلسیت، دولومیت و آراگونیت در حالت نزدیک اشباع و نسبت به ژیپس، هالیت و انیدریت حالت تحت اشباع دارند. آب رودخانه همچنین از نظر شرب بر اساس نمودار شولر در رده خوب و از نظر مصارف کشاورزی بر اساس نمودار ویلکاکس کمی شور و مناسب برای آبیاری است. از نظر غلظت فلزات سنگین آب رودخانه کاکارضا آلودگی نشان نمی‌دهد و غلظت هر یک از فلزات پایین‌تر از مقادیر مجاز توصیه شده به وسیله WHO است. در مورد نمونه‌های رسوب نتایج حاصل از دانه‌سنجی نشان داد که رسوبات رودخانه دارای چهار بافت گراول ماسه‌ای، ماسه گراولی، گراول، ماسه‌ای گلی و گراول است. دامنه تغییرات ماده آلی در نمونه‌های رسوب کم می‌باشد (۰/۶ - ۱/۱۸ درصد)، همچنین pH نمونه‌ها به علت آهکی بودن سازندهای اطراف رودخانه در رده قلیایی قرار می‌گیرد. نتایج اندازه‌گیری‌های ژئوشیمیایی بر روی نمونه‌های رسوب نیز نشان داد که مس و نیکل در برخی نقاط و کادمیم در تمامی نقاط نمونه‌برداری دارای غلظتی بالاتر از میانگین جهانی رسوبات غیرآلوده هستند، در حالی که سرب، آهن، کروم، روی و آرسنیک پایین‌تر از آن می‌باشند. محاسبه میانگین ضریب غنی‌شدگی نیز مشخص ساخت که رسوبات نسبت به کروم بدون غنی‌شدگی، نسبت به نیکل بدون غنی‌شدگی تا غنی‌شدگی اندک، نسبت به مس بدون غنی‌شدگی تا غنی‌شدگی اندک، نسبت به روی غنی‌شدگی اندک، کادمیم غنی‌شدگی متوسط تا نسبتاً شدید، نسبت به سرب بدون غنی‌شدگی تا غنی‌شدگی اندک و نسبت به آرسنیک غنی‌شدگی متوسط تا نسبتاً شدید است. با محاسبه ضریب زمین‌انباشت نیز معلوم گردید که فلزات کروم، آهن، نیکل، مس، سرب و آرسنیک در تمام ایستگاه‌های نمونه‌برداری در رده غیر آلوده قرار می‌گیرند و کادمیم در ایستگاه شماره ۲ در رده غیر آلوده، در ایستگاه شماره ۴ در رده کمی آلوده و در سایر ایستگاه‌ها در رده غیر آلوده تا کمی آلوده قرار می‌گیرد. براساس نتایج حاصل از تحلیل آماری چند متغیره نیز می‌توان چنین استنباط کرد که فلزات آهن، نیکل، روی و کروم دارای منشاء عمدتاً زمین‌زاد بوده و فلزات سرب، کادمیم و آرسنیک به احتمال زیاد دارای منشاء انسان‌زاد هستند.

کلمات کلیدی: رودخانه کاکارضا، آلودگی، رسوب، آب، لرستان

لیست مقالات استخراج شده از پایان نامه

- ارزیابی کیفیت آب رودخانه کاکارضا به منظور امکان استفاده از آن برای مصارف شرب و کشاورزی، دومین همایش ملی حفاظت و برنامه‌ریزی محیط‌زیست، دانشکده فنی شهید مفتح همدان وابسته به دانشگاه فنی و حرفه‌ای، تیر ۹۲.

- غلظت و روند تغییرات فلزات سنگین (نیکل، کادمیم، سرب و آرسنیک) در آب رودخانه کاکارضا (استان لرستان)، هشتمین همایش انجمن زمین‌شناسی مهندسی و محیط‌زیست، دانشگاه مشهد، آبان ۹۲.

- ارزیابی آلودگی و منشاء فلزات سنگین (آهن، مس، سرب و روی) در رسوبات رودخانه کاکارضا (استان لرستان)، سی و دومین گردهمایی و نخستین کنگره بین‌المللی و تخصصی علوم زمین، دانشگاه رشت، بهمن ۹۲.

فهرست مطالب

صفحه	عنوان
۲	۱-۱- مقدمه
۳	۲-۱- بیان مسئله
۳	۳-۱- اهداف تحقیق
۴	۴-۱- ضرورت انجام تحقیق
۵	۵-۱- روش انجام تحقیق
۵	۶-۱- خصوصیات منطقه مورد مطالعه و مشخصات حوضه آبرگیر
۷	۸-۱- شرایط آب و هوایی منطقه
۸	۹-۱- پوشش گیاهی منطقه
۸	۱۰-۱- ساختار پایان نامه

فصل دوم: زمین شناسی منطقه مورد مطالعه

۱۰	۱-۲- مقدمه
۱۰	۲-۲- چینه شناسی عمومی منطقه
۱۱	۱-۲-۲- سنگهای آتشفشانی ژوراسیک
۱۱	۲-۲-۲- آهک رودیست دار و اوریتولین دار کرتاسه زیرین
۱۱	۳-۲-۲- آهک مارنی آبی رنگ کرتاسه بالایی
۱۳	۴-۲-۲- شیل، ماسه سنگ و کنگلومرای سازند امیران
۱۳	۵-۲-۲- آهک مارنی ائوسن
۱۳	۶-۲-۲- آهک توده‌ای سفید رنگ سازند آسماری
۱۳	۷-۲-۲- آهک مرجانی
۱۴	۸-۲-۲- مارن، ماسه سنگ و آهک
۱۴	۹-۲-۲- کنگلومرای بختیاری
۱۴	۱۰-۲-۲- کنگلومرای سخت نشده
۱۵	۱۱-۲-۲- آبرفت‌های جوان

- ۳-۲- ژئومورفولوژی منطقه ۱۵
- ۳-۲-۱- تیپ کوهستان ۱۵
- ۳-۲-۲- تیپ تپه و ماهور ۱۶

فصل سوم: مروری بر مطالعات پیشین

- ۳-۱- مقدمه ۱۸
- ۳-۲- منابع آلوده‌کننده رودخانه‌ها ۱۹
- ۳-۲-۱- منابع طبیعی آلودگی رودخانه‌ها ۱۹
- ۳-۲-۱-۱- آب باران ۱۹
- ۳-۲-۱-۲- واکنش با سنگ و خاک ۲۰
- ۳-۲-۲- منابع انسان‌زاد آلودگی رودخانه‌ها ۲۳
- ۳-۲-۲-۱- فعالیت‌های صنعتی ۲۳
- ۳-۲-۲-۲- فاضلاب‌های شهری و روستایی ۲۴
- ۳-۲-۲-۳- فعالیت‌های کشاورزی ۲۶
- ۳-۳- مطالعات انجام شده در منطقه ۲۷

فصل چهارم: مواد و روش‌ها

- ۴-۱- مقدمه ۳۰
- ۴-۲- نمونه‌برداری ۳۰
- ۴-۲-۱- نمونه‌برداری از آب رودخانه ۳۳
- ۴-۲-۲- نمونه‌برداری از رسوب رودخانه ۳۳
- ۴-۳- اندازه‌گیری پارامترهای فیزیکوشیمیایی و تعیین غلظت فلزات در نمونه‌های رسوب ۳۴
- ۴-۳-۱- آزمون دانه‌بندی ۳۴
- ۴-۳-۲- اندازه‌گیری pH نمونه‌های رسوب ۳۴
- ۴-۳-۳- اندازه‌گیری درصد ماده آلی نمونه‌های رسوب ۳۵
- ۴-۳-۴- تعیین غلظت فلزات سنگین در نمونه‌های رسوب ۳۶
- ۴-۴- تعیین غلظت آنیون‌ها و کاتیون‌های اصلی و فلزات سنگین در نمونه‌های آب ۳۶
- ۴-۵- اندازه‌گیری پارامترهای فیزیکوشیمیایی نمونه‌های آب ۳۷
- ۴-۵-۱- اندازه‌گیری pH و EC نمونه‌های آب ۳۷

- ۳۷-۶-۴- ارزیابی شدت آلودگی در رسوبات
- ۳۷-۶-۴-۱- ضریب غنی‌شدگی (Enrichment Factor)
- ۳۸-۶-۴-۲- ضریب زمین‌انباشت (Geoaccumulation Index)
- ۳۹-۷-۴- تحلیل‌ها و روش‌های آماری
- ۳۹-۷-۴-۱- ضریب همبستگی (Correlation Coefficient)
- ۴۰-۷-۴-۲- روش تحلیل خوشه‌ای (Cluster Analysis)
- ۴۰-۷-۴-۳- روش تحلیل مؤلفه‌ی اصلی (Principle Component Analysis)

فصل پنجم: ارزیابی کیفیت و آلودگی آب رودخانه کاکارضا

- ۴۲-۱-۵- مقدمه
- ۴۲-۲-۵- پارامترهای فیزیکوشیمیایی نمونه‌های آب و روند تغییرات آنها در طول رودخانه
- ۴۲-۲-۵-۱- pH نمونه‌های آب
- ۴۴-۲-۵-۲- هدایت الکتریکی (EC) و جامدات حل شده (TDS)
- ۴۵-۲-۵-۳- سختی کل (TH)
- ۴۷-۳-۵- غلظت کاتیون‌ها و آنیون‌های اصلی در آب رودخانه و روند تغییرات آنها در طول رودخانه
- ۴۷-۳-۵-۱- سدیم (Na^+)
- ۴۸-۳-۵-۲- کلسیم (Ca^{2+})
- ۴۹-۳-۵-۳- منیزیم (Mg^{2+})
- ۴۹-۳-۵-۴- پتاسیم (K^+)
- ۵۰-۳-۵-۵- بی‌کربنات (HCO_3^-)
- ۵۱-۳-۵-۶- سولفات (SO_4^{2-})
- ۵۲-۳-۵-۷- کلر (Cl^-)
- ۵۳-۳-۵-۸- نترات (NO_3^-)
- ۵۴-۴-۵- تیپ و رخساره هیدروشیمیایی نمونه‌های آب رودخانه کاکارضا
- ۵۷-۵-۵- فرآیندهای کنترل‌کننده ترکیب شیمیایی آب رودخانه
- ۵۷-۵-۵-۱- بررسی شاخص اشباع‌شدگی نمونه‌های آب نسبت به کانیهای اصلی
- ۵۹-۵-۵-۲- نمودار گیبس
- ۶۰-۵-۵-۳- نسبت‌های یونی

- ۶۰ $\frac{Cl^{-}}{Na^{2+}}$ نسبت ۱-۳-۵-۵
- ۶۳ $\frac{SO_4^{2-}}{Ca^{2+}}$ نسبت ۲-۳-۵-۵
- ۶۴ $\frac{Ca^{2+}}{Ca^{2+} + SO_4^{2-}}$ نسبت ۳-۳-۵-۵
- ۶۵ ۶-۵- رده‌بندی کیفی نمونه‌های آب برای مصارف شرب
- ۶۶ ۷-۵- رده‌بندی کیفی نمونه‌های آب برای مصارف کشاورزی
- ۶۷ ۱-۷-۵- درصد سدیم
- ۶۸ ۲-۷-۵- نمودار ویلکاکس
- ۶۹ ۳-۷-۵- کربنات سدیم باقی‌مانده (RSC)
- ۷۰ ۸-۵- تغییرات غلظت فلزات سنگین در نمونه‌های آب رودخانه کاکارضا
- ۷۱ ۱-۸-۵- کادمیم
- ۷۳ ۲-۸-۵- نیکل
- ۷۳ ۳-۸-۵- آرسنیک
- ۷۵ ۴-۸-۵- مس
- ۷۷ ۵-۸-۵- سرب
- ۷۹ ۶-۸-۵- روی
- ۷۹ ۷-۸-۵- کروم
- ۸۲ ۹-۵- تعیین بار فلزی آب رودخانه

فصل ششم: ارزیابی کیفیت و آلودگی رسوبات بستر رودخانه کاکارضا

- ۸۶ ۱-۶- مقدمه
- ۸۶ ۲-۶- ویژگی‌های فیزیکوشیمیایی رسوبات بستر رودخانه کاکارضا
- ۸۶ ۱-۲-۶- بافت نمونه‌های رسوب
- ۸۸ ۲-۲-۶- pH نمونه‌های رسوب
- ۸۸ ۳-۲-۶- میزان ماده آلی (OM) نمونه‌های رسوب
- ۸۹ ۳-۶- غلظت فلزات سنگین و تغییرات تمرکز آنها در نمونه‌های رسوب
- ۹۰ ۱-۳-۶- آرسنیک (As)

۹۲.....	۲-۳-۶- کادمیم (Cd)
۹۴.....	۳-۳-۶- سرب (Pb)
۹۵.....	۴-۳-۶- مس (Cu)
۹۷.....	۶-۳-۶- آهن (Fe)
۹۸.....	۷-۳-۶- کروم (Cr)
۹۹.....	۸-۳-۶- روی (Zn)
۱۰۱.....	۹-۳-۶- نیکل (Ni)
۱۰۳.....	۴-۶- ارزیابی آلودگی رسوبات با استفاده از شاخص‌های ژئوشیمیایی
۱۰۳.....	۱-۴-۶- ضریب غنی‌شدگی (Enrichment Factor)
۱۰۵.....	۲-۴-۶- ضریب زمین‌انباشت (Geoaccumulation Index)
۱۰۶.....	۵-۶- تحلیل‌های آماری داده‌ها
۱۰۷.....	۱-۵-۶- تحلیل همبستگی داده‌ها
۱۰۸.....	۲-۵-۶- تحلیل خوشه‌ای (Clustral Analysis) داده‌ها
۱۰۹.....	۳-۵-۶- روش تحلیل مؤلفه اصلی (PCA)

فصل هفتم: نتیجه‌گیری و پیشنهادها

۱۱۴.....	۱-۶- مقدمه
۱۱۵.....	۲-۶- ارزیابی کیفیت و آلودگی آب رودخانه کاکارضا
۱۱۷.....	۴-۶- کیفیت و آلودگی رسوبات بستر رودخانه کاکارضا
۱۲۰.....	۴-۶- پیشنهادها
۱۲۱.....	منابع

فهرست شکل‌ها

- شکل (۱-۱): موقعیت جغرافیایی و راه‌های دسترسی به محدوده مورد مطالعه ۶
- شکل (۲-۱): حوضه آبرگیر محدوده مورد مطالعه ۷
- شکل (۱-۲): نقشه زمین‌شناسی حوضه چغلوندی ۱۲
- شکل (۱-۴): موقعیت ایستگاه‌های نمونه‌برداری بر روی نقشه زمین‌شناسی منطقه مورد مطالعه ۳۲
- شکل (۲-۴): نمای از ایستگاه‌های نمونه‌برداری در منطقه مورد مطالعه ۳۳
- شکل (۳-۴): طبقه‌بندی بافت رسوب بر اساس مثلث فولک (۱۹۵۴) ۳۵
- شکل (۱-۵): روند تغییرات pH آب در طول رودخانه کاکارضا ۴۴
- شکل (۲-۵): الف، ب و ج): روند تغییرات EC، TDS و ارتباط بین آنها در آب در طول رودخانه کاکارضا ۴۵
- شکل (۳-۵): روند تغییرات سختی کل نمونه‌های آب در طول رودخانه کاکارضا ۴۶
- شکل (۴-۵): روند تغییرات غلظت سدیم در نمونه‌های آب در طول رودخانه کاکارضا ۴۷
- شکل (۵-۵): روند تغییرات غلظت کلسیم در نمونه‌های آب در طول رودخانه کاکارضا ۴۸
- شکل (۶-۵): روند تغییرات غلظت یون منیزیم در نمونه‌های آب در طول رودخانه کاکارضا ۴۹
- شکل (۷-۵): روند تغییرات غلظت پتاسیم در نمونه‌های آب در طول رودخانه کاکارضا ۵۰
- شکل (۸-۵): روند تغییرات بی‌کربنات در نمونه‌های آب در طول رودخانه کاکارضا ۵۱
- شکل (۹-۵): روند تغییرات سولفات در نمونه‌های آب در طول رودخانه کاکارضا ۵۲
- شکل (۱۰-۵): روند تغییرات کلر در نمونه‌های آب در طول رودخانه کاکارضا ۵۳
- شکل (۱۱-۵): روند تغییرات غلظت نترات در نمونه‌های آب در طول رودخانه کاکارضا ۵۳
- شکل (۱۲-۵): نمودار پایپر و موقعیت نمونه‌های مورد مطالعه بر روی آن ۵۵
- شکل (۱۳-۵): نمودار استیف نمونه‌های آب در طول رودخانه ۵۶
- شکل (۱۴-۵): الف، ب): شاخص اشباع‌شدگی برای نمونه‌های آب نسبت به کانیهای اصلی ۵۹
- شکل (۱۵-۵): نمودار گیبس (Gibbs, 1970) و موقعیت نمونه‌های آب مورد مطالعه بر روی آن ۶۰
- شکل (۱۶-۵): نسبت کلر به سدیم در ارتباط با انحلال‌هالیت ۶۱
- شکل (۱۷-۵): نمودار تغییرات غلظت کلر در مقابل غلظت سدیم برای نمونه‌های آب مورد مطالعه ۶۲
- شکل (۱۸-۵): نمودار شاخص کلرو - آلکالین برای نمونه‌های مورد مطالعه ۶۳
- شکل (۱۹-۵): نسبت سولفات به کلسیم در ارتباط با انحلال ژپس ۶۳
- شکل (۲۰-۵): نمودار تغییرات غلظت (SO_4^{2-}) در مقابل غلظت (Ca^{2+}) برای نمونه‌های مورد مطالعه ۶۴

- شکل (۵-۲۱): نمودار تغییرات غلظت (Ca^{2+}) در مقابل غلظت ($\text{Ca}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$) برای نمونه‌های مورد مطالعه ۶۵
- شکل (۵-۲۲): نمودار شولر برای نمونه‌های آب مورد مطالعه ۶۶
- شکل (۵-۲۳): نمودار ویلکاکس و قرارگیری نمونه‌های آب مورد مطالعه بر روی آن ۷۰
- شکل (۵-۲۴): روند تغییرات غلظت کادمیم در نمونه‌های آب در طول رودخانه کاکارضا ۷۲
- شکل (۵-۲۵): روند تغییرات غلظت نیکل در نمونه‌های آب در طول رودخانه کاکارضا ۷۴
- شکل (۵-۲۶): روند تغییرات غلظت آرسنیک در نمونه‌های آب در طول رودخانه کاکارضا ۷۵
- شکل (۵-۲۷): روند تغییرات غلظت مس در نمونه‌های آب در طول رودخانه کاکارضا ۷۶
- شکل (۵-۲۸): روند تغییرات غلظت سرب در نمونه‌های آب در طول رودخانه کاکارضا ۷۸
- شکل (۵-۲۹): روند تغییرات غلظت روی در نمونه‌های آب در طول رودخانه کاکارضا ۸۰
- شکل (۵-۳۰): روند تغییرات غلظت کروم در نمونه‌های آب در طول رودخانه کاکارضا ۸۲
- شکل (۵-۳۱): نمودار فیکلین (Ficklin) و موقعیت نقاط نمونه‌برداری روی آن ۸۳
- شکل (۶-۱): بافت نمونه‌های رسوب مورد مطالعه بر اساس طبقه‌بندی فولک (۱۹۵۴) ۸۷
- شکل (۶-۲): تغییرات pH نمونه‌های رسوب در طول رودخانه کاکارضا ۸۸
- شکل (۶-۳): تغییرات درصد مواد آلی در نمونه‌های رسوب رودخانه کاکارضا ۸۹
- شکل (۶-۵): روند تغییرات غلظت آرسنیک در رسوبات بستر رودخانه کاکارضا ۹۱
- شکل (۶-۶): روند تغییرات غلظت کادمیم در رسوبات بستر رودخانه کاکارضا ۹۳
- شکل (۶-۷): روند تغییرات غلظت سرب در رسوبات بستر رودخانه کاکارضا ۹۴
- شکل (۶-۸): روند تغییرات غلظت مس در رسوبات بستر رودخانه کاکارضا ۹۶
- شکل (۶-۹): روند تغییرات غلظت آهن در رسوبات بستر رودخانه کاکارضا ۹۷
- شکل (۶-۱۰): روند تغییرات غلظت کروم در رسوبات بستر رودخانه کاکارضا ۹۹
- شکل (۶-۱۱): روند تغییرات غلظت روی در رسوبات بستر رودخانه کاکارضا ۱۰۰
- شکل (۶-۱۲): روند تغییرات غلظت نیکل در رسوبات بستر رودخانه کاکارضا ۱۰۲
- شکل (۶-۱۳): میانگین ضریب غنی‌شدگی برای فلزات مورد مطالعه در رسوبات رودخانه کاکارضا ۱۰۵
- شکل (۶-۱۴): میانگین ضریب زمین‌انباشت برای فلزات مورد مطالعه در رسوبات رودخانه کاکارضا ۱۰۶
- شکل (۶-۱۵): نمودار شاخه درختی برای غلظت فلزات مورد مطالعه در رسوبات رودخانه کاکارضا ۱۰۹
- شکل (۶-۱۶): دو مؤلفه اصلی استخراج شده از ساختار اولیه داده‌ها با $\text{Eigenvalue} > 1$ ۱۱۱
- شکل (۶-۱۷): بارگذاری متغیرهای مربوط به غلظت فلزات بر روی نمودار دو بعدی ۱۱۲

فهرست جدول‌ها

- جدول (۴-۱): موقعیت جغرافیایی ایستگاه‌های نمونه‌برداری از آب و رسوب در طول رودخانه کاکارضا ۳۱
- جدول (۴-۲): حد آشکار سازی دستگاه ICP-MS آزمایشگاه زرآما برای فلزات مورد بررسی ۳۶
- جدول (۴-۳): حد آشکار سازی دستگاه AAS آزمایشگاه زاگرس آبشناس فارس برای فلزات مورد بررسی ۳۷
- جدول (۴-۴) رده بندی مقادیر ضریب غنی‌شدگی ۳۸
- جدول (۴-۴) رده‌بندی مولر بر مبنای ضریب زمین‌انباشت در تعیین آلودگی رسوبات ۳۹
- جدول (۵-۱): غلظت و میزان برخی پارامترهای فیزیکوشیمیایی اندازه‌گیری شده در نمونه‌های آب رودخانه کاکارضا ۴۳
- جدول (۵-۲): طبقه‌بندی کیفی آنها بر اساس سختی کل ۴۶
- جدول (۵-۳): غلظت آنیون‌ها و کاتیون‌ها و تیپ و رخساره نمونه‌های آب رودخانه کاکارضا ۵۵
- جدول (۵-۴): شاخص‌های ارزیابی کیفی آب آبیاری و مقادیر آنها برای نمونه‌های آب موجود مطالعه ۶۷
- جدول (۵-۵): رده‌بندی کیفی نمونه‌های آب براساس شاخص درصد سدیم ۶۸
- جدول (۵-۶): درصد نمونه‌های آب مورد مطالعه در رده‌های کیفی SAR ۶۹
- جدول (۵-۷): رده‌بندی کیفی نمونه‌های آب براساس کربنات سدیم باقی‌مانده (RSC) ۷۰
- جدول (۵-۸): غلظت برخی فلزات سنگین در نمونه‌های آب رودخانه کاکارضا ۷۱
- جدول (۶-۱): پارامترهای فیزیکوشیمیایی و رسوب‌شناسی در نمونه‌های رسوب ۸۷
- جدول (۶-۲): غلظت برخی فلزات سنگین در نمونه‌های رسوب مورد مطالعه ۹۰
- جدول (۶-۳): ضریب غنی‌شدگی فلزات برای نمونه‌های رسوب رودخانه کاکارضا ۱۰۳
- جدول (۶-۴): ضرایب زمین‌انباشت فلزات برای نمونه‌های رسوبات رودخانه کاکارضا ۱۰۶
- جدول (۶-۵): همبستگی فلزات سنگین و پارامترهای فیزیکوشیمیایی رسوبات ۱۰۷
- جدول (۶-۶): نتایج حاصل از روش تحلیل مؤلفه اصلی بر روی غلظت فلزات در نمونه‌های رسوب ۱۱۰
- جدول (۶-۷): دو مؤلفه اصلی استخراج شده از ساختار اولیه داده‌ها پس از چرخش بر روی Varimax ۱۱۱

فصل اول

کلیات

۱-۱- مقدمه

رودخانه‌ها یکی از منابع اساسی تأمین‌کننده آب برای مصارف گوناگون از جمله کشاورزی، شرب و صنعت به حساب می‌آیند، از این رو حفظ این منابع با توجه به خشکسالی‌های اخیر و توسعه شهری و روستایی یکی از وظایف مهم در حوضه محیط‌زیست است (جوادی و همکاران، ۱۳۸۵). از طرف دیگر رودخانه‌ها نقش مهمی در حمل فاضلاب‌های شهری، صنعتی و رواناب زمین‌های کشاورزی ایفا می‌کنند و بدین علت به راحتی تحت تأثیر آلودگی قرار می‌گیرند. تغییر کیفیت آب رودخانه یکی از عواملی می‌باشد که به طور مستقیم بر سلامت انسان‌ها و زندگی آنها تأثیر می‌گذارد، بنابراین ضروری است که اطلاعاتی در مورد ویژگی‌های کیفی آب رودخانه‌ها، کنترل آلودگی و مدیریت منابع آنها جمع‌آوری شود (Fan et al., 2010). آلودگی آب و رسوب رودخانه‌ها دارای دو منشاء زمین‌زاد و انسان‌زاد است. از جمله منابع زمین‌زاد و طبیعی می‌توان به فرسایش و هوازدگی سنگها و ورودی‌های جوی اشاره نمود. منابع انسان‌زاد نیز شامل منابعی چون کشاورزی، صنعت و معدن‌کاری است، که به دو شکل نقطه‌ای (مانند پساب‌های صنعتی) و غیر نقطه‌ای (مانند رواناب‌های ناشی از مناطق شهری و زمین‌های کشاورزی) وارد آب رودخانه‌ها می‌شوند (Li et al., 2009).

یکی از مهم‌ترین آلاینده‌های زیست‌محیطی، فلزات سنگین (Heavy metal) می‌باشند. این فلزات ممکن است توسط عوامل طبیعی و یا انسان‌زاد وارد اکوسیستم رودخانه‌ها شوند. بخشی از این فلزات به صورت محلول در آب باقی مانده ولی بخش مهمی از آنها در داخل رسوبات ته‌نشین می‌شوند که در مراحل بعد ممکن است از سطح رسوبات واجذب شده و مجدداً وارد محیط آب شوند. در اثر استفاده از این آب‌ها برای مصارف کشاورزی و آشامیدن این فلزات به زنجیره غذایی راه می‌یابند (Suthar et al., 2009).

رودخانه کاکارضا یکی از مهم‌ترین رودخانه‌های استان لرستان در حوضه آبرگیر چغلوندی است که از آن برای تأمین آب آشامیدنی، صنایع و آبیاری زمین‌های کشاورزی منطقه استفاده می‌شود. این مطالعه با

هدف بررسی و ارزیابی ویژگی‌های کیفی و میزان آلودگی آب و رسوب این رودخانه صورت گرفته است.

۱-۲- بیان مسئله

حفظ و استفاده بهینه از منابع آب از اصول توسعه پایدار هر کشور به حساب می‌آید. اغلب برنامه‌ریزی‌های منابع آب در کشورها بر اساس پتانسیل بالقوه منابع آب سطحی و زیرزمینی آن کشور است. بدیهی است که جهت آگاهی از کیفیت منابع آب باید اندازه‌گیری‌ها و پایش‌های زیست‌محیطی انجام گیرد. رودخانه‌ها به عنوان مهم‌ترین منابع آب سطحی هستند و بدین علت کسب اطلاعات جامع در مورد ویژگی‌های کیفی آنها از لحاظ مدیریت و برنامه‌ریزی‌های زیست‌محیطی بسیار حائز اهمیت است (جعفری سلیم، ۱۳۸۸).

رودخانه کاکارضا در استان لرستان در طول مسیر خود تحت تأثیر فاضلاب‌های شهری و روستایی و همچنین رواناب‌های کشاورزی اطراف خود قرار دارد. از آب این رودخانه بیشتر جهت آبیاری زمین‌های کشاورزی و باغات اطراف استفاده می‌شود که مجدداً بخش زیادی از آب مصرفی در این بخش به صورت رواناب‌های کشاورزی وارد جریان آب رودخانه می‌شود، با توجه به استفاده فراوان کشاورزان از کودهای حیوانی و شیمیایی، سموم و آفت‌کش‌ها مقادیر زیادی از این مواد شیمیایی می‌تواند وارد آب رودخانه یا رسوب آن شود. از طرفی واحدهای زمین‌شناختی منطقه متنوع بوده که هر یک دارای ترکیب متفاوتی هستند و بدین ترتیب می‌توانند عناصر متفاوتی را وارد ترکیب آب و رسوبات رودخانه نمایند. بنابراین با توجه به موارد ذکر شده در بالا و اهمیت این رودخانه در تأمین آب مورد نیاز کشاورزی و آشامیدنی منطقه، بررسی کیفیت آب و رسوب رودخانه کاکارضا اهمیت زیادی دارد.

۱-۳- اهداف تحقیق

هدف کلی این تحقیق بررسی شیمی آب و ژئوشیمی رسوبات بستر رودخانه کاکارضا و همچنین ارزیابی میزان آلودگی این رودخانه می‌باشد، جهت دستیابی به این هدف، اهداف فرعی زیر نیز دنبال گردید:

- تعیین کیفیت آب رودخانه با استفاده از اندازه‌گیری پارامترهای کیفی آب و تحلیل داده‌های هیدروشیمیایی.
- تعیین نقش زمین‌شناسی منطقه و عوامل انسان‌زاد در آلودگی فلزی آب و رسوبات بستر رودخانه.
- تعیین روند تغییرات غلظت عناصر جزئی (فلزات سنگین) و تعیین شدت آلودگی شیمیایی ناشی از آنها در آب رودخانه کاکارضا.
- تعیین روند تغییرات غلظت فلزات سنگین در رسوبات بستر رودخانه و ارزیابی شدت آلودگی شیمیایی با استفاده از استانداردها و شاخص‌های زیست‌محیطی و ژئوشیمیایی.

۱-۴- ضرورت انجام تحقیق

رودخانه‌ها، منابع حیاتی آب شیرین جهت استفاده در امور کشاورزی، شرب و صنعت به شمار می‌روند. قرارگیری مناطق شهری و روستایی و همچنین مراکز صنعتی در اطراف رودخانه‌ها باعث ورود انواع آلاینده‌ها به آنها می‌شود و چنانچه ورود این آلودگی‌ها از ظرفیت خودپالایی رودخانه بیشتر باشد، در این صورت مشکلات زیست‌محیطی در آنها بروز خواهد کرد. از طرفی دیگر رشد جمعیت و آلودگی‌های ناشی از تخلیه انواع فاضلاب‌های شهری، صنعتی و کشاورزی، شیرابه محل‌های دفع زباله و رواناب‌های سطحی باعث گسترش آلودگی و محدودتر شدن منابع آب شده‌اند (کریمیان و همکاران، ۱۳۸۶). امروزه با توجه به قوانین زیست‌محیطی و مسائلی که در ارتباط با آلودگی و کیفیت منابع آب به وجود آمده است لزوم توجه به کیفیت منابع آب به ویژه رودخانه‌ها اهمیت زیادی پیدا کرده است.

با توجه به اهمیت رودخانه کاکارضا در تأمین آب مصرفی زمین‌های کشاورزی اطراف خود و نیز به دلیل انتقال آب این رودخانه به شهر خرم‌آباد به منظور تأمین آب آشامیدنی و همچنین با توجه به اینکه تاکنون پژوهشی در جهت بررسی شرایط زیست‌محیطی رودخانه صورت نگرفته است، لذا ارزیابی کیفیت و میزان آلودگی آب و رسوب این رودخانه ضروری به نظر می‌رسید.

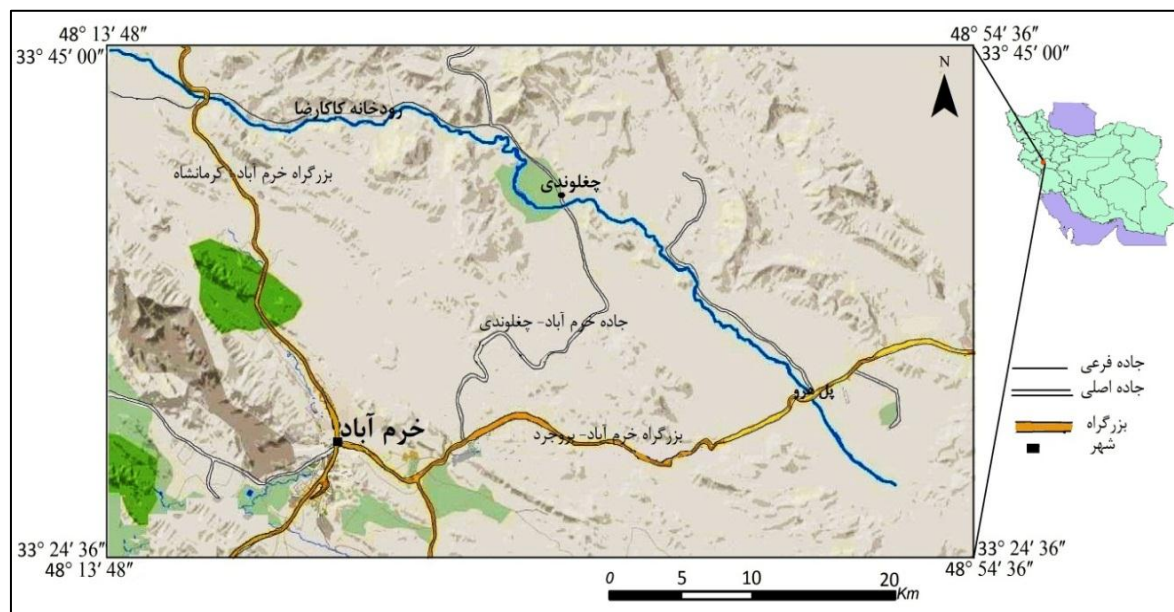
۱-۵- روش انجام تحقیق

جهت دستیابی به اهداف این تحقیق، در ابتدا مطالعات نسبتاً جامعی در زمینه آلودگی آب و رسوبات رودخانه‌ها و همچنین چگونگی حرکت و توزیع آلاینده‌ها در این محیط‌ها با استناد به منابع داخلی و خارجی مختلف صورت گرفت و همچنین کلیه اطلاعات مربوط به منطقه (شامل اطلاعات زمین‌شناسی، هواشناسی، هیدرولوژیکی...) از شرکت آب منطقه‌ای استان تهیه گردید. در مرحله بعد نقاط نمونه‌برداری آب و رسوب رودخانه با توجه به منابع آلاینده و کاربری اراضی، بر اساس نقشه‌های زمین‌شناسی موجود در ۱۵ مکان مختلف در طول رودخانه تعیین و از آنها نمونه‌برداری انجام گردید. آنالیزهای مختلف جهت اندازه‌گیری پارامترهای فیزیکوشیمیایی و تعیین غلظت فلزات سنگین بر روی نمونه‌های آب و رسوب رودخانه صورت گرفت و نتایج حاصل از این آنالیزها با استفاده از نرم‌افزارها، رسم نمودارها و اشکال مختلف مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت. در نهایت با محاسبه شاخص‌های زیست‌محیطی مختلف و مقایسه با استانداردهای بین‌المللی، میزان آلودگی آب و رسوبات رودخانه تعیین گردید.

۱-۶- خصوصیات منطقه مورد مطالعه و مشخصات حوضه آبرگیر

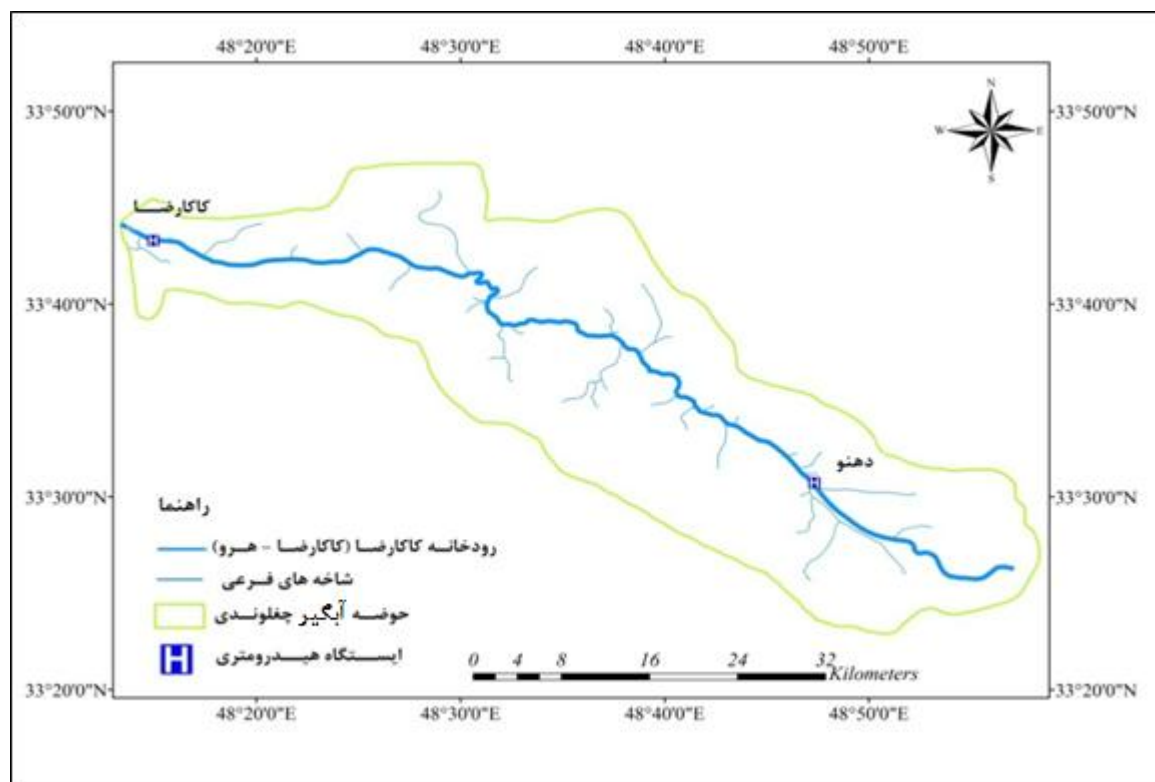
موقعیت جغرافیایی منطقه مورد مطالعه بین طول‌های ۴۸ درجه و ۱۲ دقیقه تا ۴۹ درجه و ۰۰ دقیقه شرقی و ۳۲ درجه و ۲۲ دقیقه تا ۳۳ درجه و ۵۲ دقیقه عرض شمالی قرار گرفته است. رودخانه‌ی کاکارضا در شمال شرق شهر خرم‌آباد جریان داشته و از دامنه کوه‌های ازگن و قارون در شرق خرم‌آباد سرچشمه می‌گیرد، و در مسیر خود با عبور از کنار جاده خرم‌آباد- چغلودی از داخل شهر چغلودی نیز عبور می‌کند و در نهایت به رودخانه کشکان می‌ریزد (شکل ۱-۱). طول رودخانه‌ی کاکارضا تقریباً ۸۵ کیلومتر است و مساحت تقریبی حوضه آبرگیر آن ۱۱۸۱ کیلومتر مربع است (شرکت مهندسی مشاور سامان آبراه، ۱۳۹۰). از مهم‌ترین منطقه شهری در این محدوده شهر چغلودی است، که از آب این رودخانه برای

تأمین آب کشاورزی این منطقه استفاده می‌شود (شرکت مهندسی مشاور سامان آبراه، ۱۳۹۰). محدوده مورد مطالعه در حوضه آبرگیر چغلوندی قرار گرفته است، که از نظر مطالعاتی با محدوده‌های الشتر، شیراوند و خرم‌آباد هم‌جوار است.



شکل (۱-۱): موقعیت جغرافیایی و راه‌های دسترسی به محدوده مورد مطالعه

محدوده مورد مطالعه در گوشه‌ی شرقی حوضه آبرگیر کرخه واقع شده است. مساحت تقریبی حوضه آبرگیر چغلوندی ۱۱۸۱ کیلومتر مربع است که از این مقدار سهم دشت و ارتفاعات به ترتیب ۱۹۷/۴ و ۹۸۳/۶ کیلومتر مربع است. وسعت آبخوان این محدوده نیز ۱۶۹/۴ کیلومتر مربع برآورد شده است. حداکثر ارتفاع حوضه از سطح دریا حدوداً ۳۵۶۰ متر و حداقل ارتفاع نیز ۱۴۸۱ متر در خروجی دشت می‌باشد. دبی رودخانه کاکارضا در ایستگاه دهنو در دوره شاخص آماری ۴۰ ساله ۲/۷۷ مترمکعب بر ثانیه و در ایستگاه کاکارضا ۱۲ مترمکعب بر ثانیه محاسبه شده است (شکل ۱-۲).



شکل (۱-۲): حوضه آبرگیر محدوده مورد مطالعه

۸-۱- شرایط آب و هوایی منطقه

محدوده مورد مطالعه از لحاظ جغرافیایی بخشی از شهرستان خرم‌آباد به حساب می‌آید. از نظر اقلیمی این منطقه در یک اقلیم نیمه‌مرطوب و سرد قرار گرفته است. زمستان‌های منطقه معتدل تا سرد می‌باشد و دوره یخبندان ممکن است تا اردیبهشت ماه نیز ادامه داشته باشد. در منطقه مورد مطالعه متوسط حداکثر دما در تیرماه (۲۱ درجه سانتی‌گراد) و متوسط حداقل دما در دی‌ماه (۳/۹ درجه سانتی‌گراد) تعیین گردیده است. میزان متوسط بارندگی سالانه در دشت و ارتفاعات در محدوده‌ی چغلوندی به ترتیب ۵۱۷ و ۵۴۹ میلی‌متر می‌باشد. میزان متوسط تبخیر و تعرق پتانسیل نیز سالانه در دشت و ارتفاعات نیز به ترتیب ۱۶۶۲ و ۱۶۵۹ میلی‌متر اندازه‌گیری شده است (شرکت مهندسی مشاور سامان آبراه، ۱۳۹۰).

۱-۹- پوشش گیاهی منطقه

پوشش گیاهی منطقه را می‌توان به سه بخش کشاورزی، جنگلی و باغات تقسیم‌بندی کرد. بخش جنگلی در نقاط مرتفع منطقه قرار گرفته است که شامل درخت‌های چون بلوط، بید، زالزالک ... می‌باشد. زمین‌های کشاورزی در بخش‌های پست‌تر منطقه قرار دارند که در این زمین‌ها انواع محصولاتی چون گندم، جو، ذرت، چغندر، سویا، عدس، نخود ... کشت می‌شود. بخش باغات نیز در اطراف رودخانه کاکارضا به ویژه در بخش انتهایی آن قرار دارند که محصولات این باغات سیب، گردو، انار، هلو، زردآلو، انجیر... است. همچنین در این مناطق صیفی‌جات، یونجه و کلزا نیز کشت می‌شود.

۱-۱۰- ساختار پایان نامه

فصل اول: کلیات

فصل دوم: زمین‌شناسی

فصل سوم: مروری بر مطالعات پیشین

فصل چهارم: مواد و روش‌ها

فصل پنجم: ارزیابی کیفیت و آلودگی آب رودخانه کاکارضا

فصل ششم: ارزیابی کیفیت و آلودگی رسوبات بستر رودخانه کاکارضا

فصل هفتم: نتیجه‌گیری و پیشنهادها

فصل دوم

زمین‌شناسی منطقه مورد مطالعه

۲-۱- مقدمه

به طور کلی منطقه مورد مطالعه از دیدگاه پهنه‌های ساختاری- رسوبی ایران در منطقه زاگرس رورانده یا زاگرس خردشده واقع گردیده است. منطقه چغلوندی (که منطقه مورد مطالعه بخشی از آن است) بر روی واحد نابرجا و رورانده چغلوندی واقع گردیده است، که حاصل این پدیده روراندگی سازندهای قدیمی تر بر روی واحدهای جوان تر می‌باشد. این منطقه عمدتاً توسط سازندهای قدیمی پوشیده شده و سطح کوچکی از این حوضه آبگیر را رسوبات آبرفتی می‌پوشاند. واحد نابرجای چغلوندی در بخش جنوب غربی چهار گوش بروجرد واقع گردیده است (شرکت مهندسی مشاور سامان آبراه، ۱۳۹۰). از آنجایی که دشت چغلوندی در واقع به صورت دشت دره می‌باشد، رسوبات تشکیل‌دهنده آبرفت دشت را اجزاء گرد شده، رسوبات قدیمی که توسط رودخانه کاکارضا حمل و رسوب شده و رسوبات حاشیه دشت و خاک حاصل از هوازدگی و فرسایش این رسوبات تشکیل می‌دهند.

به طور خلاصه واحدهای زمین‌شناسی منطقه شامل رسوبات آهکی رودیست و اربیتولین‌دار کرتاسه است که سطح وسیعی از منطقه را می‌پوشاند. سنگهای ولکانیکی نیز اغلب در زیر آهک کرتاسه فوق رخنمون دارند. سایر سازندهای رخنمون یافته عبارتند از: آهک مارنی و آهک آلوتولین‌دار ائوسن، آهک‌های ریفی اولیگومیوسن، مارن و آهک و ماسه‌سنگهای میوسن و رسوبات کنگلومرای بختیاری است که غالباً به صورت دگرشیب سایر رسوبات قدیمی را می‌پوشاند (شکل ۲-۱). علاوه بر این در این منطقه کنگلومرای جوان تر از کنگلومرای بختیاری مشاهده می‌شود که در اجزاء تشکیل‌دهنده این کنگلومرا قطعاتی از کنگلومرای بختیاری نیز دیده می‌شود.

۲-۲- چینه‌شناسی عمومی منطقه

برای بررسی چینه‌شناسی منطقه از نقشه‌های ۱/۲۵۰۰۰۰ شهرستان خرم‌آباد و ۱/۱۰۰۰۰۰ شهرستان بروجرد و همچنین گزارش شرکت مهندسی مشاور سامان آبراه (۱۳۹۰) استفاده گردید. نقشه

زمین‌شناسی منطقه مورد مطالعه در شکل (۱-۲) نشان داده شده است. در ادامه توضیح مختصری در مورد واحدهای لیتولوژیکی مختلف منطقه از قدیم به جدید آورده می‌شود.

۱-۲-۲- سنگهای آتشفشانی ژوراسیک

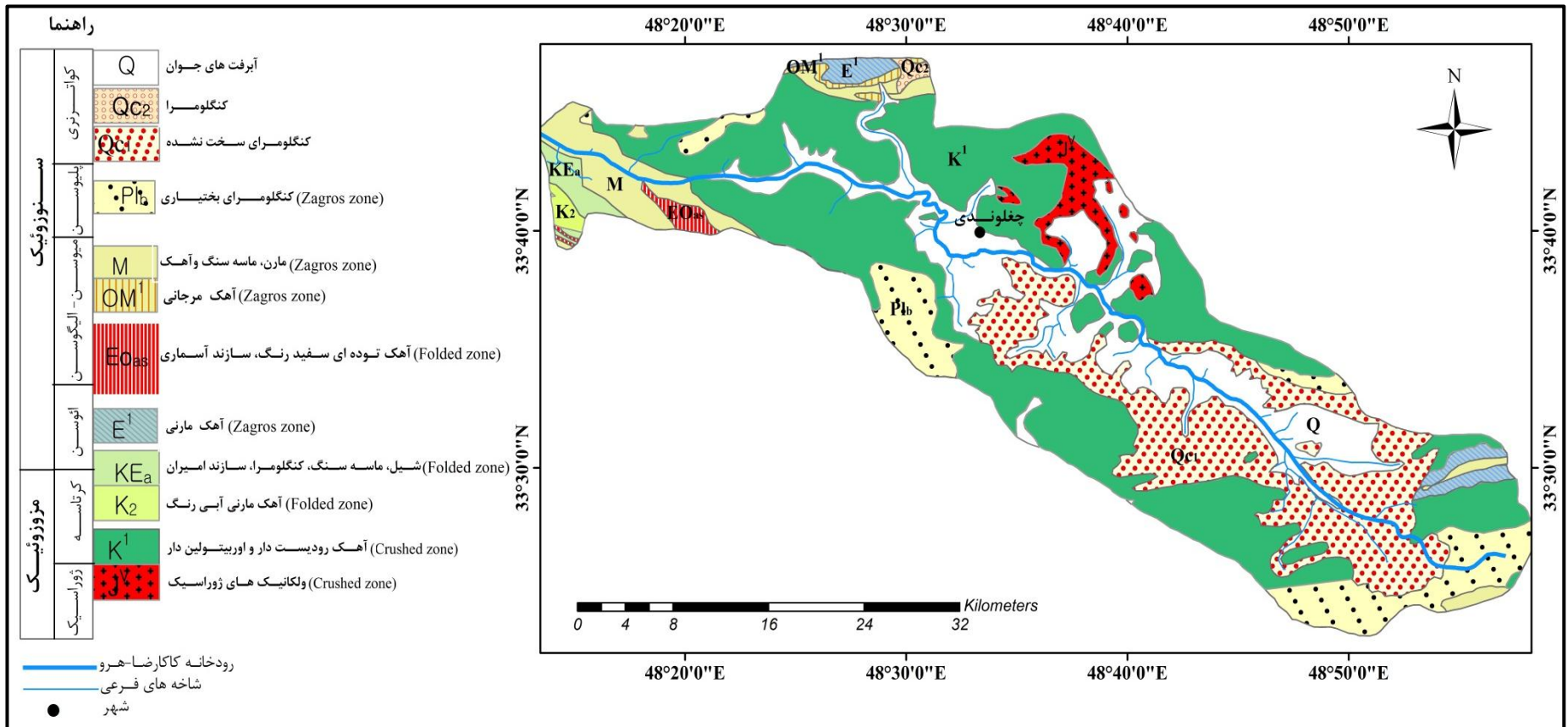
آتشفشانی‌های این واحد شامل آندزیت پورفیری بوده که دگرسان شده و همراه با توف و آگلومرا به رنگ‌های قرمز و سبز دیده می‌شوند. این مجموعه آتشفشانی در تناوب با چرت و توف‌های ماسه‌ای می‌باشند. در شمال شرق منطقه مورد مطالعه سنگهای آتشفشانی ژوراسیک در سطح زمین رخنمون محدودی دارند.

۲-۲-۲- آهک رودیست‌دار و اوربیتولین‌دار کرتاسه زیرین

این واحد در منطقه چغلوندی از آهک و مارن خاکستری مایل به سبز تشکیل شده و در حوضه مورد مطالعه گسترش بسیار زیادی داشته و بخش وسیعی از حوضه را تشکیل داده است و به دلیل قرارگیری در جبهه راندگی و سست و نامقاوم بودن، شدیداً خرد شده و به هم ریخته است، به همین دلیل این واحد آهکی دارای نفوذپذیری بالایی بوده و از نظر تشکیل آبخوان اهمیت زیادی دارد. از مشخصات این واحد دارا بودن بخشی با رودیست فراوان و رگه‌های کلسیتی و خرد شده بودن آنهاست که به صورت نوار باریکی در حاشیه شرقی حوضه و در بخش کوچکی از شمال حوضه دیده می‌شود.

۳-۲-۲- آهک مارنی آبی رنگ کرتاسه بالایی

این واحد شامل آهک‌های فشرده و سخت با لایه‌بندی متوسط تا ضخیم متعلق به کرتاسه بالایی است. این سنگها از نظر زمانی متعلق به گروه بنگستان و یا معادل آن بوده و از نظر رخساره‌ای معادل سازند سروک-ایلام به حساب می‌آیند (آقناباتی، ۱۳۸۳).



شکل (۱-۲): نقشه زمین شناسی حوضه چغلوندی (اقتباس از نقشه ۱/۲۵۰۰۰۰ خرم آباد)

۲-۲-۴- شیل، ماسه‌سنگ و کنگلومرای سازند امیران

از نظر لیتولوژیکی این واحد از یک سری رسوبات ماسه‌سنگی با سیمان سیلیسی و سیلتستون به رنگ سبز زیتونی تیره و کنگلومرای چرت‌دار و نیز آهک شیلی که به طور محلی گسترش دارد، تشکیل شده است. به طور کلی سن سازند امیران ماستریشتین پسین تا پالئوسن است (خسروتهرانی، ۱۳۸۴) و در بخش کوچکی از شمال غرب منطقه مورد مطالعه رخنمون دارد.

۲-۲-۵- آهک مارنی ائوسن

این واحد حاوی آهک مارنی، آهک غنی از آلئولین و مارن می‌باشد. سن این واحد ائوسن است و در شمال غرب محدوده مطالعاتی چغلوندی قابل مشاهده است.

۲-۲-۶- آهک توده‌ای سفید رنگ سازند آسماری

این واحد عموماً از آهک سفید رنگ متوسط تا ضخیم لایه با لایه‌بندی منظم همراه با میان لایه‌های مارنی تشکیل شده است. سطح لایه‌ها دارای درزه‌ها و شکستگی‌های نسبتاً زیادی بوده که اکثراً عمود بر امتداد لایه‌بندی است. در نقشه ۱/۲۵۰۰۰۰ خرم آباد سن سازند آسماری به ائوسن-الیگوسن نسبت داده شده است. لازم به ذکر است در مطالعات اخیر سن سازند آسماری الیگوسن-میوسن زیرین تعیین گردیده است (مطیعی، ۱۳۸۲). این سازند در منطقه گسترش چندانی نداشته و تنها به صورت بخش باریکی در غرب حوضه رخنمون یافته است.

۲-۲-۷- آهک مرجانی

این واحد متشکل از آهک مرجانی و آهک مارنی است. این آهک‌ها به صورت توده‌ای بوده و بارزترین خصوصیت آن دارا بودن تخلخل اولیه فراوان است. به علت تکتونیزه بودن شدید منطقه، این آهک دارای درز و شکاف فراوانی بوده و از نفوذپذیری خوبی برخوردار است. سن این آهک‌ها، الیگو-میوسن می‌باشد.

این آهک‌ها در شمال منطقه مورد مطالعه گسترش دارند.

۲-۲-۸- مارن، ماسه‌سنگ و آهک

این واحد از دو بخش عمده تشکیل شده است. بخش زیرین آن شامل مارن، ماسه‌سنگ، آهک با لایه‌بندی منظم و لایه‌های نازک با رنگ خاکستری و خاکستری مایل به سبز است و بخش بالایی آن از مارن ارغوانی، خاکستری مایل به سبز همراه با لایه‌های ماسه‌ای و آهک نازک لایه تشکیل گردیده است. این واحد دارای سن میوسن زیرین- بالایی است و در بخش کوچکی از شمال شرقی حوضه رخنمون دارد.

۲-۲-۹- کنگلومرای بختیاری

کنگلومرای بختیاری ویژگی رسوبات آبرفتی- کوهپایه‌ای حاصل از فرسایش ارتفاعات را دارد که بیشتر شامل کنگلومرا و ماسه‌سنگ آهکی است که گاهی به صورت هم‌شیب و گاهی دگرشیب بر روی سازندهای کهن‌تر نهشته شده است (آقانیاتی، ۱۳۸۳). کنگلومرای بختیاری سخت و مقاوم بوده و غالباً در ارتفاعات مشاهده می‌شود. سازند بختیاری در منطقه مورد مطالعه دارای لایه‌بندی منظمی بوده و طبقات مارن و ماسه‌سنگ به صورت میان لایه در آن مشاهده می‌شود و به طور عمده در جنوب شرقی و شرق حوضه رخنمون دارد.

۲-۲-۱۰- کنگلومرای سخت نشده

این کنگلومرا در قسمت‌های غربی بروجرد و کوهپایه‌های مشرف به دشت چغلوندی در راستای جنوب شرقی- شمال شرقی مشاهده می‌شود و سن آن کواترنر است. این واحد از نظر سنگ‌شناسی مشابه کنگلومرای بختیاری بوده و به علت دارا بودن سیمان ضعیف از نفوذپذیری بیشتری نسبت به کنگلومرای بختیاری برخوردار است.

۲-۱۱- آبرفت‌های جوان

این آبرفت‌ها در منطقه مورد مطالعه چغلوندی گسترش زیادی داشته و متشکل از قلوه سنگ، قطعات آهکی، ماسه‌ای و رسی است که عمدتاً در بخش‌های مرکزی محدوده مورد مطالعه گسترش دارند. در این نواحی، این آبرفت‌ها اکثراً از اجزاء آهکی تشکیل شده‌اند و بر اثر نفوذ آب و همچنین رسوب مواد ثانویه حالت کنگلومرایی پیدا کرده‌اند. رسوبات بستر رودخانه اصلی منطقه عموماً از جنس ماسه‌ای، گراولی و به طور کلی درشت‌دانه هستند. در واقع بستر این رودخانه‌ها به دلیل جریان‌های دائمی آب‌ها دائماً در حال تشکیل و حمل رسوبات دانه‌درشت بوده و لذا موقعیت رسوبات جدید و دانه‌درشت بستر رودخانه در کنار سایر رسوبات عهد حاضر به خوبی قابل تشخیص است.

۲-۳- ژئومورفولوژی منطقه

منطقه چغلوندی از نظر ژئومورفولوژی نسبتاً جوان است و فرسایش (خصوصاً فرسایش آبی) با سرعت زیاد در حال تخریب لایه‌های زمین‌شناسی است. همچنین جنس این لایه‌ها در شکل‌گیری پدیده‌های مورفولوژی نقش اساسی دارد. در یک تقسیم‌بندی کلی که مبنای آن ارتفاع است، عمده‌ترین زیر واحدهای ژئومورفولوژی حوضه چغلوندی را می‌توان در دو قسمت (تیپ کوه‌ها، تیپ تپه‌ها) مورد مطالعه قرار داد.

۲-۳-۱- تیپ کوهستان

این تیپ بخش عمده منطقه مورد مطالعه را تشکیل می‌دهد. بخش عمده‌ای از ارتفاعات منطقه واحدهای آهکی کرتاسه می‌باشند. خصوصیات ژئومورفولوژی تیپ کوه‌ها آنها را از سایر واحدها کاملاً مشخص نموده است. در این واحدها چین‌خوردگی و رواندگی باعث شیب‌دار شدن زمین شده است به طوری که در بعضی بخش‌ها شیب زمین به ۹۰ درجه نزدیک شده است. در ارتفاعات اکثراً پوشش گیاهی ضعیف بوده و هر چه از ارتفاعات کاسته می‌شود میزان پوشش گیاهی افزایش می‌یابد.

۲-۳-۲- تیپ تپه و ماهور

در منطقه تپه‌ها به شکل‌های مختلفی دیده می‌شوند که مهم‌ترین وجه تمایز آنها پوشش گیاهی آنها است. در یک تقسیم‌بندی کلی تپه‌ها را بر اساس سرعت فرآیندهای فرسایش می‌توان به دو دسته عمده تقسیم نمود.

- تپه‌های که دارای فرسایش شدید هستند

این تپه‌ها به شکل تپه ماهورهای خاک‌دار بدون پوشش جنگلی در سطح حوضه وجود دارند و تحت تاثیر شدید فعالیت‌های کشاورزی قرار گرفته‌اند به نحوی که آثار فرسایش شدید به وضوح در آنها قابل مشاهده است. از ویژگی‌های اصلی این تپه‌ها که شیب نسبتاً ملایمی دارند، بیرون‌زدگی رخنمون‌های سنگهای زیرین (پی) در بعضی از قسمت‌های این تپه‌ها، آهنگ شدید فرسایش، محدودیت عمق خاک، وجود سنگریزه در سطوح خارجی، تسریع فرسایش آبی، خاک فقیر و کم حاصل و نوع کشت دیم را می‌توان برشمرد. این تیپ تپه‌ها بیشتر بر روی واحد لیتولوژیکی کنگلومرای سخت نشده کواترنری (QC_1) گسترش داشته و عمدتاً به زیر کشت محصولات کشاورزی رفته‌اند. به علت استفاده ناصحیح و شخم زمین‌های تپه ماهوری در جهت شیب توپوگرافی سرعت فرسایش در این نواحی افزایش یافته است. نتیجه این عمل ضعیف شدن خاک منطقه و افزایش بار رسوبی آب‌های جاری است.

- تپه‌های که فرسایش در آنها متعادل است.

این نوع تپه‌ها پوشش طبیعی جنگلی خود را حفظ نموده‌اند. این تپه‌ها دارای پستی و بلندی‌های نسبتاً زیادی هستند و رأس تپه‌ها عموماً سنگی است و دارای خاک عمیق هستند. تپه‌های مذکور بیشتر در بخش‌های شمالی منطقه بر روی واحدهای آهکی منطقه که ارتفاعات پست‌تر منطقه را تشکیل داده‌اند گسترش داشته و شدت فرسایش در آنها کمتر است.

فصل سوم

مروری بر مطالعات پیشین

۳-۱- مقدمه

آب سطحی به آب موجود در رودها، نهرها، دریاچه‌ها، تالاب‌ها و اقیانوس‌ها گفته می‌شود، از میان این منابع، رودخانه‌ها به علت زهکشی کردن کلیه آب‌های ورودی به حوضه‌ی آبریز و منتقل کردن آن به خارج از حوضه و همچنین تأمین نیازهای آبی انسان نقش مهمی را ایفا می‌کنند، و از دیدگاه زیست‌محیطی نیز بسیار حائز اهمیت‌اند.

در چند دهه گذشته توسعه سریع صنعت باعث ورود آلاینده‌های زیادی به رودخانه شده است، از بین آنها فلزات سنگین به دلیل تجمع زیستی نگرانی‌های عمده‌ای را بوجود آورده‌اند (Kaushik et al., 2009). غلظت و پراکندگی فلزات سنگین در رسوبات عمدتاً به نوع سنگ مادری تشکیل‌دهنده‌ی آنها و نیز به فرآیندهای زمین‌زاد مؤثر مانند فرسایش و دیگر فرآیندهای طبیعی از جمله سیلاب، چرخش آب اقیانوس و دریا بستگی دارد (Mitchell, 1974). این فلزات ممکن است منشاء طبیعی داشته باشند و از طریق هوازدگی و فرسایش سنگها وارد سیستم رودخانه‌ها شده باشند (Zhang and Huang, 1993)، و یا منشاء انسان‌زاد داشته و از طریق فعالیت‌هایی مانند معدن‌کاری، کشاورزی و تصفیه فاضلاب‌های صنعتی وارد رودخانه‌ها شوند (Varol, 2011). در کشورهای در حال توسعه‌ای مانند ایران از آنجا که بسیاری از فعالیت‌های توسعه‌ای و زیربنایی وابسته به رودخانه‌ها است، بنابراین این منابع به آسانی در معرض انواع آلودگی‌ها قرار گرفته‌اند.

در زیر به مهم‌ترین منابع آلوده‌کننده رودخانه‌ها اشاره شده و در ضمن آن به برخی از مطالعاتی که در این مورد بر روی رودخانه‌های جهان و ایران انجام شده است، اشاره می‌گردد. در نهایت نیز به مطالعات انجام شده در منطقه مورد مطالعه می‌پردازیم.

۳-۲- منابع آلوده‌کننده رودخانه‌ها

هر گونه ماده‌ای در آب، خاک یا هوا که کیفیت طبیعی محیط‌زیست را کاهش دهد و سلامتی انسان را مورد تهدید قرار دهد، آلودگی نامیده می‌شود. منابع آب از جمله آسیب‌پذیرترین محیط‌ها نسبت به انواع آلودگی‌ها به حساب می‌آیند. در این میان منابع آب سطحی (رودخانه‌ها) به علت قرارگیری مراکز شهری، روستایی و صنعتی در اطراف آنها بیشتر در معرض آلودگی قرار می‌گیرند. به طور کلی منابع آلاینده آب رودخانه‌ها را به دو دسته منابع طبیعی و انسان‌زاد تقسیم می‌کنند.

۳-۲-۱- منابع طبیعی آلودگی رودخانه‌ها

آن دسته از آلودگی‌هایی که انسان‌زاد نبوده و در اثر فرآیندهای طبیعی وارد رودخانه‌ها می‌شوند، را آلودگی طبیعی می‌نامند. به عنوان مثال آلودگی ناشی از سازندهای زمین‌شناختی، نوعی آلودگی طبیعی به حساب می‌آید، چرا که هیچ آبی در طبیعت (حتی در مناطق دست‌نخورده) وجود ندارد که در تماس با سنگها یا خاکها نباشد. در طی تحقیقاتی که بر روی آب رودخانه‌های مهم دنیا به منظور شناسایی عوامل کنترل‌کننده ترکیب آب آنها صورت گرفته به این نتیجه رسیدند که آب‌های سطحی و ترکیب آب رودخانه‌ها متأثر از سه فرآیند طبیعی می‌باشد که ممکن است تاثیر یکی از این فرآیندها بیشتر از دو فرآیند دیگر باشد. این سه فرآیند عبارتند از: بارندگی، واکنش با سنگ و تبخیر (Rose et al., 1979).

۳-۲-۱-۱- آب باران

باران به طور طبیعی حاوی مقادیر اندکی کلر ($0/8$ الی $0/2$ میلی‌گرم بر لیتر)، سولفات (3 الی 1 میلی‌گرم بر لیتر)، پتاسیم، منیزیم و دیگر عناصری است که عمدتاً از افشانه‌های دریائی، گردوغبارهای جوی، فوران‌های آتشفشانی و آلودگی‌های صنعتی ناشی می‌شوند. آب باران به طور طبیعی اندکی اسیدی می‌باشد که از انحلال CO_2 و دیگر گازهای محلول مانند N_2 ، O_2 ، Ar ، SO_4 ، H_2S ، HCl ، NH_3 ، NO_2 و Hg حاصل می‌شود. فلزات به طور طبیعی در آب باران دارای غلظت پایین هستند مگر در نواحی که به

طور غیرعادی آلوده هستند.

۳-۲-۱-۲- واکنش با سنگ و خاک

آب در طی مواجه شدن با خاک و سنگ از طریق انحلال کانیهای موجود در آنها می‌تواند عناصر اصلی و جزئی (فلزات سنگین) را در خود حل کند. اغلب این واکنش‌ها از نوع هیدرولیز هستند و در طی آن کاتیون‌ها و آنیون‌ها و عناصر دیگر از ترکیب کانیها جدا شده و وارد ترکیب آب می‌شوند. میزان واکنش آب با سنگ به مدت زمان لازم برای این واکنش، نوع بافت و ساخت سنگ، حجم آب و وجود عواملی مانند CO_2 بستگی دارد (Rose et al., 1979).

واکنش آب با سنگ را می‌توان در قالب فرایند هوازدگی مورد بررسی قرار داد. در حقیقت هوازدگی مهم‌ترین عامل طبیعی است که شیمی آب را کنترل می‌کند (Hhuizenga, 2004). هوازدگی فیزیکی و شیمیایی در سنگهای منشاء، منبع بارهای معلق و محلول رودخانه‌های یک منطقه بوده و کیفیت فیزیکی و شیمیایی آب را تحت تأثیر قرار می‌دهد (زارعی و بهنیا، ۱۳۸۸). علاوه بر اینها بسیاری از آلایندها (به ویژه آلایندهای فلزی) در حین فرآیند هوازدگی از سنگ اولیه جدا شده و وارد سیستم آب رودخانه‌ها می‌شوند. در میان انواع سنگها، سنگهای آذرین (به خصوص سنگهای آذرین مافیک و اولترامافیک) و سنگهای رسوبی چون شیل‌ها، سنگهای کربناته و سنگهای تبخیری می‌توانند علاوه بر تغییر کیفیت آب باعث آلودگی طبیعی رودخانه نیز شوند. مثلاً سنگهای آذرین مافیک باعث بالا رفتن غلظت فلزاتی چون Cr، Ni و V در آب و رسوب رودخانه‌ها شده و در بسیاری از موارد نیز باعث تغییر pH آب رودخانه می‌شوند. شیل‌ها نیز می‌توانند طیف وسیعی از آلایندهای فلزی چون سرب، روی، مس و آرسنیک را وارد سیستم آب رودخانه‌ها نمایند. سنگهای کربناته که معمولاً شامل سنگ‌آهک، دولومیت و یا مارن می‌باشند نیز قادرند تغییرات قابل توجهی را در کیفیت آب رودخانه‌ها ایجاد نمایند، مثلاً باعث بالا رفتن بیش از حد سختی یا برهم خوردن خاصیت بافرکنندگی آب رودخانه‌ها شوند. سازندها یا سنگهای تبخیری (مانند

هالیت، ژپیس، انیدریت...) که اساساً به عنوان سازندهای مخرب کیفیت آب مشهور هستند می‌توانند باعث شور شدن آب، بالا رفتن TDS و سختی آب‌ها شوند. انواع دیگر سنگها چون سنگهای دگرگونی، زغال‌سنگها و سنگهای غنی از فلز نیز می‌توانند در اثر فرآیند هوازدگی و انحلال با درجات مختلف، آلاینده‌های فلزی را وارد سیستم آب رودخانه‌ها نمایند.

حیدرپور و همکاران (۱۳۹۲) بر اساس مطالعه‌ی که غلظت سرب و روی را در آب رودخانه حبله‌رود استان سمنان مورد ارزیابی قرار دادند، علت افزایش غلظت سرب را در آب این رودخانه به شیل‌های زغال‌دار سازند شمشک و علت افزایش روی را به رخنمون واحدهای کربناته در این منطقه نسبت دادند.

لیاقت و همکاران (۱۳۸۰) در تحقیقی که بر روی رسوبات دریاچه بختگان فارس انجام دادند به این نتیجه رسیدند که بخش زیادی از فلزات سنگین موجود در رسوبات این دریاچه ناشی از تخریب سنگهای مافیک و الترامافیک (افیولیت‌های نیریز) اطراف دریاچه می‌باشد.

موسوی و همکاران (۱۳۸۸) کیفیت آب رودخانه‌های نکا، تجن و سفیدرود را ارزیابی کردند و به این نتیجه رسیدند که مقادیر بی‌کربنات، کلسیم و منیزیم موجود در آب این رودخانه‌ها به علت سنگ بستر آهکی منطقه است.

زارعی و بهنیا، (۱۳۸۸) با مطالعه بر روی کیفیت آب رودخانه زهره تأثیر سازندهای زمین‌شناسی را بر کیفیت آب این رودخانه مورد بررسی قرار دادند و به این نتیجه رسیدند که گسترش سازند گچساران به دلیل وجود واحدهای تبخیری (ژپیس، انیدریت و نمک) در این حوضه‌ی آبگیر عامل مهمی در تغییر کیفیت آب است و همچنین باعث افزایش هدایت‌الکتریکی نمونه‌های آب شده است.

بر اساس مطالعه‌ای که توسط بارتاریا (Bartarya, 1993) بر روی هیدروژئوشیمی حوضه رودخانه Kumann در هند انجام گرفته است، مشخص شد که علت افزایش نسبت Na/K و کاهش نسبت Mg/Ca ، هوازدگی کانیه‌های آلومینوسیلیکات به ویژه فلدسپار پتاسیم، سدیم است.

هان و لیو (Han and Liu, 2004) با مطالعه بر روی شیمی آب رودخانه‌های واجیانگ (Wajiang) و کینگوئیجیانگ (Qingshuijiang) پی بردند که شیمی آب رودخانه‌ی واجیانگ توسط هوازدگی سنگ آهک و شیمی رودخانه‌ی کینگوئیجیانگ توسط هوازدگی دولومیت و سیلیکات کنترل می‌شود، و همچنین منشاء یون سولفات در این رودخانه‌ها چندگانه بوده و از انحلال کانیهای تبخیری مانند ژپس، اکسیداسیون کانیهای سولفیدی و ورودی‌های اتمسفر ناشی شده است.

همچنین بر اساس پژوهشی که دادکین و ساندیمیرو (Dudkin and Sandimirov, 2007) بر روی خصوصیات ژئوشیمیایی توسط تعامل آب و سنگ در منطقه‌ی خبینی (Khibiny) روسیه انجام دادند، نتیجه گرفتند که انحلال کانیهای نفلین و فلدسپاتوئید موجود در توده‌ی آذرین باعث افزایش Na, K, Ca در آب‌های منطقه شده و همچنین آنان دلیل افزایش S و Cl در آب این منطقه را به انحلال سودالیت و دلیل افزایش F را انحلال کانی ویلیومیت (NaF) از سنگهای منطقه نسبت دادند.

از مطالب بالا می‌توان چنین نتیجه گرفت که در آب و رسوبات منشاء گرفته از سنگهای آذرین اولترامافیک، غنی‌شدگی نسبی به بسیاری از فلزات سنگین و عناصر فرعی وجود دارد، و همچنین در رسوب و آب رودخانه‌های با سنگ بستر اولترامافیکی مقادیر منیزیم، نیکل و کروم و در رودخانه‌هایی با سنگ بستر بازیک تا حدواسط مقادیر مس، مولیبدین و وانادیم زیاد می‌باشد.

و از طرفی سنگهای رسوبی با توجه به ترکیب آنها تأثیرات متفاوتی بر روی کیفیت آب و رسوبات رودخانه از آنها می‌گذارند. در مناطق آهکی غلظت فلزات سنگین در آب به طور کلی پایین است، غلظت کلسیم و بی‌کربنات در آنها بالا است و همچنین pH آنها قلیایی تا خنثی است. همچنین محتوای عناصر فرعی در منابع آب در تماس با ماسه‌سنگهای سیلیسی و نیز رسوبات مشتق شده از سنگهای آهکی خالص به طور معمول پایین است. سنگهای تبخیری نیز باعث افزایش غلظت کلسیم، منیزیم، سدیم، پتاسیم، سولفات و کلر را در آب و رسوبات مشتق شده از خود افزایش می‌دهند.

۳-۲-۲- منابع انسان‌زاد آلودگی رودخانه‌ها

فعالیت‌های انسانی تعادل اولیه طبیعت را از طریق ایجاد تغییرات فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیکی بر هم‌زده و آلاینده‌های زیادی را وارد محیط‌زیست می‌کنند. از زمان انقلاب صنعتی میزان ورود آلاینده‌ها از منابع انسان‌زاد بر ورود آنها از منابع طبیعی پیشی گرفته است و به علت اتکا فعالیت‌های صنعتی بر منابع آب، این منابع طبیعی بیشتر از سایر بخش‌های محیط تحت تأثیر آلودگی قرار گرفته‌اند. مهم‌ترین منابع انسان‌زاد آلوده‌کننده رودخانه‌ها عبارتند از: فعالیت‌های صنعتی، رواناب‌های شهری و فعالیت‌های کشاورزی.

۳-۲-۲-۱- فعالیت‌های صنعتی

تمرکز بسیاری از واحدهای صنعتی در امتداد رودخانه‌ها باعث آلودگی آب و رسوبات و نابودی محیط‌زیست رودخانه‌ها شده است (Phiri et al., 2005). فعالیت‌های صنعتی چون ذوب و پالایش سنگهای معدنی، تغلیظ و تصفیه آنها، تولید انرژی (استفاده از سوخت‌های فسیلی یا انرژی هسته‌ای)، صنایع شیمیایی و متالورژی (ذوب فلزات)، تولید سیمان، صنایع تولید سرامیک و شیشه، صنایع رنگ و کود از جمله منابع صنعتی هستند که بسته به نوع و حجم فعالیت، آلاینده‌های مختلفی را وارد منابع آب سطحی (و یا زیرزمینی) می‌نمایند. از بین این آلاینده‌ها فلزات سنگین به دلیل تجمع زیستی آنها نگرانی‌های عمده‌ای را ایجاد می‌کنند (کرباسی و همکاران، ۱۳۸۹). در زیر به برخی از مطالعات انجام شده در زمینه آلودگی صنعتی رودخانه‌ها اشاره می‌شود.

کریمی و همکاران (۱۳۹۱) اثرات پتروشیمی شیراز را بر کیفیت آب رودخانه کر مورد بررسی قرار دادند و دریافتند که افزایش غلظت برخی از آنیون‌ها و کاتیون‌ها و همچنین افزایش املاح آب، درجه شوری و سختی کل به علت ورود فاضلاب‌های این پتروشیمی به آب رودخانه می‌باشد.

رستمی و قشلاقی (۱۳۹۱) بر اساس مطالعه‌ی که بر روی رسوبات بستر رودخانه سیاه‌رود انجام دادند دریافتند که علت افزایش کادمیم و سرب در این رودخانه تخلیه‌ی فاضلاب صنایع نساجی به داخل

رودخانه است.

چونگ و همکاران (Cheung et al., 2003) طی تحقیقاتی که بر روی غلظت فلزات و مواد مغذی در رسوب و آب رودخانه دلتا در جنوب چین انجام دادند به این نتیجه رسیدند که چون این رودخانه در مسیر دو شهر صنعتی هنگ کنگ و شنزن قرار گرفته است بنابراین غلظت سرب، روی، کادمیم، فسفر و نیتروژن در آب این رودخانه به علت تخلیه فاضلاب‌های صنعتی افزایش یافته است.

هانگ و لین (Huang and Lin, 2003) رسوبات رودخانه کلونگ (Keelung) در تایوان را مورد بررسی قرار دادند و به این نتیجه رسیدند که افزایش غلظت فلزات به خصوص روی، مس، سرب و کادمیم در این رودخانه ناشی از تخلیه فاضلاب‌های صنعتی مانند کارخانه بازیافت باتری به داخل این رودخانه است.

بر اساس مطالعاتی که توسط ساتر و همکاران (Suthar et al., 2009) بر روی غلظت فلزات در آب و رسوبات رودخانه Hindon در شهرستان غازی‌آباد، هند انجام گرفت این نتیجه حاصل شد که غلظت فلزات به ویژه کادمیم، منگنز، سرب و روی در آب و رسوب این رودخانه به علت تخلیه فاضلاب کارخانه صنایع نساجی افزایش یافته است.

مطالعات کوهوسوا و همکاران (Kohusova et al., 2011) بر روی رودخانه Bilina در جمهوری چک نیز نشان داد که غلظت فلزات سنگین و ترکیبات آلی در این رودخانه بالا می‌باشد که علت اصلی آن واقع شدن این رودخانه در یک منطقه بسیار صنعتی با صنایعی مانند صنایع پتروشیمی، معدن‌کاری و مواد شیمیایی است. همچنین مشخص شد که در آب این رودخانه غلظت کادمیم، آرسنیک و روی به علت استفاده این صنایع از سوخت‌های فسیلی افزایش یافته است.

۳-۲-۲-۲-۲-۳- فاضلاب‌های شهری و روستایی

بسیاری از مناطق شهری و روستایی به دلیل نیاز خود به منابع آب، در اطراف رودخانه‌ها متمرکز شده‌اند. توسعه شهرها و روستاها علاوه بر تأثیر مستقیمی که بر استحصال آب از منابع سطحی می‌گذارد

(بهره‌برداری بی‌رویه) باعث آلودگی این منابع نیز می‌گردد. بسیاری از مناطق شهری و روستایی به ویژه در کشورهای در حال توسعه فاقد سیستم تصفیه فاضلاب هستند و بدین علت فاضلاب‌ها و پساب‌های خارج شده از این مناطق بدون کنترل مناسب وارد منابع آب سطحی و زیرزمینی می‌شوند. این فاضلاب‌ها در اغلب موارد حاوی آلایندهایی چون فلزات سمی، ترکیبات آلی و آلایندهای بیولوژیک هستند. از جمله ترکیبات غیرآلی می‌توان به کلریدها، سولفات‌ها، فسفات‌ها، ترکیبات نیتروژن‌دار و فلزات اشاره نمود. علاوه بر اینها در مناطق شهری و روستایی رودخانه‌ها از طریق زهکشی کردن آب‌های جاری در سطح شهر و روستا به محلی برای تجمع آلایندها تبدیل می‌شوند (Miguel et al., 2005). در حقیقت رودخانه‌ها دریافت‌کننده اصلی رواناب‌های شهری در بسیاری از مناطق به حساب می‌آیند.

مطالعاتی که مر و سلاطی (۱۳۸۵) بر روی زمین‌شیمی شهری رودخانه خشک شیراز انجام دادند به این نتیجه رسیدند که آب این رودخانه نسبت به فلزاتی چون (Cr و Sn, Mo, Cd, Pb, Ni) آلودگی نشان می‌دهد و غلظت این فلزات در هر دو فصل (تر و خشک) بالاتر از استاندارد WHO است، این محققین علت اصلی این آلودگی را به تخلیه فاضلاب‌های شهری نسبت دادند.

بر اساس مطالعاتی که توسط داوید و همکاران (Davide et al., 2003) بر روی رسوبات رودخانه‌ی پو (Po) در ایتالیا انجام گرفت مشخص شد که غلظت فلزات سنگین بخصوص Cu و Pb به دلیل تخلیه فاضلاب شهرهای میلان و تورین به داخل رودخانه افزایش یافته است.

تانریوردی و همکاران (Tanriverdi et al., 2010) با مطالعه‌هایی که بر روی کیفیت آب‌های سطحی در حوضه رودخانه Ceyhan در ترکیه انجام دادند دریافتند که غلظت مواد مغذی، کلسیم، کادمیم و فسفر در این رودخانه به علت تخلیه فاضلاب‌های شهری و خانگی افزایش یافته است، و همچنین در این نقاط مقادیر DO آب به شدت کاهش یافته است.

۳-۲-۳-۳- فعالیت‌های کشاورزی

کشاورزی یکی از گسترده‌ترین فعالیت‌های انسانی است که می‌تواند باعث آلودگی آب‌های سطحی شود. معمولاً فعالیت‌های کشاورزی در اطراف رودخانه‌ها از گسترش بیشتری برخوردارند. استفاده از کودهای شیمیایی و آفت‌کش‌ها، به کارگیری کودهای حیوانی، بازگشت آب کشاورزی به آب‌های سطحی از جمله منابعی هستند که می‌توانند در حین فعالیت‌های کشاورزی باعث ورود انواع مختلف آلاینده‌ها به داخل سیستم آب رودخانه‌ها شوند. نیتрат و فسفات را باید مهم‌ترین آلاینده‌های مربوط به فعالیت‌های کشاورزی به حساب آورد. این آلاینده‌ها در اثر استفاده از کودهای فسفاته و نیترا ته و شسته شدن آنها از سطح زمین‌های کشاورزی به صورت زهاب یا رواناب وارد سیستم رودخانه‌ها می‌شوند. ورود بیش از حد این آلاینده‌ها باعث کاهش قابل ملاحظه کیفیت آب‌ها شده و با تقلیل دادن اکسیژن محلول در آب نهایتاً باعث مرگ رودخانه‌ها می‌شوند. علاوه بر اینها بسیاری از کودها (به ویژه کودهای فسفاته) و سموم دفع آفات حاوی فلزات سنگین و شبه فلزاتی چون آرسنیک، کادمیم و مس هستند که این آلاینده‌ها نیز مستقیماً بر کیفیت آب و رسوب رودخانه اثر گذاشته و تهدید جدی برای سلامتی انسان‌ها و یا حیوانات و گیاهان ایجاد می‌کنند. انواع آلاینده‌های آلی نیز مانند دی‌اکسین‌ها و PCBها می‌توانند در اثر فعالیت‌های کشاورزی وارد منابع آب سطحی شوند.

بر اساس گزارشی که توسط ساعتلو (۱۳۸۷) بر روی رودخانه‌های غرب دریاچه ارومیه انجام گرفت مشخص شد که غلظت آرسنیک در آب این رودخانه‌ها در فصل بهار و تابستان به علت کاربرد زیاد سموم در بخش کشاورزی افزایش یافته، همچنین مصرف زیاد کودهای شیمیایی باعث کاهش مقدار اکسیژن موجود در آب رودخانه شده است.

اکی و همکاران (Akçay et al., 2003) با مطالعه بر روی غلظت فلزات سنگین در رسوبات رودخانه Gedis در ترکیه افزایش غلظت منگنز و کروم در این رودخانه را به استفاده از آفت‌کش‌ها در کشاورزی نسبت

دادند.

در بررسی که بر روی کیفیت آب رودخانه‌ی اسلپانکا (Slapanka) در نواحی کشور چک (Czech) توسط جودوا و جانسکی (Judova and Jansky, 2005) انجام گرفت مشخص شد که غلظت مواد مغذی (نیتروژن و فسفر) و آلاینده‌های آلی در آب این رودخانه به علت ورود رواناب‌های کشاورزی به داخل رودخانه افزایش یافته است.

با توجه به مطالعات بالا که در زمینه تأثیر فعالیت‌های انسان‌زاد بر کیفیت آب و رسوبات رودخانه‌ها در ایران و جهان انجام شده‌اند می‌توان نتیجه گرفت که فعالیت‌های انسان‌زاد مانند ورود فاضلاب‌های شهری و صنعتی به داخل آب‌های سطحی به ویژه رودخانه‌ها باعث افزایش آلاینده‌های مختلف مانند فلزات سمی، ترکیبات آلی، نیترات، موادمغذی و آلاینده‌های بیولوژیک می‌شوند. از طرفی رواناب‌های کشاورزی نیز به علت استفاده کشاورزان از کودهای شیمیایی و حیوانی و همچنین آفت‌کش‌ها باعث افزایش ورود فلزات سنگین و مواد آلی به داخل رودخانه‌ها می‌شوند.

۳-۳- مطالعات انجام شده در منطقه

مهم‌ترین مطالعات انجام گرفته در منطقه چغلوندی شامل مطالعات نیمه تفصیلی آب‌های زیرزمینی منطقه چغلوندی توسط مهندسین مشاور سامان آبراه در ۱۳۹۰ و گزارش تلفیق مطالعات منابع آب حوضه آبرگیر رودخانه کرخه (جلد سوم: تجزیه و تحلیل آمار و اطلاعات و بیلان آب در محدوده چغلوندی) توسط مهندسی مشاور سازه آب شفق است. که در این مطالعات به بررسی ویژگی‌های عمومی منطقه (زمین‌شناسی، هواشناسی...) و همچنین کیفیت و ارزیابی منابع آب منطقه پرداخته شده است. لازم به ذکر است تاکنون هیچ‌گونه مطالعه جامعی در مورد کیفیت آب و رسوب رودخانه کاکارضا از نظر غلظت فلزات سنگین و ارتباط آن با عوامل طبیعی و انسان‌زاد صورت نگرفته است.

فصل چهارم

مواد و روش‌ها

۴-۱- مقدمه

به منظور بدست آوردن نتایج صحیح و دقیق در مورد کیفیت آب و رسوب و تعیین ارتباط بین آنها با عوامل طبیعی و انسان‌زاد می‌باید در ابتدا شناخت کلی از منطقه بدست آورد که این کار با بررسی نقشه‌های زمین‌شناسی و توپوگرافی منطقه میسر می‌شود. بعد از بدست آوردن اطلاعات کلی از ویژگی‌های زمین‌شناسی منطقه و همچنین با توجه به راه‌های دسترسی موجود، محل‌های مناسب نمونه‌برداری مشخص شد و نمونه‌برداری از آب و رسوب رودخانه به عمل آمد. نمونه‌های رسوب بعد از آماده‌سازی در آزمایشگاه جهت تعیین غلظت فلزات سنگین و پارامترهای فیزیکوشیمیایی مختلف مانند pH، مواد آلی و بافت مورد آنالیز قرار گرفتند و نمونه‌های آب نیز جهت تعیین فلزات سنگین، آنیون‌ها و کاتیون‌ها به آزمایشگاه منتقل گردیدند.

در این فصل به بررسی نحوه نمونه‌برداری، آماده‌سازی نمونه‌ها و تعیین پارامترهای فیزیکوشیمیایی مختلف پرداخته می‌شود.

۴-۲- نمونه‌برداری

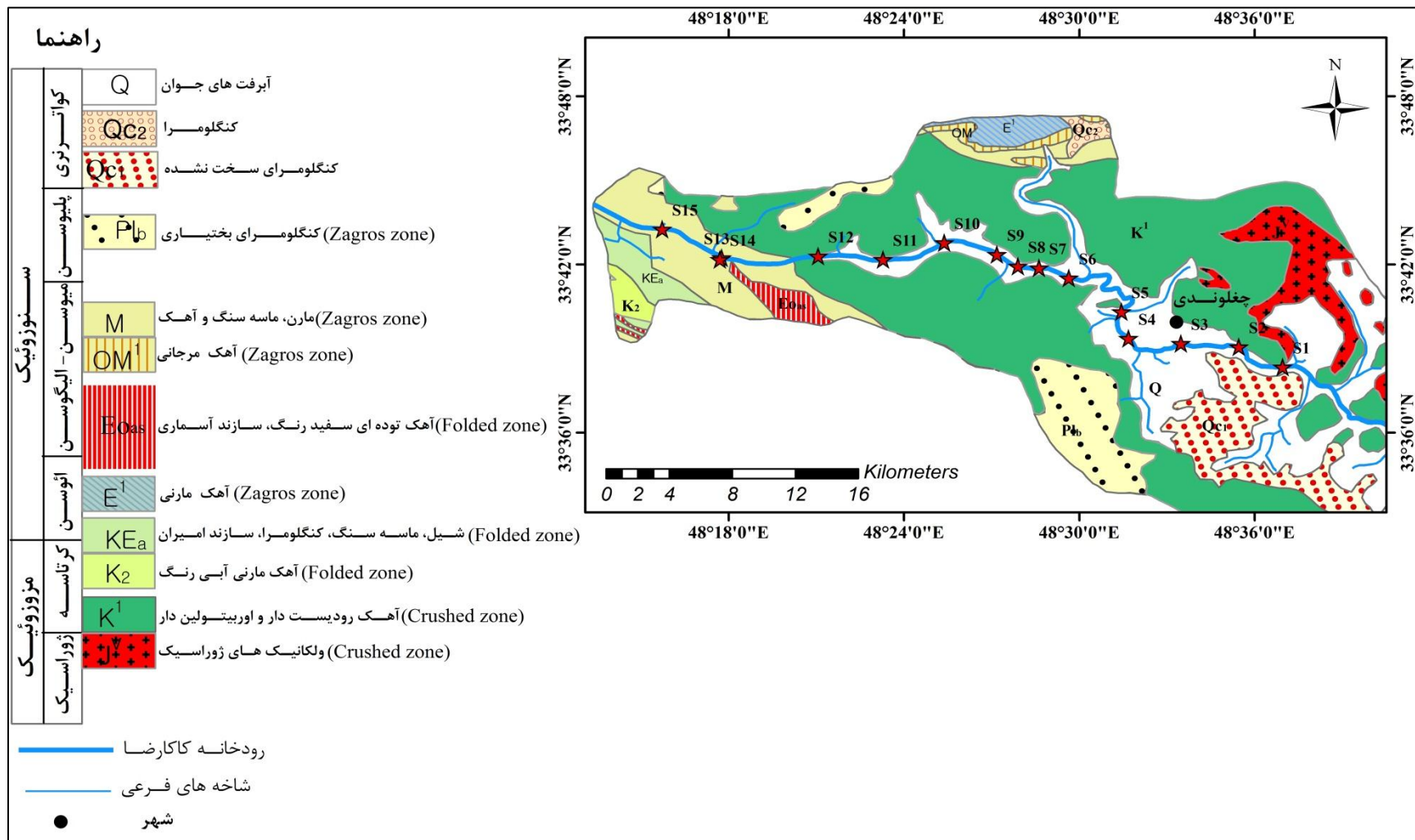
نمونه‌برداری در حقیقت عبارت است از جمع‌آوری بخش مشخصی از یک محیط، به طوری که نمونه‌های جمع‌آوری شده معرف کل ویژگی‌های آن محیط باشند. نمونه‌برداری باید با یک روش مناسب انجام شود به نحوی که کلیه اهداف نمونه‌برداری را برآورده سازد.

به منظور ارزیابی و بررسی عوامل مؤثر بر کیفیت آب و رسوب رودخانه کاکارضا ابتدا با انجام بازدید صحرایی و همچنین مطالعه نقشه‌های زمین‌شناسی، توپوگرافی، کاربری اراضی و راه‌های دسترسی به رودخانه، محل ایستگاه‌های نمونه‌برداری بر روی نقشه تعیین شد و نمونه‌برداری از آب و رسوب در آبان ماه سال ۱۳۹۱ صورت گرفت. موقعیت و نام ایستگاه‌های نمونه‌برداری در جدول (۴-۱) و شکل (۴-۱) آورده شده است.

فصل چهارم: مواد و روش‌ها

جدول (۴-۱): موقعیت جغرافیایی ایستگاه‌های نمونه‌برداری از آب و رسوب در طول رودخانه کاکارضا

طول جغرافیایی	عرض جغرافیایی	محل ایستگاه	شماره ایستگاه
E ۴۸° ۳۶' ۵۸/۵"	N ۳۳° ۳۸' ۱۳/۴"	قلعه کاسیان	۱
E ۴۸° ۳۷' ۰۷/۳"	N ۳۳° ۳۸' ۲۲/۳"	پایین‌دست روستای بند جوب	۲
E ۴۸° ۳۳' ۳۲"	N ۳۳° ۳۸' ۵۹/۸"	محدوده شهرستان چغلوندی	۳
E ۴۸° ۳۱' ۲۱/۶"	N ۳۳° ۳۹' ۲۵/۲"	روستای گولاب	۴
E ۴۸° ۳۱' ۰۴/۴"	N ۳۳° ۴۰' ۰۵/۲"	پایین‌دست سراب ملکی	۵
E ۴۸° ۲۹' ۴۲/۷"	N ۳۳° ۴۱' ۲۵/۵"	پایین‌دست روستای بیدهل	۶
E ۴۸° ۲۸' ۳۳/۸"	N ۳۳° ۴۱' ۵۱/۸"	پایین‌دست روستای کورنوکر	۷
E ۴۸° ۲۷' ۵۲/۳"	N ۳۳° ۴۱' ۵۲/۰"	پایین‌دست روستای داربر	۸
E ۴۸° ۲۷' ۰۰/۲"	N ۳۳° ۴۲' ۱۴/۹"	پایین‌دست روستای پیرماهی	۹
E ۴۸° ۲۵' ۲۴/۷"	N ۳۳° ۴۲' ۴۸/۴"	پایین‌دست روستای گل زرد	۱۰
E ۴۸° ۲۴' ۰۱/۶"	N ۳۳° ۴۲' ۱۰/۰"	پایین‌دست سراب شهباز	۱۱
E ۴۸° ۲۱/۰۴' ۰۴/۰"	N ۳۳° ۴۲' ۲۱/۴"	قبل از محدوده سد	۱۲
E ۴۸° ۱۷' ۴۳/۷"	N ۳۳° ۴۲' ۱۱/۵"	در محدوده سد	۱۳
E ۴۸° ۱۷' ۴۳/۶"	N ۳۳° ۴۲' ۱۱/۴"	پایین‌دست از محدوده سد	۱۴
E ۴۸° ۱۴/۴۶' ۷۵/۶"	N ۳۳° ۴۲' ۷۵/۶"	پایین‌دست روستای کاکارضا (پل کاکارضا)	۱۵



شکل (۴-۱): موقعیت ایستگاه‌های نمونه‌برداری بر روی نقشه زمین‌شناسی منطقه مورد مطالعه (اقتباس از نقشه ۱/۲۵۰۰۰۰ خرم‌آباد با کمی تغییرات)

۴-۲-۱- نمونه‌برداری از آب رودخانه

نمونه‌برداری از آب رودخانه کاکارضا از ۱۵ ایستگاه انجام شد (شکل ۴-۲). برای نمونه‌برداری از ظروف پلی‌اتیلن ۵۰۰ میلی‌لیتری استفاده شد که قبل از نمونه‌برداری دو بار با آب رودخانه شستشو داده شدند. از هر ایستگاه نمونه‌برداری دو نمونه برداشت گردید که یک نمونه جهت اندازه‌گیری کاتیون‌ها و آنیون‌های اصلی مورد استفاده قرار گرفت و نمونه دیگر جهت آنالیز فلزات سنگین در نظر گرفته شد، بدین منظور ابتدا نمونه‌ها فیلتر شدند و سپس با HCl ۹۰ درصد اسیدی شدند تا بدین ترتیب غلظت عناصر تثبیت شود.



شکل (۴-۲): نمای از ایستگاه‌های نمونه‌برداری در منطقه مورد مطالعه

۴-۲-۲- نمونه‌برداری از رسوب رودخانه

نمونه‌برداری از رسوب رودخانه هم‌زمان با نمونه‌برداری از آب در ۱۵ ایستگاه در طول رودخانه صورت گرفت. بدین منظور پس از کنار زدن رسوبات سطحی، با بیلچه از رسوبات عمق حدود ۱۰-۵ سانتی‌متری حدود ۲ کیلوگرم نمونه جمع‌آوری شد. این نمونه‌ها سپس به آزمایشگاه آب و زیست‌محیطی دانشگاه شاهرود منتقل گردیده و در دمای آزمایشگاه خشک شدند و برای انجام مراحل بعدی (دانه‌بندی، مواد آلی، pH رسوبات، آنالیز ICP-MS و دیگر آنالیزها) آماده‌سازی شدند.

۴-۳- اندازه‌گیری پارامترهای فیزیکوشیمیایی و تعیین غلظت فلزات در نمونه‌های

رسوب

۴-۳-۱- آزمون دانه‌بندی

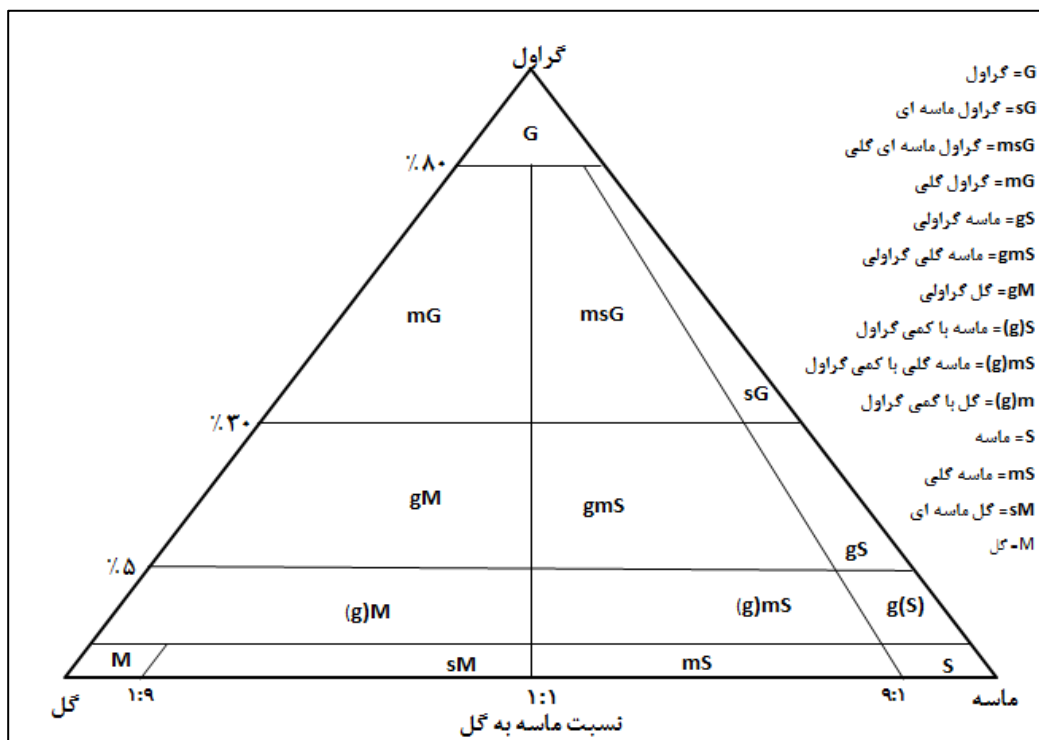
اندازه دانه‌های رسوبات و یا در حقیقت بافت آنها از جمله ویژگی‌های مهم رسوبات است که می‌تواند بر تمرکز و انباشت فلزات و عناصر دیگر در رسوبات مؤثر باشد. جهت تعیین بافت رسوبات معمولاً از مثلث طبقه‌بندی فولک (Folk, 1954) استفاده می‌شود. در این طبقه‌بندی اجزاء سازنده رسوب در سه دسته گراول، ماسه و گل (سیلت + رس) قرار می‌گیرند و نام رسوب بر اساس دو پارامتر یعنی مقدار گراول و ماسه و همچنین نسبت ماسه به گل (۹:۱، ۱:۱، ۱:۹) تعیین می‌شود (موسوی حرمی، ۱۳۷۷).

برای دانه‌بندی، ابتدا رسوباتی که در هوای آزمایشگاه خشک شدند را برای هر ایستگاه یکنواخت کرده و حدود ۵۰۰ گرم از آنها برای دانه‌بندی در نظر گرفته شد. در ادامه برای جدا کردن ذرات گراول از ماسه از الک شماره ۱۰ مش (۲mm) و برای جدا کردن انواع ماسه از هم به ترتیب از الک‌های ۱۸، ۳۵، ۶۰، ۱۲۰ و ۲۳۰ مش استفاده گردید. همچنین برای جدا کردن ماسه از گل (سیلت + رس) از الک ۲۳۰ مش استفاده شد. ذراتی که از این الک عبور کرده و در پن جمع می‌شوند عمدتاً شامل ذرات در حدود گل می‌باشند. بعد از این مرحله ذرات جمع شده روی الک‌ها وزن شده و درصد آنها محاسبه گردید، و با قرار دادن درصد‌های حاصل از آزمایش الک در مثلث فولک بافت رسوبات مشخص شد (شکل ۴-۳).

۴-۳-۲- اندازه‌گیری pH نمونه‌های رسوب

pH رسوبات برداشت شده از منطقه مورد مطالعه طبق روش استاندارد سازمان حفاظت محیط‌زیست آمریکا (USEPA, 2004 و METHOD 9045D) اندازه‌گیری شد. به این ترتیب که ابتدا ۲۰ گرم از هر نمونه رسوبی که از الک ۱۰ مش عبور داده شد را با ترازو دقیق وزن کرده و با ۲۰ میلی‌لیتر آب مقطر به (نسبت ۱ به ۱) در بشر ریخته شد و به مدت ۳۰ دقیقه روی شیکر مخلوط گردید. بعد از این مرحله بشر

به مدت یک ساعت در حال سکون قرار داده شد تا رس‌های معلق ته‌نشین شوند و بعد از شفاف شدن محلول، pH آن توسط دستگاه pH سنج (مدل Lutron 2K-2001 CT) در آزمایشگاه آب و زیست‌محیطی دانشگاه شاهرود اندازه‌گیری گردید.



شکل (۳-۴) طبقه‌بندی بافت رسوب بر اساس مثلث فولک (۱۹۵۴)

۳-۳-۴- اندازه‌گیری درصد ماده آلی نمونه‌های رسوب

ماده آلی رسوب نقش مهمی در تمرکز و جذب فلزات در رسوبات ایفا می‌کند. این ماده از بقایای موجودات زنده (گیاهان و حیوانات) و مواد زائد تولید شده توسط آنها ایجاد می‌شود. در این پژوهش برای اندازه‌گیری ماده آلی از روش تر یا دی‌کرومات ($K_2Cr_2O_7$) استفاده گردید (Chopin and Alloway, 2007). به این صورت که ابتدا مقدار ۱ گرم از نمونه رسوب را که از الک ۳۵ عبور داده شده بود را به یک ارلن به حجم ۵۰۰ میلی‌لیتر انتقال داده و سپس ۱۰ میلی‌لیتر از محلول دی‌کرومات پتاسیم ۱ نرمال با پیپت به آن اضافه گردید. بعد از کمی تکان دادن ظرف آن را به قسمت هود منتقل کرده و ۲۰ میلی‌لیتر

اسیدسولفوریک ۹۰ درصد با استوانه مدرج به آن اضافه شد و بعد از تکان دادن مجدد حدود نیم ساعت به حال خود نگهداری شد. در مرحله بعد ۲۵۰ میلی‌لیتر آب مقطر به آن اضافه کرده و حدود ۱۵ الی ۲۰ قطره معرف ارتوفنانتروپین نیز به آن اضافه شد و جهت تیتراسیون آن از محلول فروآمونیم سولفات ۰/۵ مولار استفاده گردید. تیتراسیون را تا زمانی که رنگ محلول از بنفش تیره به قرمز تغییر می‌کند ادامه داده و مقدار فروآمونیم سولفات مصرفی یادداشت گردید. در نهایت برای بدست آوردن درصد مواد آلی از فرمول زیر استفاده شد:

$$\%OM = \frac{N \times (V_1 - V_2) \times 10 \times 0.003 \times 100}{V_1 \times W} \quad (1-4)$$

که در آن N نرمالیت فروآمونیم سولفات، V_1 حجم فروسولفات اولیه (شاهد)، V_2 حجم فروسولفات ثانویه (مصرفی برای تیتراسیون) و W وزن نمونه خاک مورد آزمایش می‌باشد.

۴-۳-۴- تعیین غلظت فلزات سنگین در نمونه‌های رسوب

به منظور اندازه‌گیری غلظت فلزات سنگین در نمونه‌هایی رسوب حدود ۱۰۰ گرم از هر نمونه به آزمایشگاه شرکت زرآما ارسال گردید. غلظت فلزات سنگین این نمونه‌ها در آزمایشگاه پس از هضم توسط تیزاب سلطانی یا نیترو- هیدروکلریک اسید ($HNO_3 + 3HCl$)، توسط دستگاه ICP-MS اندازه‌گیری شد، در جدول (۲-۴) حد آشکارسازی دستگاه برای فلزات مورد بررسی آورده شده است.

جدول (۲-۴): حد آشکارسازی دستگاه ICP-MS آزمایشگاه زرآما برای فلزات مورد بررسی (واحد: mg/kg)

عنصر	Pb	As	Ni	Cd	Cu	Cr	Zn	Fe
حد آشکارسازی دستگاه	۱	۰/۵	۱	۰/۱	۱	۱	۱	۱

۴-۴- تعیین غلظت آنیون‌ها و کاتیون‌های اصلی و فلزات سنگین در نمونه‌های آب

برای اندازه‌گیری جهت تعیین غلظت کاتیون‌ها ($K^+, Na^+, Ca^{2+}, Mg^{2+}$) و آنیون‌های اصلی (Cl^-, SO_4^{2-}) و همچنین غلظت برخی فلزات سنگین، نمونه‌های آب به آزمایشگاه آب‌شناسی شرکت آب

منطقه‌ای استان فارس ارسال گردید. غلظت یون‌های کلسیم، منیزیم و بی‌کربنات به روش تیتراسیون، غلظت یون‌های سدیم و پتاسیم توسط روش نورسنجی شعله‌ای و غلظت سولفات و کلر توسط توربیدیتی‌متری اندازه‌گیری شد. اندازه‌گیری غلظت فلزات سنگین با استفاده از دستگاه AAS¹ (دستگاه جذب اتمی با کوره گرافیتی) انجام گرفت، که در جدول (۳-۴) حد آشکارسازی این دستگاه برای هر فلز آورده شده است.

جدول (۳-۴): حد آشکار سازی دستگاه AAS آزمایشگاه زاگرس آشناس فارس برای فلزات مورد بررسی (واحد: $\mu\text{g/L}$)

عنصر	Pb	As	Ni	Cd	Cu	Cr	Zn
حد آشکار سازی دستگاه	۰/۰۱	۰/۲	۰/۰۹	۰/۰۰۰۴	۰/۰۰۱	۰/۰۰۳	۰/۰۰۰۵

۴-۵- اندازه‌گیری پارامترهای فیزیکوشیمیایی نمونه‌های آب

۴-۵-۱- اندازه‌گیری pH و EC نمونه‌های آب

pH و EC نمونه‌های آب در محل نمونه‌برداری توسط دستگاه pH سنج (مدل Lutron 2K-2001 CT) اندازه‌گیری گردید.

۴-۶- ارزیابی شدت آلودگی در رسوبات

به منظور ارزیابی کمی شدت آلودگی و تعیین منابع احتمالی (بشرزاد و طبیعی) فلزات سنگین در رسوبات از شاخص‌های ژئوشیمیایی ضریب غنی‌شدگی (Enrichment Factor) و ضریب زمین‌انباشت (Geoaccumulation Index) استفاده گردید که در زیر به آنها اشاره می‌شود:

۴-۶-۱- ضریب غنی‌شدگی (Enrichment Factor)

ضریب غنی‌شدگی (EF) سطح واقعی آلودگی رسوبات را نشان می‌دهد (Adamo et al., 2005) و این ضریب وسیله‌ی نسبتاً خوبی برای متمایز ساختن منشأ طبیعی فلزات از منشأ انسان‌زاد آنها

¹ Atomic Absorption Spectrophotometry

است (Valdes et al., 2005).

ضریب غنی‌شدگی (EF) فلزات سنگین از نسبت غلظت عنصر مورد نظر در رسوب مورد مطالعه به غلظت عنصر در ماده مرجع بدست می‌آید که غلظت عنصر مورد نظر را باید با یک عنصر مبناء که در محیط تغییرات اندک و غلظت یکنواختی داشته و متأثر از فعالیت‌های انسان‌زاد نیست بهنجار کرد (Bhuiyan et al., 2010)، این ضریب از طریق فرمول زیر محاسبه می‌شود (Atgin et al., 2000):

$$EF = [(C/C_{ref})_{Sample} / (C/C_{ref})_{Background}] \quad (2-4)$$

در این رابطه EF ضریب غنی‌شدگی، C غلظت عنصر مورد بررسی، C_{ref} غلظت عنصر مرجع در پوسته است. معمولاً از عناصری مانند Fe, Ti, Sc, Zn, AL و Si به عنوان عنصر مرجع استفاده می‌شود که در این مطالعه با توجه به تغییرات کمتر عنصر Fe نسبت به سایر عناصر مرجع این عنصر به عنوان عنصر مرجع در نظر گرفته شد. رده‌بندی بر اساس میزان غنی‌شدگی در جدول (۴-۴) آورده شده است.

جدول (۴-۴): رده بندی مقادیر ضریب غنی‌شدگی (Chen et al., 2007)

EF	شدت غنی‌شدگی
$EF < 1$	بدون غنی‌شدگی
$EF = 1 - 3$	غنی‌شدگی اندک
$EF = 3 - 5$	غنی‌شدگی متوسط
$EF = 5 - 10$	غنی‌شدگی نسبتاً شدید
$EF = 10 - 25$	غنی‌شدگی شدید
$EF = 25 - 50$	غنی‌شدگی خیلی شدید
$EF > 50$	غنی‌شدگی بی‌نهایت شدید

۴-۶-۲- ضریب زمین‌انباشت (Geoaccumulation Index)

ضریب زمین‌انباشت (I_{geo}) اولین بار توسط مولر (Muller, 1979) پیشنهاد شد و به منظور تعیین آلودگی فلز در رسوبات و مقایسه غلظت فعلی فلز با غلظت‌های قبل از صنعتی شدن مورد استفاده قرار می‌گیرد (Suthar et al., 2009). این ضریب توسط فرمول زیر تعیین می‌شود:

$$I_{geo} = \log_2 Cn / 1.5 \times Bn \quad (3-4)$$

در این رابطه، (I_{geo}) ضریب زمین‌انباشت، (Cn) غلظت عنصر مورد مطالعه در نمونه خاک یا رسوب و (Bn) غلظت عنصر مورد مطالعه در مقدار زمینه (میانگین شیل) و ضریب $1/5$ ، به عنوان ضریب تصحیح اثر احتمالی ماتریکس زمینه به دلیل تغییرات سنگ‌شناسی در منطقه می‌باشد (Muller, 1979). مولر بر اساس این شاخص، آلودگی در رسوبات را در هفت گروه رده‌بندی نمود (جدول ۴-۴).

جدول (۴-۴) رده‌بندی مولر بر مبنای ضریب زمین‌انباشت در تعیین آلودگی رسوبات (Muller, 1979)

شدت آلودگی	شاخص زمین‌انباشتگی (I_{geo})	رده آلودگی
غیر آلوده	کمتر یا مساوی صفر	۱
غیر آلوده تا کمی آلوده	۰-۱	۲
کمی آلوده	۱-۲	۳
کمی آلوده تا خیلی آلوده	۲-۳	۴
خیلی آلوده	۳-۴	۵
خیلی آلوده تا شدیداً آلوده	۴-۵	۶
شدیداً آلوده	بزرگتر از ۵	۷

۷-۴- تحلیل‌ها و روش‌های آماری

به منظور تحلیل آماری داده‌ها در این مطالعه از سه روش ضریب همبستگی (Correlation Coefficient)، تحلیل خوشه‌ای (Clustral Analysis) و تحلیل مؤلفه‌ی اصلی (Principle Component Analysis) استفاده شد.

۷-۴-۱- ضریب همبستگی (Correlation Coefficient)

ضریب همبستگی رابطه خطی بین دو متغیر، شدت خطی بودن رابطه و معنی‌دار بودن آن را نشان می‌دهد. ضریب همبستگی (r) همواره بین $+1$ تا -1 تغییر می‌کند. اگر بین دو متغیر (مثلاً X و Y) یک رابطه خطی قوی و مثبت وجود داشته باشد در این صورت r نزدیک به $+1$ و یا خود $+1$ است و اگر بین دو متغیر یک رابطه خطی قوی و منفی وجود داشته باشد در این صورت r نزدیک به -1 و یا خود -1 خواهد بود، و اگر بین دو متغیر رابطه خطی ضعیفی وجود داشته باشد و این رابطه معنی‌دار نباشد در این صورت

F نزدیک به صفر یا خود صفر می‌باشد. ضریب همبستگی در آمار با استفاده از روش‌های مختلفی محاسبه می‌شود، مثلاً ضریب همبستگی پیرسون برای متغیرهای پیوسته که دارای توزیع نرمال هستند به کار می‌رود و اگر داده‌ها دارای توزیع نرمال نباشند در این صورت از ضریب همبستگی اسپیرمن و کندال که روش‌های آماری غیرپارامتریک هستند استفاده می‌شود.

۴-۷-۲- روش تحلیل خوشه‌ای (Cluster Analysis)

آنالیز خوشه‌ای (AC) یکی از انواع تکنیک‌های آماری چند متغیره است، که هدف اصلی آن طبقه‌بندی متغیرها بر اساس ویژگی مشابه آنها است. در آنالیز خوشه‌ای طبقه‌بندی خوشه‌ها به گونه‌ای می‌باشد که متغیرهای که در داخل یک خوشه جای می‌گیرند بیشترین همگنی و تشابه را با هم دارند و بین خوشه‌ها حداکثر تفاوت یا عدم مشابهت وجود دارد (McKenna, 2003). در خوشه‌بندی هیچ گروه پیش فرضی وجود ندارد و هدف از آن کشف گروه‌هایی از داده‌ها بر اساس مشابهت آنها است (Wu et al., 2010).

۴-۷-۳- روش تحلیل مؤلفه‌ای اصلی (Principle Component Analysis)

PCA یکی از روش‌های آماری چند متغیره است که دارای کاربردهای فراوانی در تحلیل داده‌های هیدروشیمیایی است (Li et al., 2011). هدف اصلی استفاده از PCA کاهش پیچیدگی متغیرهای ورودی با حجم زیاد اطلاعات به خروجی‌های با ابعاد کوچکتر اما با حفظ اطلاعات اولیه می‌باشد (Shrestha and Kazama, 2007). این کاهش ابعاد داده‌ها را از طریق چرخش مؤلفه‌های اصلی حول محورهای عمودی و افقی مختصات انجام می‌دهد (Mico et al., 2006. Li et al., 2011). متغیرهایی که در یک مؤلفه قرار می‌گیرند دارای منشاء تغییرپذیری یکسانی بوده و با استفاده از آنها می‌توان رابطه چند بعدی بین متغیرها و یا منشاء آنها را تشخیص داد.

فصل پنجم

ارزیابی کیفیت و آلودگی آب

رودخانه کاکارضا

۵-۱- مقدمه

همان‌طور که قبلاً گفته شد رودخانه‌ها نقش مهمی در تأمین آب جهت مصارف آشامیدنی، کشاورزی و صنعت دارند و بدین علت بررسی کیفیت آب رودخانه‌ها و عوامل آلاینده آن از دیدگاه زیست‌محیطی از اهمیت زیادی برخوردار است. هدف از این فصل بررسی کیفیت آب رودخانه کاکارضا و عوامل احتمالی آلوده‌کننده آب این رودخانه (منابع زمین‌زاد و منابع انسان‌زاد) است. برای این منظور ابتدا به بررسی پارامترهای فیزیکوشیمیایی آب پرداخته و سپس به بررسی روند تغییرات فلزات سنگین، آنیون‌ها و کاتیون‌های اصلی در طول رودخانه، شاخص اشباع‌شدگی برخی کانیهای مهم و نسبت یونی در نمونه‌های آب پرداخته می‌شود. در نهایت به بررسی کیفیت آب آن از نظر مناسب بودن جهت مصارف شرب و کشاورزی اشاره می‌شود.

۵-۲- پارامترهای فیزیکوشیمیایی نمونه‌های آب و روند تغییرات آنها در طول

رودخانه

مهم‌ترین خواص فیزیکوشیمیایی که در این مطالعه اندازه‌گیری شده‌اند عبارتند از: pH، EC، TDS و سختی کل. در جدول (۵-۱) مقادیر این پارامترها آورده شده است.

۵-۲-۱- pH نمونه‌های آب

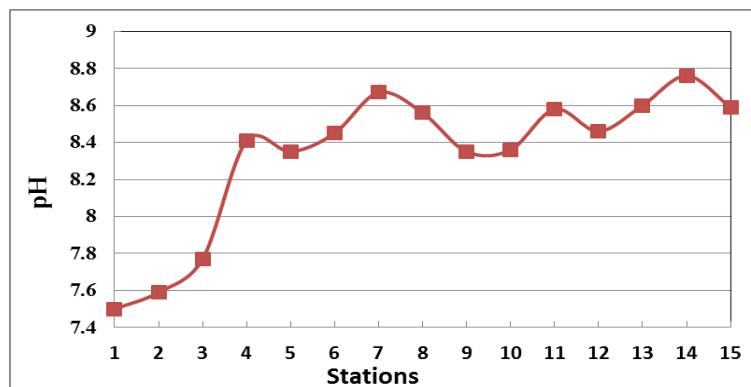
pH یا غلظت یون هیدروژن، اسیدی یا قلیایی بودن آب را نشان می‌دهد. مقدار pH یک عامل مهم و تأثیرگذار در اکوسیستم‌های آبی است. pH آب‌های طبیعی تابع تعادل کربنات، بی‌کربنات و اکسید آهن است، به طوری که در pHهای بالا بیشتر فلزات سنگین تحرک‌پذیری خود را از دست داده و به صورت جذب بر روی کانیهای رسی یا هیدرواکسیدهای آهن و یا از طریق تشکیل پیوند با کربنات‌ها، سولفات‌ها و کلریدها ته‌نشین می‌شوند (Ahipathy and Puttaiar, 2006).

فصل پنجم: ارزیابی کیفیت و آلودگی آب رودخانه کاکارضا

جدول (۵-۱): غلظت و میزان برخی پارامترهای فیزیکوشیمیایی اندازه‌گیری شده در نمونه‌های آب رودخانه کاکارضا

Stations	pH	EC ($\mu\text{mohs/cm}$)	TH mg/L as (CaCO ₃)	TDS (mg/L)	Ca ²⁺ (mg/L)	Mg ²⁺ (mg/L)	Na ⁺ (mg/L)	K ⁺ (mg/L)	HCO ₃ ⁻ (mg/L)	Cl ⁻ (mg/L)	SO ₄ ²⁻ (mg/L)	NO ₃ ⁻ (mg/L)
۱	۷/۵۰	۴۱۶	۲۷۵	۲۷۶	۸۰	۱۸/۰	۲۴/۳۸	۱/۵۶	۲۴۴	۶۹/۲۳	۳۲/۱۶	۱۳/۲۵
۲	۷/۵۹	۶۰۹	۲۷۵	۴۰۷	۸۴	۱۵/۶	۵/۵۲	۱/۱۷	۲۴۴	۳۵/۵۰	۳۶/۰۰	۱۲/۹۵
۳	۷/۷۷	۴۳۶	۲۵۰	۲۹۱	۸۰	۱۲/۰	۳۷/۰۳	۱/۵۶	۲۴۴	۶۹/۲۳	۳۳/۱۲	۱۳/۴۵
۴	۸/۴۱	۵۷۰	۲۷۵	۳۷۹	۸۰	۱۸/۰	۱۷/۹۴	۱/۵۶	۲۵۶	۶۳/۹۰	۱۴/۰۴	۱۲/۶۹
۵	۸/۳۵	۴۵۳	۲۵۰	۳۰۳	۷۲	۱۶/۸	۲۷/۸۳	۱/۵۶	۲۶۸	۳۳/۷۳	۴۱/۷۶	۱۳/۷۵
۶	۸/۴۵	۴۵۴	۲۳۵	۳۰۵	۷۶	۱۰/۸	۱۴/۲۶	۱/۱۷	۲۵۰	۳۳/۷۳	۱۲/۹۶	۱۰/۵۷
۷	۸/۶۷	۴۷۵	۲۵۰	۳۱۵	۷۰	۱۸/۰	۳/۴۵	۱/۱۷	۲۱۰	۳۵/۵۰	۳۶/۰۰	۱۰/۷۸
۸	۸/۵۶	۳۸۸	۲۲۵	۲۵۹	۷۰	۱۲/۰	۶/۹۰	-/۷۸	۲۲۵	۳۳/۷۳	۷/۲۰	۹/۲۷
۹	۸/۳۵	۴۳۶	۲۵۰	۲۹۲	۵۰	۳۰/۰	۲/۷۶	۱/۱۷	۲۴۰	۲۳/۰۸	۲۴/۹۶	۹/۲۳
۱۰	۸/۳۶	۳۸۸	۲۵۰	۲۵۹	۷۰	۱۸/۰	۲/۷۶	۱/۱۷	۲۳۱	۱۹/۵۲	۳۷/۴۴	۸/۴۳
۱۱	۸/۵۸	۳۸۸	۲۲۵	۲۵۹	۵۴	۲۱/۶	۲/۳۰	-/۷۸	۲۲۵	۱۲/۴۳	۲۸/۸۰	۸/۲۷
۱۲	۸/۴۶	۳۷۶	۲۲۵	۲۵۱	۷۴	۹/۶	۷/۵۹	-/۷۸	۲۱۹	۲۳/۰۸	۲۹/۷۶	۸/۰۲
۱۳	۸/۶	۳۸۸	۲۱۷	۲۵۹	۶۵	۱۳/۲	۲۴/۶۱	۱/۱۷	۲۴۴	۳۳/۷۳	۱۵/۸۴	۷/۷۵
۱۴	۸/۷۶	۳۸۶	۲۲۵	۲۵۷	۵۴	۲۱/۶	-/۶۹	-/۷۸	۲۱۳	۱۲/۴۳	۳۲/۶۴	۷/۴۸
۱۵	۸/۵۹	۴۳۱	۲۱۵	۲۸۷	۶۰	۱۵/۶	۵/۷۵	-/۷۸	۲۱۳	۲۴/۸۵	۱۶/۸۰	۷/۸۵
Median	۸/۴۵	۴۳۱	۲۵۰	۲۸۷	۷۰	۱۶/۸	۶/۹۰	۱/۱۷	۲۴۰	۳۳/۷۳	۲۹/۷۶	۹/۲۷
Mean	۸/۳۳	۴۳۹/۶	۲۴۲/۸۳	۲۹۳/۴۶	۶۹/۲۶	۱۶/۷۲	۱۲/۲۵	۱/۱۴	۲۳۵	۳۴/۹۰	۲۶/۶۵	۱۰/۲۴
SD	۰/۳۹	۶۸/۴۳	۲۰/۸۹	۴۵/۵۴	۱۰/۶۲	۵/۱۸	۱۱/۴۰	-/۳۱	۱۷	۱۸/۵۷	۱۰/۶۰	۲/۳۷
Max	۸/۷۶	۶۰۹	۲۷۵	۴۰۷	۸۴	۳۰	۳۷/۰۳	۱/۵۶	۲۶۸	۶۹/۲۳	۴۱/۷۶	۱۳/۷۵
Min	۷/۵۰	۳۷۶	۲۱۵	۲۵۱	۵۰	۹/۶	-/۶۹	-/۷۸	۲۱۰	۱۲/۴۳	۷/۲	۷/۴۸

بر اساس اندازه‌گیری‌های انجام شده pH آب رودخانه به طور کلی در محدوده قلیایی (بین ۷/۵ تا ۸/۷۶) قرار می‌گیرد. این pH قلیایی ناشی از وجود سازندهای کربناته (واحد‌های آهکی، سازند آسماری) در منطقه می‌باشد. کمترین میزان pH مربوط به ایستگاه شماره ۱ است چرا که در این ایستگاه رخنمون واحد‌های آهکی کمتر است و از ایستگاه شماره ۳ به بعد به علت افزایش سازندهایی با ترکیب آهکی و مارنی بر میزان pH افزوده می‌شود (شکل ۵-۱). بر اساس استاندارد (WHO, 2011) محدوده مجاز pH در آب آشامیدنی برابر ۶/۵-۸/۵ بوده و از این نظر تقریباً pH اکثر نمونه‌های آب مورد مطالعه در محدوده مجاز قرار می‌گیرد.

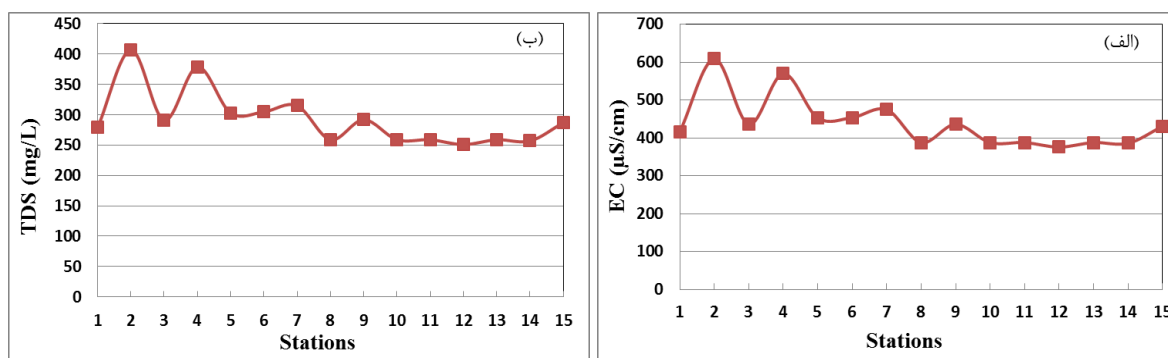


شکل (۵-۱): روند تغییرات pH آب در طول رودخانه کاکارضا

۵-۲-۲- هدایت الکتریکی (EC) و جامدات حل شده (TDS)

EC یکی از مهم‌ترین پارامترهای فیزیکوشیمیایی آب است و در ارتباط با مقدار جامدات حل شده (TDS) می‌باشد. این پارامتر نشان‌دهنده میزان کاتیون‌ها و آنیون‌های محلول در آب و بیانگر کیفیت هیدروشیمیایی آن می‌باشد (Hounslow, 1995). در یک رودخانه ورود شاخه‌های فرعی پر آب و یا ورود فاضلاب‌های شهری و کشاورزی می‌تواند باعث تغییرات قابل ملاحظه‌ی در EC و TDS آب شود (El Kashouty et al., 2012). از طرف دیگر EC مهم‌ترین پارامتر به منظور تعیین کیفیت آب برای مصارف کشاورزی است به طوری که آبیاری با آب‌هایی با EC بالا باعث افزایش غلظت املاح در خاک‌های کشاورزی و در نتیجه آسیب به گیاهان می‌شود (Sundaray et al., 2009). روند تغییرات EC و TDS و ارتباط آنها با هم در امتداد رودخانه کاکارضا در شکل (۵-۲ الف، ب و ج) نشان داده شده است. به طور کلی در نمونه‌های مورد مطالعه میزان هدایت الکتریکی از ۳۷۶ تا ۶۰۹ (میانگین ۴۳۹/۶) میکروموس بر سانتی‌متر و میزان جامدات حل شده از ۲۵۱ تا ۴۰۷ (میانگین ۲۹۳/۴۶) میلی‌گرم بر لیتر تغییر می‌کند. مقادیر مجاز EC و TDS برای مصارف شرب، به ترتیب ۱۴۰۰ میکروموس بر سانتی‌متر و ۱۰۰۰-۵۰۰ میلی‌گرم بر لیتر می‌باشد (WHO, 2004)، بر این اساس همه نمونه‌های آب مورد مطالعه در محدوده‌ی مجاز برای مصارف آشامیدن می‌باشند. با توجه به اینکه میزان دبی رودخانه در ایستگاه

هیدرومتری دهنو که ما قبل نقاط نمونه برداری قرار دارد در دوره شاخص آماری ۴۰ ساله ۲/۷۷ مترمکعب بر ثانیه و در ایستگاه کاکارضا (آخرین ایستگاه نمونه برداری) ۱۲ مترمکعب بر ثانیه محاسبه شده است (مهندسی مشاور سازه آب شفق، ۱۳۹۰)، بنابراین به دلیل زیاد شدن دبی رودخانه و وقوع پدیده رقیق‌شدگی آب در پایین دست رودخانه و همچنین ورود چشمه‌های با کیفیت مناسب به داخل رودخانه روند کلی تغییرات EC و TDS در طول رودخانه کاهشی است. در ایستگاه‌های ابتدایی نمونه برداری (۱، ۲، ۳ و ۴) می‌توان افزایش EC و TDS را به تمرکز فعالیت‌های انسانی (وجود شهر و به دنبال آن ورود فاضلاب‌های خانگی به داخل آب) نسبت داد، این عوامل باعث افزایش یون‌ها به ویژه سولفات و سدیم می‌شوند. از ایستگاه شماره ۵ تا ایستگاه ۱۴ به علت یکسان بودن واحدهای سنگی در اطراف رودخانه تفاوت چندانی در میزان EC و TDS نمونه‌ها مشاهده نشده و میزان این پارامترها در این ایستگاه‌ها ثابت و تقریباً یکسان است.



شکل (۵-۲ الف، ب): روند تغییرات EC، TDS در آب در طول رودخانه کاکارضا

۵-۲-۳- سختی کل (TH)

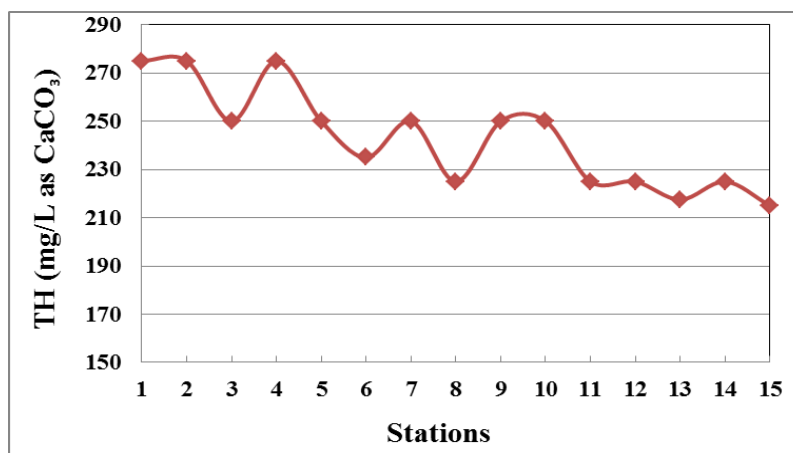
سختی آب بیانگر مجموع غلظت یون‌های کلسیم و منیزیم است که برحسب میلی‌گرم بر لیتر کربنات کلسیم بیان شده و توانایی آب را در واکنش با صابون برای تشکیل کف نشان می‌دهد (Hounslow, 1995):

$$TH \text{ (mg/L as CaCO}_3\text{)} = (\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}) \text{ meq/L} \times 50 \quad (1-5)$$

سختی آب علاوه بر ممانعت از تشکیل کف صابون، باعث افزایش نقطه جوش آب هم می‌شود که دلیل آن وجود یون‌های دو ظرفیتی کلسیم، منیزیم، استرانسیم و آهن است (Sawyer and McCarty, 1967). به منظور طبقه‌بندی سختی آب تلاش‌های زیادی صورت گرفته است که در جدول (۵-۲) به یک نمونه از آنها اشاره می‌شود. با توجه به این رده‌بندی می‌توان گفت که تمام نمونه‌های آب مورد مطالعه در محدوده سخت قرار می‌گیرند. کانیهای کلسیت و دولومیت موجود در سازندهای آهکی می‌توانند میزان زیادی از یون‌های کلسیم و منیزیم را به داخل آب رها سازند، بنابراین علت قرار گرفتن تمامی نمونه‌ها در رده سخت را می‌توان به سنگهای آهکی موجود در منطقه مورد مطالعه نسبت داد. علاوه بر اینها فرآیند تبادل یونی معکوس نیز احتمالاً در افزایش سختی آب نقش ایفا کرده است. در اثر این فرآیند Na^+ جانشین Ca^{2+} و Mg^{2+} در کانیهای رسی شده و در نتیجه بر مقدار کلسیم و منیزیم موجود در آب افزوده می‌شود که می‌تواند باعث بالا رفتن سختی آب شود (شکل ۵-۳).

جدول (۵-۲): طبقه‌بندی کیفی آبها بر اساس سختی کل (Sawyer et al., 2003)

درصد	نمونه‌های آب مورد مطالعه	کیفیت آب	سختی کل (mg/L as CaCO ₃)
۰	-	نرم	<۷۵
۰	-	نسبتاً سخت	۷۵-۱۵۰
۱۰۰	تمام نمونه‌ها	سخت	۱۵۰-۳۰۰
-		بسیار سخت	>۳۰۰



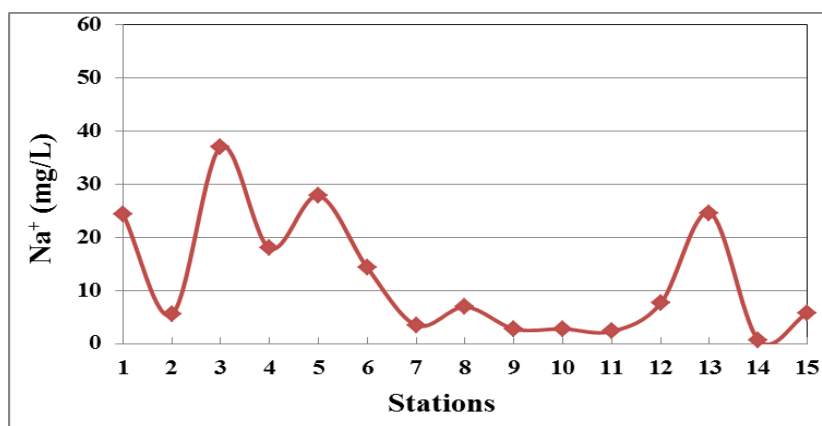
شکل (۵-۳): روند تغییرات سختی کل نمونه‌های آب در طول رودخانه کاکارضا

۵-۳- غلظت کاتیون‌ها و آنیون‌های اصلی در آب رودخانه و روند تغییرات آنها در

طول رودخانه

۵-۳-۱- سدیم (Na^+)

منابع سدیم در آب عمدتاً شامل انحلال هالیت، برخی کانیهای سیلیکاته (پلاژیوکلازهای سدیک)، اضافه شدن شورابه‌ها و چشمه‌های آب گرم، تخلیه فاضلاب‌های شهری و رواناب زمین‌های کشاورزی و همچنین تبادل یونی است (مثلاً در طی تبادل یونی، رس مونتوریلونیت سدیم‌دار، سدیم خود را با کلسیم و منیزیم مبادله کرده و در نتیجه سدیم وارد محیط آب می‌شود) (Hem, 1985. Hounslow, 1995). غلظت سدیم در نمونه‌های آب رودخانه کاکارضا از ۰/۶۹ تا ۳۷/۰۳ میلی‌گرم بر لیتر تغییر می‌کند (شکل ۴-۵). حد مجاز سدیم برای آب آشامیدنی توسط سازمان بهداشت جهانی (WHO, 2011) برابر ۲۰۰ میلی‌گرم بر لیتر تعیین شده است. بر این اساس غلظت سدیم برای تمام نقاط نمونه‌برداری پایین‌تر از حد مجاز برای شرب می‌باشد که دلیل آن احتمالاً نبود واحدهای تبخیری و همچنین رخداد فرآیند تبادل یونی معکوس در آب و پدیده رقیق‌شدگی است. با توجه به شکل (۴-۵) در ایستگاه شماره ۳ افزایش چشم‌گیری در میزان سدیم مشاهده می‌شود که دلیل آن احتمالاً تخلیه فاضلاب‌های شهری به داخل رودخانه است.

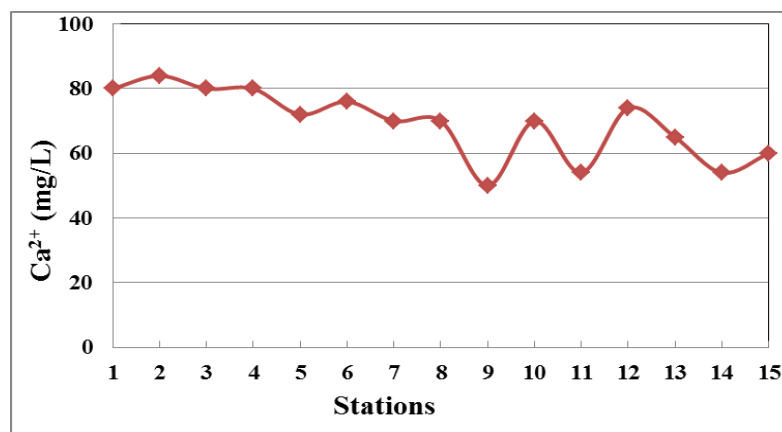


شکل (۴-۵): روند تغییرات غلظت سدیم در نمونه‌های آب در طول رودخانه کاکارضا

افزایش غلظت سدیم در ایستگاه شماره ۱۳ نیز احتمالاً به دلیل وقوع فرآیند تبادل یونی طبیعی می‌باشد (Xiao et al., 2012). در بقیه ایستگاه‌ها تأثیر سازندها و رسوبات حاصل از آنها (سازندهای آهکی) بر ترکیب آب رودخانه تقریباً یکسان بوده، و بدین علت تفاوت چندانی در میزان سدیم نمونه‌ها مشاهده نمی‌شود. در ایستگاه شماره ۱۵ با توجه به سازندهای زمین‌شناسی (مارن‌ها) غلظت سدیم رو به افزایش است.

۵-۳-۲- کلسیم (Ca^{2+})

غلظت کلسیم از طریق فرآیندهایی مانند ته‌نشینی کلسیت، تبادل یونی و فعالیت‌های انسان‌زاد کنترل می‌شود (Hem, 1985). غلظت این یون در نمونه‌های آب رودخانه کاکارضا از ۵۰ تا ۸۴ میلی‌گرم بر لیتر تغییر می‌کند و میانگین آن نیز ۶۹/۲۶ میلی‌گرم بر لیتر است (شکل ۵-۵).



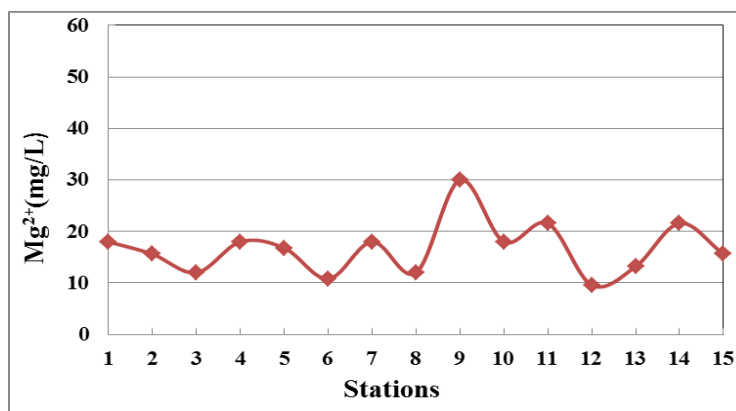
شکل (۵-۵): روند تغییرات غلظت کلسیم در نمونه‌های آب در طول رودخانه کاکارضا

حد مجاز کلسیم برای کشاورزی توسط سازمان حفاظت محیط زیست ایران ۲۰۰ میلی‌گرم بر لیتر تعیین شده است که غلظت کلسیم در تمام ایستگاه‌ها پایین‌تر از این حد می‌باشد. با توجه به شکل (۵-۵) روند کلی تغییرات غلظت کلسیم در طول رودخانه کاهش یافته است که دلیل آن احتمالاً رقیق‌شدگی آب به علت افزایش دبی در طول مسیر رودخانه است. بیشترین میزان کلسیم در ایستگاه‌های ابتدایی مشاهده می‌شود، این ایستگاه‌ها در مجاور سازندهای آهکی و آذرین (آندزیت‌ها) واقع شده‌اند. انحلال کلسیت از داخل

سازندهای آهکی و احتمالاً انحلال پلاژیوکلازهای کلسیک از داخل سنگهای آندزیتی باعث افزایش کلسیم در آب شده است.

۵-۳-۳- منیزیم (Mg^{2+})

منشاء رایج و معمول منیزیم در آبهای طبیعی تحت تأثیر انحلال کانیهای کربناته مانند دولومیت و منیزیت است. منیزیم همچنین از انحلال سیلیکاتهایی چون اولیوین، پیروکسن، آمفیبول و میکا ناشی می‌شود (Hem, 1985. Hounslow, 1995). غلظت منیزیم در نمونه‌های آب رودخانه کاکارضا از ۹/۶ تا ۳۰ (میانگین ۱۶/۷۲) میلی‌گرم بر لیتر تغییر می‌کند (شکل ۵-۶). حد مجاز منیزیم در آب آشامیدنی توسط سازمان حفاظت محیط‌زیست ایران ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر و سازمان حفاظت محیط‌زیست ایالات متحده (EPA, 2006) ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر تعیین شده است. بر این اساس غلظت منیزیم برای تمام نقاط نمونه‌برداری پایین‌تر از این حد مجاز می‌باشد. با توجه به شکل (۵-۶) تغییرات منیزیم روند نوسانی مشابهی نشان می‌دهد که علت آن آهکی بودن واحدهای سنگی و همچنین وجود واحدهای مارنی اطراف رودخانه است.

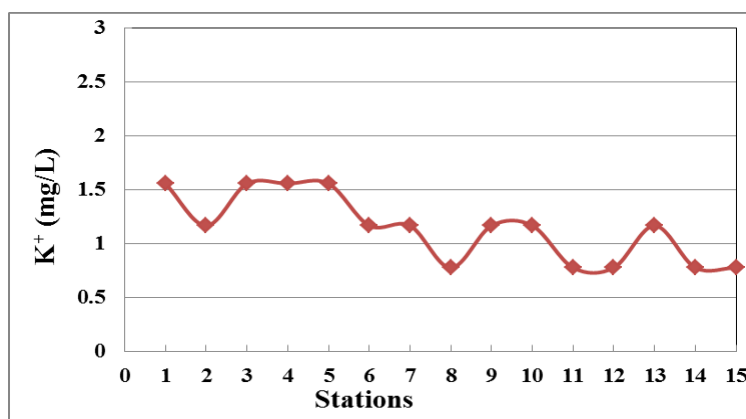


شکل (۵-۶): روند تغییرات غلظت یون منیزیم در نمونه‌های آب در طول رودخانه کاکارضا

۵-۳-۴- پتاسیم (K^+)

منابع اصلی پتاسیم در آبهای طبیعی انحلال فلدسپار پتاسیم‌دار، میکا و به مقدار کمتر لوسیت و

سیلویت است (Hounslow, 1995). غلظت پتاسیم در آب‌های طبیعی کم می‌باشد که علت آن جذب پتاسیم توسط گیاهان و کانی‌های رسی می‌باشد. میانگین غلظت پتاسیم در نمونه‌های آب رودخانه کاکارضا حدود ۱/۱۴ میلی‌گرم بر لیتر است (شکل ۵-۷). همان‌طور که در شکل (۵-۷) مشاهده می‌شود روند تغییرات پتاسیم در طول رودخانه کاهش می‌باشد (مانند کلسیم) که دلیل آن احتمالاً افزایش دبی رودخانه و در نتیجه وقوع پدیده رقیق‌شدگی در طول رودخانه است. میزان پتاسیم در ایستگاه‌های ابتدایی (تا ایستگاه ۵) بالا است که علت آن احتمالاً به رخنمون سنگ‌های آذرین و تخلیه فاضلاب‌های خانگی و شهری در این ایستگاه‌ها مربوط می‌باشد.

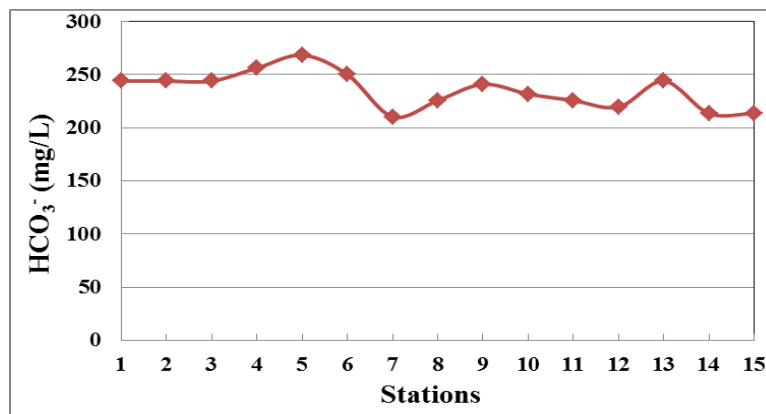


شکل (۵-۷): روند تغییرات غلظت پتاسیم در نمونه‌های آب در طول رودخانه کاکارضا

۵-۳-۵- بی‌کربنات (HCO_3^-)

منابع عمده بی‌کربنات در آب دی‌اکسید کربن موجود در اتمسفر، هوازدگی سیلیکات‌ها و انحلال سنگ‌های کربناته (کلسیت و دولومیت) است (Drever, 1988. Hounshow, 1995). میانگین غلظت این یون در نمونه‌های آب رودخانه کاکارضا ۲۳۵/۴۶ میلی‌گرم بر لیتر است (شکل ۵-۸). غلظت بی‌کربنات در طول نقاط نمونه‌برداری تغییرات به نسبت یکنواختی را نشان می‌دهد و روند تغییرات آن قطعاً طبیعی است چرا که فعالیت‌های کشاورزی و سایر عوامل آلاینده تأثیری بر غلظت بی‌کربنات در آب ندارد. با توجه به آهکی بودن سازنده‌های اطراف رودخانه منشاء اصلی بی‌کربنات سنگ‌های آهکی است، غلظت بی‌کربنات و دیگر

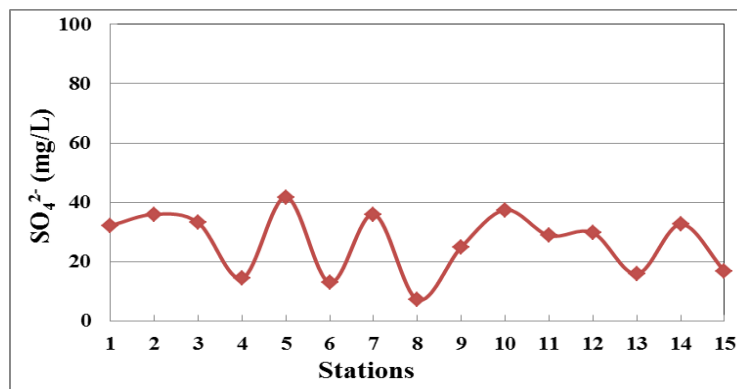
گونه‌های کربنی غیرآلی در آب تابع pH است. همان‌طور که از شکل‌های (۵-۸) و (۵-۱) مشخص است روند تغییرات این یون با روند تغییرات pH بر عکس یکدیگر است به گونه‌ای که یکی روند کاهشی و دیگری روند افزایشی را در طول رودخانه نشان می‌دهد. در نقاطی که pH بیش از ۸ است گونه بی‌کربنات تبدیل به کربنات می‌شود، بنابراین دلیل روند برعکس این دو متغیر را می‌توان به همین امر نسبت داد.



شکل (۵-۸): روند تغییرات غلظت بی‌کربنات در نمونه‌های آب در طول رودخانه کاکارضا

۵-۳-۶- سولفات (SO_4^{2-})

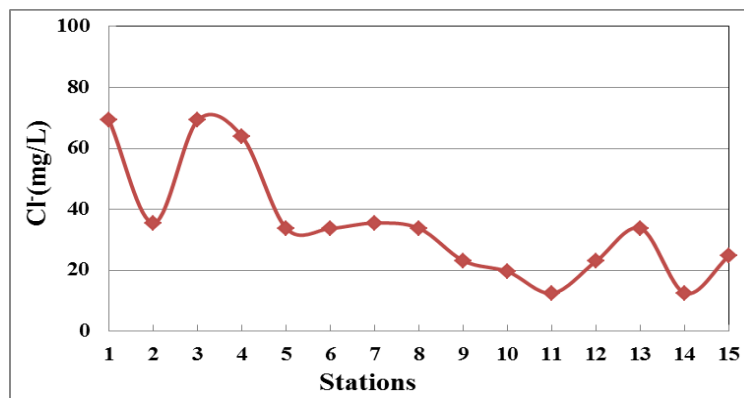
سولفات یکی از آنیون‌های اصلی آب است که منشأ آن در آب‌های سطحی و زیرزمینی شامل انحلال کانیهای پیریت، ژیپس و انیدریت، ریزش‌های جوی و فعالیت‌های انسانی می‌باشند، تحت بعضی شرایط خاص سولفات از سولفورهای آلی مانند گونه‌های موجود زغال‌سنگ و نفت و ذوب کانه‌های سولفید نیز حاصل می‌شود (Hounslow, 1995). سازمان بهداشت جهانی (WHO) (2011) حد مجاز سولفات را برای مصارف شرب ۲۵۰ میلی‌گرم بر لیتر تعیین کرده است و سازمان حفاظت محیط‌زیست ایران نیز حد مجاز آن را برای مصارف کشاورزی ۵۰۰ میلی‌گرم بر لیتر در نظر گرفته است که در این صورت با توجه به غلظت سولفات در نقاط نمونه‌برداری (به طور میانگین ۲۶/۶۵ میلی‌گرم بر لیتر) سولفات در تمام نقاط نمونه‌برداری پایین‌تر از این حد مجاز می‌باشد (شکل ۵-۹).



شکل (۵-۹): روند تغییرات غلظت سولفات در نمونه‌های آب در طول رودخانه کاکارضا

۵-۳-۷- کلر (Cl⁻)

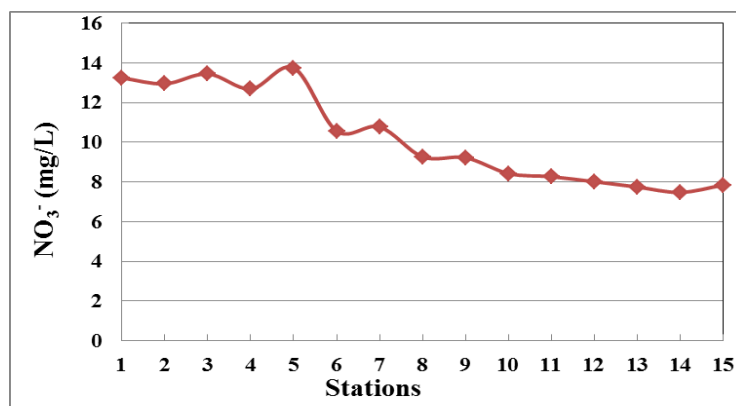
از جمله رایج‌ترین یون‌های موجود در آب یون کلرید است که مهم‌ترین منابع آن در آب‌های طبیعی شامل انحلال هالیت، فرآیند تبادل یونی، شورابه‌ها و فاضلاب‌های شهری و صنعتی می‌باشد (Hem, 1985). میانگین غلظت کلر در ایستگاه‌های نمونه‌برداری آب رودخانه کاکارضا حدود ۳۴/۹ میلی‌گرم بر لیتر است که بیشترین غلظت آن در ایستگاه شماره ۳ (۶۹/۲۲۵ mg/L) مشاهده می‌شود. علت این امر نزدیکی این نقطه به محدوده شهری و احتمالاً ورود فاضلاب شهری به داخل رودخانه است. کمترین مقدار کلر نیز در ایستگاه شماره ۱۱ (۱۲/۴۲۵ mg/L) اندازه‌گیری شد (شکل ۵-۱۰). سازمان بهداشت جهانی (WHO, 2011) حد مجاز کلرید آب آشامیدنی را ۲۵۰ میلی‌گرم بر لیتر تعیین کرده است و حد مجاز آن توسط سازمان حفاظت محیط‌زیست ایران ۶۰۰ میلی‌گرم بر لیتر تعیین شده است که بر اساس آن غلظت کلر در تمام ایستگاه‌ها پایین‌تر از این حد مجاز است. روند تغییرات کلر تقریباً مشابه با سدیم است که این نشان می‌دهد که منشاء این دو یون مشترک بوده و در وهله اول از بارش‌های جوی و احتمالاً تخلیه‌ی فاضلاب‌ها و رواناب کشاورزی حاصل شده‌اند. به طور کلی روند تغییرات کلر در طول نقاط نمونه‌برداری کاهش می‌باشد که علت آن افزایش دبی رودخانه به سمت پایین‌دست رودخانه است. کلرید دارای سمیت زیادی در آب‌های آبیاری می‌باشد چرا که معمولاً توسط خاک جذب نشده و در نتیجه وارد گیاه می‌شود و در صورت تجمع زیاد می‌تواند باعث سوختگی و خشک شدن برگ‌ها شود (Sundaray et al., 2009).



شکل (۵-۱۰): روند تغییرات غلظت کلر در نمونه‌های آب در طول رودخانه کاکارضا

۵-۳-۸- نیترات (NO_3^-)

نیترات یکی از پارامترهای مهم در تعیین کیفیت و آلودگی منابع آب توسط عوامل انسان‌زاد می‌باشد که از جمله منابع عمده آن می‌توان به نشت فاضلاب‌ها و رواناب‌های کشاورزی اشاره نمود (Hounslow, 1995). نیترات همچنین از طریق بارش‌های جوی، سوخت خودروها و ماده آلی خاک وارد آب‌های سطحی می‌شود (McNeely et al., 1979 cited in Keskin, 2010. Hem, 1985). غلظت نیترات در نمونه‌های مورد مطالعه از $7/48$ تا $13/75$ میلی‌گرم بر لیتر تغییر می‌کند و روندی کاهشی در غلظت آن در طول رودخانه مشاهده می‌شود که علت آن افزایش دبی آب در طول رودخانه است (شکل ۵-۱۱).



شکل (۵-۱۱): روند تغییرات غلظت نیترات در نمونه‌های آب در طول رودخانه کاکارضا

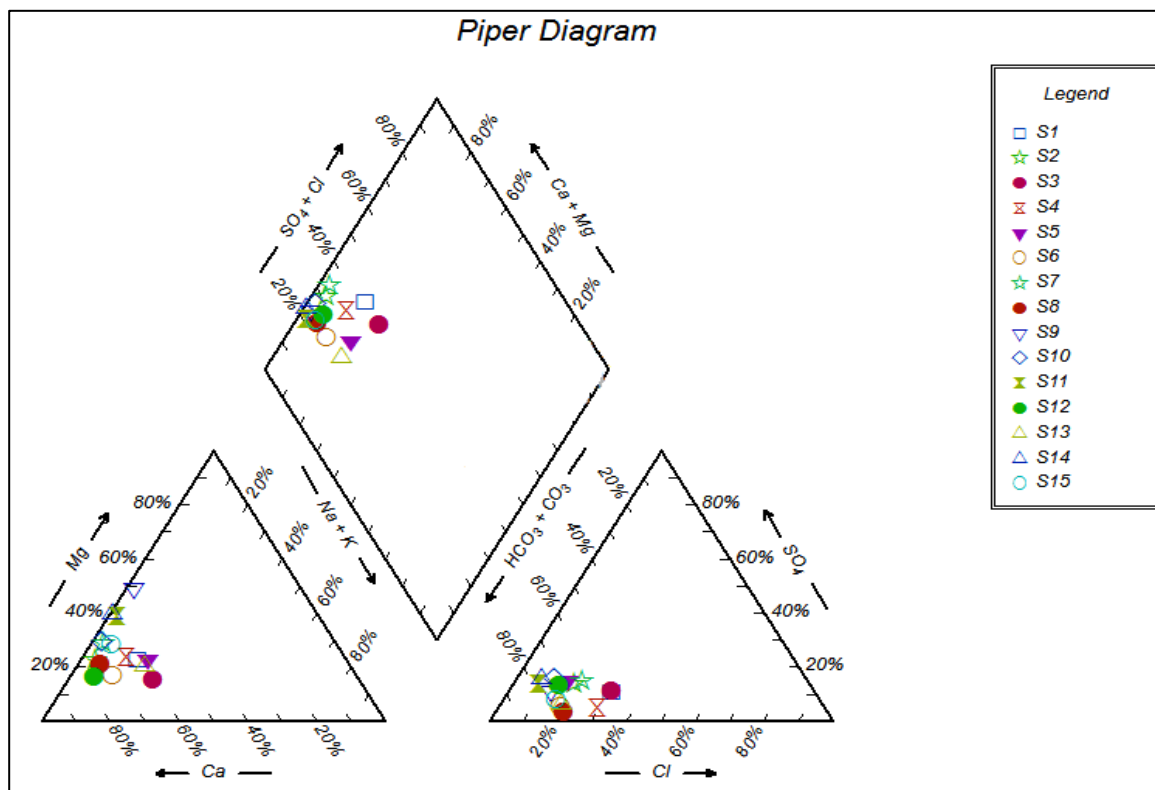
غلظت نیترات در تمام ایستگاه‌های نمونه‌برداری پایین‌تر از حد توصیه شده توسط سازمان بهداشت جهانی (WHO, 2011) (50 mg/L) جهت مصارف شرب است. در ایستگاه‌های ابتدای نمونه‌برداری غلظت نیترات

نسبت به سایر نقاط نمونه‌برداری بیشتر است که علت آن تمرکز فعالیت‌های کشاورزی در این نقاط و تراکم بیشتر روستاها و در نتیجه ورود احتمالی فاضلاب‌های روستایی به داخل رودخانه است. در ایستگاه شماره ۵ افزایش نسبی در غلظت نیترات مشاهده می‌شود که می‌تواند مربوط به رهاسازی حجم زیادی از کودهای حیوانی درون رودخانه در زمان نمونه‌برداری باشد.

۵-۴- تیپ و رخساره هیدروشیمیایی نمونه‌های آب رودخانه کاکارضا

در این مطالعه به منظور تعیین تیپ و رخساره هیدروشیمیایی نمونه‌های آب مورد مطالعه از نمودارهای پایپر (Piper, 1944) و استیف استفاده گردید.

در نمودار پایپر نمونه‌های آب بر اساس محل قرار گرفتن آنها در بخش لوزی شکل به چهار دسته تقسیم می‌شوند. (۱) نمونه‌هایی که در بالای مثلث قرار می‌گیرند و دارای غلظت $Ca^{2+}+Mg^{2+}$ و $Cl^{-}+SO_4^{2-}$ بالای بوده و سختی آنها دائمی است. (۲) نمونه‌هایی که نزدیک گوشه سمت چپ لوزی قرار می‌گیرند $Ca^{2+}+Mg^{2+}$ و HCO_3^{-} بالای داشته و دارای سختی موقت هستند (۳) نمونه‌هایی موجود در گوشه پایین مثلث آلکالی کربنات ($Na^{+}+K^{+}$ و $HCO_3^{-} + CO_3^{2-}$) هستند و (۴) نمونه‌هایی که در گوشه سمت راست لوزی قرار می‌گیرند شور می‌باشند (Hounslow, 1995). به طور کلی آب‌ها از نظر ترکیب شیمیایی به سه تیپ اصلی (بی‌کربناته، سولفاتی و کلروه) و سه رخساره (کلسیک، منیزیک و سدیک) تقسیم می‌شوند. شکل (۵-۱۲) موقعیت قرار گرفتن نمونه‌های مورد مطالعه را بر روی دیاگرام پایپر نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود تمام نمونه‌ها در گوشه سمت چپ بخش لوزی شکل نمودار پایپر قرار گرفته‌اند بنابراین دارای سختی موقت هستند. تیپ تمام نمونه‌های آب نیز بی‌کربناته و رخساره آنها کلسیک بدست آمد که علت آن وجود گسترده سنگهای آهکی در منطقه و رخداد احتمالی فرآیند تبادل یونی معکوس است. در جدول (۵-۳) ترتیب غلظت آنیون‌ها و کاتیون‌های اصلی نمونه‌های مورد مطالعه و هم‌چنین تیپ و رخساره آنها آورده شده است.

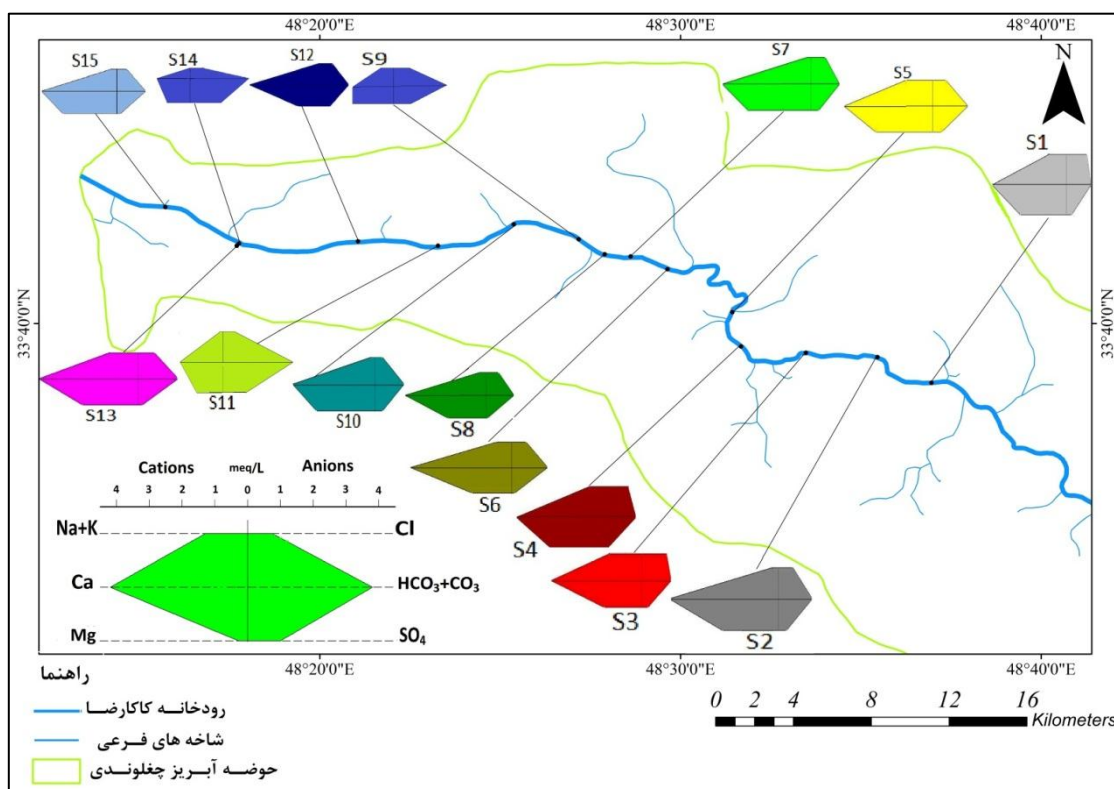


شکل (۵-۱۲): نمودار پایپر و موقعیت نمونه‌های مورد مطالعه بر روی آن

جدول (۵-۳): غلظت آنیون‌ها و کاتیون‌ها و تیپ و رخساره نمونه‌های آب رودخانه کاکارضا

شماره نمونه	تیپ و رخساره	ترتیب غلظت کاتیون‌ها	ترتیب غلظت آنیون‌ها
۱	بی‌کربناته کلسیک	$Ca^{2+} > Mg^{2+} > Na^+ + K^+$	$HCO_3^- > Cl^- > SO_4^{2-}$
۲	بی‌کربناته کلسیک	$Ca^{2+} > Mg^{2+} > Na^+ + K^+$	$HCO_3^- > Cl^- > SO_4^{2-}$
۳	بی‌کربناته کلسیک	$Ca^{2+} > Mg^{2+} > Na^+ + K^+$	$HCO_3^- > Cl^- > SO_4^{2-}$
۴	بی‌کربناته کلسیک	$Ca^{2+} > Mg^{2+} > Na^+ + K^+$	$HCO_3^- > Cl^- > SO_4^{2-}$
۵	بی‌کربناته کلسیک	$Ca^{2+} > Mg^{2+} > Na^+ + K^+$	$HCO_3^- > Cl^- > SO_4^{2-}$
۶	بی‌کربناته کلسیک	$Ca^{2+} > Mg^{2+} > Na^+ + K^+$	$HCO_3^- > Cl^- > SO_4^{2-}$
۷	بی‌کربناته کلسیک	$Ca^{2+} > Mg^{2+} > Na^+ + K^+$	$HCO_3^- > Cl^- > SO_4^{2-}$
۸	بی‌کربناته کلسیک	$Ca^{2+} > Mg^{2+} > Na^+ + K^+$	$HCO_3^- > Cl^- > SO_4^{2-}$
۹	بی‌کربناته کلسیک	$Ca^{2+} > Mg^{2+} > Na^+ + K^+$	$HCO_3^- > Cl^- > SO_4^{2-}$
۱۰	بی‌کربناته کلسیک	$Ca^{2+} > Mg^{2+} > Na^+ + K^+$	$HCO_3^- > Cl^- > SO_4^{2-}$
۱۱	بی‌کربناته کلسیک	$Ca^{2+} > Mg^{2+} > Na^+ + K^+$	$HCO_3^- > Cl^- > SO_4^{2-}$
۱۲	بی‌کربناته کلسیک	$Ca^{2+} > Mg^{2+} > Na^+ + K^+$	$HCO_3^- > Cl^- > SO_4^{2-}$
۱۳	بی‌کربناته کلسیک	$Ca^{2+} > Mg^{2+} > Na^+ + K^+$	$HCO_3^- > Cl^- > SO_4^{2-}$
۱۴	بی‌کربناته کلسیک	$Ca^{2+} > Mg^{2+} > Na^+ + K^+$	$HCO_3^- > Cl^- > SO_4^{2-}$
۱۵	بی‌کربناته کلسیک	$Ca^{2+} > Mg^{2+} > Na^+ + K^+$	$HCO_3^- > Cl^- > SO_4^{2-}$

برای تحلیل بیشتر ترکیب هیدروشیمیایی نمونه‌های آب، از نمودار استیف نیز استفاده گردید. این نمودار از جمله نمودارهایی است که برای نمایش ترسیمی ترکیب شیمیایی آب و ارزیابی تغییرات کیفی آن مورد استفاده قرار می‌گیرد (Arvidson, 2006). نمودار استیف غلظت کاتیون‌ها و آنیون‌های اصلی را به گونه‌ای نشان می‌دهد که هم فراوانی نسبی یون‌های مختلف و هم فراوانی کل این یون‌ها نشان داده می‌شود. شکل این نمودار نشان‌دهنده نسبت یون‌های مختلف و اندازه میدان نشان‌دهنده غلظت کل یون‌ها است (Eby, 2004). همچنین با استفاده از این نمودار می‌توان آب‌های با منشاءهای مختلف را با یکدیگر مقایسه کرد. در شکل (۵-۱۳) نمودار استیف مربوط به نقاط نمونه‌برداری بر روی نقشه اصلی رودخانه نمایش داده شده است. این نمودارها نشان می‌دهد که غلظت گونه‌های یونی در نقاط نمونه‌برداری تغییر چندانی نکرده است. در تمام این نقاط یون بی‌کربنات نسبت به سایر آنیون‌ها غالب است. از بین کاتیون‌های اصلی نیز کلسیم دارای بیشترین غلظت بوده و در مجموع آب در تمام نقاط بی‌کربناته-کلسیک است.



شکل (۵-۱۳): نمودار استیف نمونه‌های آب در طول رودخانه

۵-۵- فرآیندهای کنترل کننده ترکیب شیمیایی آب رودخانه

در این پژوهش به منظور تعیین فرآیندهای احتمالی کنترل کننده ترکیب شیمیایی آب رودخانه از سه روش شامل ۱- محاسبه شاخص‌های اشباع‌شدگی (توسط نرم‌افزار PHREEQC)، ۲- نمودار گیبس (Gibbs, 1970) و ۳- محاسبه نسبت‌های یونی استفاده شد.

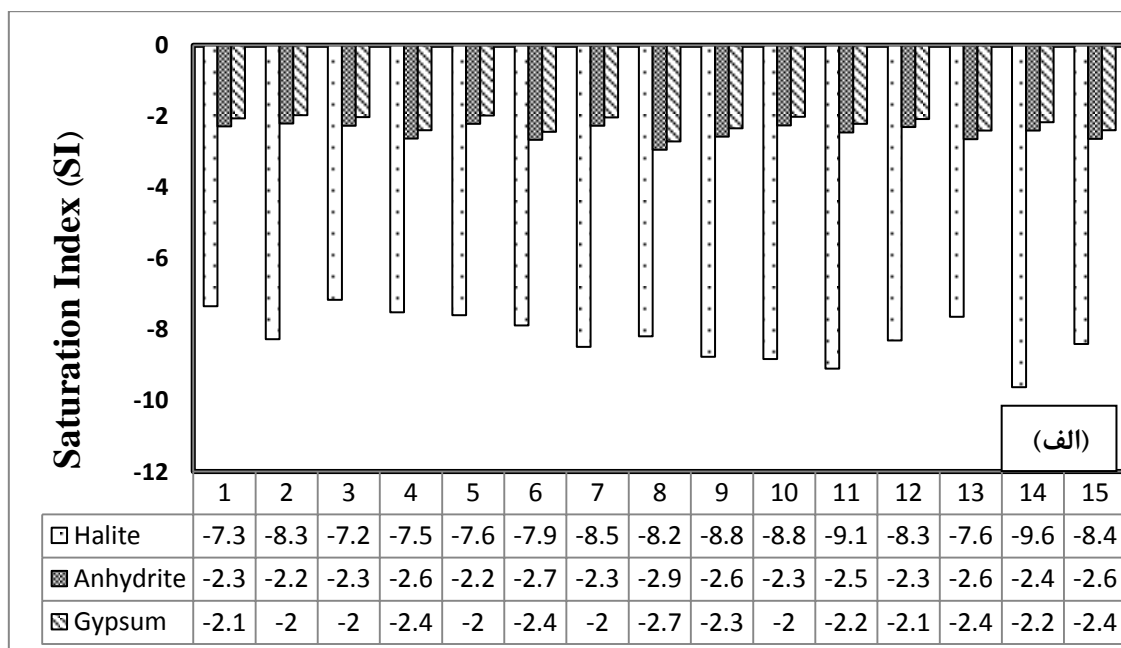
۵-۵-۱- بررسی شاخص اشباع‌شدگی نمونه‌های آب نسبت به کانیهای اصلی

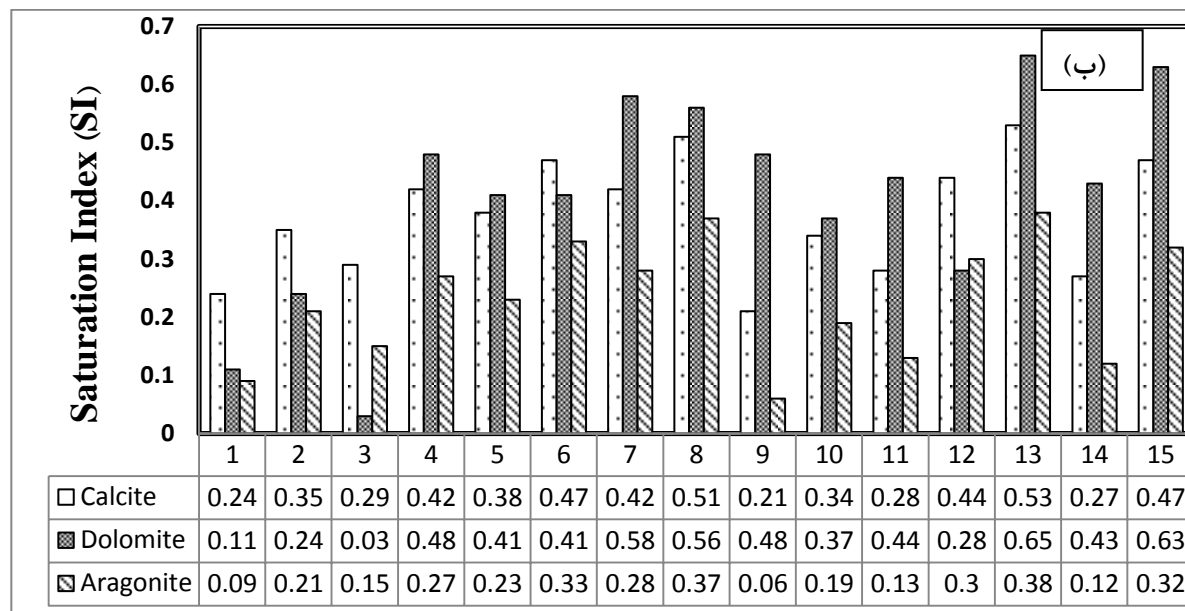
در یک محیط آبگین، آب با فازهای جامد (کانیها) موجود در آن محیط، واکنش نشان می‌دهد، با استفاده از شاخص اشباع‌شدگی می‌توان مشخص کرد که فاز مایع (آب) نسبت به یک یا چند فاز جامد (کانیها) چه وضعیتی دارد (Deutsch, 1997). شاخص اشباع‌شدگی (Saturation Index) کانیهای مورد نظر با استفاده از رابطه زیر محاسبه می‌شود:

$$SI = \log \frac{IAP}{K_{sat}} \quad \text{رابطه (۵-۱)}$$

در این رابطه SI شاخص اشباع‌شدگی، IAP حاصلضرب اکتیویته یونی و K_{sat} ثابت انحلال‌پذیری است (Lloyd and Heathcode, 1985). اگر شاخص اشباع‌شدگی برای یک کانی بیش از صفر به دست آید ($SI > 0$) محلول نسبت به یون‌های سازنده آن کانی فوق‌اشباع بوده و در نتیجه یون‌ها به صورت فاز جامد ته‌نشین می‌شوند. این بدان معنی است که یون‌ها در اثر کاهش انحلال‌پذیری از سیستم محلول خارج شده و دیگر فاز جامد نمی‌تواند اجزاء یونی را وارد محلول کند (فاز جامد غیر واکنش‌پذیر است). اگر شاخص اشباع‌شدگی کمتر از صفر ($SI < 0$) باشد در این صورت محلول نسبت به یون‌های تشکیل کانی مذکور حالت تحت اشباع داشته و بدین علت یون‌ها هنوز نتوانسته‌اند به صورت فاز جامد (کانی) خاص خود ته‌نشین شوند (به عبارت بهتر کانی مذکور در سیستم وجود نداشته و سیستم نسبت به آن به حالت تعادل نرسیده است). چنانچه شاخص اشباع‌شدگی یک کانی مساوی صفر یا نزدیک به آن باشد ($SI = 0$) در این صورت نشان می‌دهد که سیستم نسبت به آن کانی به حالت تعادل رسیده و در ضمن اینکه کانی حل

می‌شود و اجزاء یونی را وارد محلول می‌کند، در همان حال هم ته‌نشین می‌شود (Hhuizenga, 2004) و در نتیجه در این حالت کانی کنترل‌کننده ترکیب شیمیایی آب است. در شکل (۵-۱۴، الف، ب) شاخص اشباع‌شدگی نسبت به کانیهای واکنش‌پذیر (کلسیت، آراگونیت، دولومیت، ژپس، هالیت و انیدریت) برای نمونه‌های آب مورد مطالعه که با استفاده از نرم‌افزار PHREEQC محاسبه شده‌اند آورده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود تمام نمونه‌های آب نسبت به کانیهای دولومیت، کلسیت و آراگونیت حالت اشباع دارند ($SI = \pm 0.5$) و این بدان معنی است که کانیهای کربناته (سنگهای آهکی و دولومیتی) در تعادل با آب بوده و می‌توانند یون‌های کلسیم و منیزیم را وارد آب نمایند. با این حال نمونه‌های آب نسبت به کانیهای ژپس، هالیت و انیدریت در حالت تحت اشباع می‌باشند. به عبارت بهتر این کانیها کنترل‌کننده اصلی ترکیب هیدروشیمیایی آب نبوده و احتمالاً در سیستم وجود ندارند.

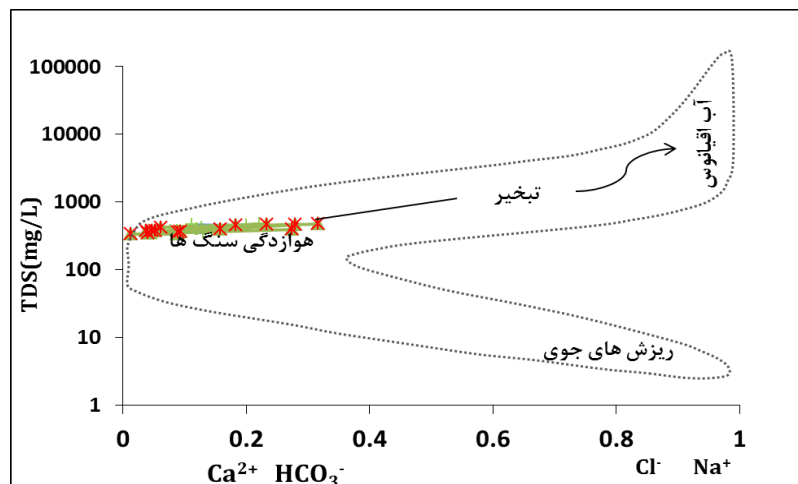




شکل (۵-۱۴، الف، ب): شاخص اشباع‌شدگی برای نمونه‌های آب نسبت به کانیهای اصلی

۵-۵-۲- نمودار گیبس

از نمودار گیبس (Gibbs, 1970) برای بررسی فرآیندهای طبیعی کنترل‌کننده ترکیب شیمیایی استفاده می‌شود (Oinam et al., 2012). در این نمودار نسبت‌های $\text{Na}^+ - \text{Cl}^-$ و $\text{Ca}^{2+} - \text{HCO}_3^-$ در مقابل TDS (بر حسب mg/L) قرار می‌گیرد (Rasouli et al., 2011). گیبس بر اساس این نسبت‌ها سه فرآیند بارش‌های جوی، هوازدگی سنگ‌ها و تبخیر را به عنوان کنترل‌کننده‌های اصلی ترکیب شیمیایی آبهای سطحی در نظر گرفت (Yang et al., 2012). با محاسبه‌ی نسبت‌های فوق و با توجه به TDS نمونه‌ها مشاهده می‌شود که همه‌ی نمونه‌های آب رودخانه کاکارضا در بخش هوازدگی سنگ (Rock - Weathering) این نمودار قرار می‌گیرند، که نشان‌دهنده رابطه برهمکنشی آب-سنگ و غالب بودن فرآیند انحلال در کنترل ترکیب شیمیایی آب رودخانه است (شکل ۵-۱۵).



شکل (۵-۱۵): نمودار گیبس (Gibbs, 1970) و موقعیت نمونه‌های آب مورد مطالعه بر روی آن

۵-۳-۵- نسبت‌های یونی

شیمی آب‌های سطحی (و زیرزمینی) تا حد زیادی تابع واحدهای سنگی یا زمین‌شناختی است که آب در تماس با آنها بوده و یا از داخل آنها عبور می‌کند. فرآیندهای هیدروژئوشیمیایی چون انحلال، ته‌نشینی، تبادل یونی و زمان ماندگاری، شیمی آب را در امتداد مسیر جریان کنترل می‌کنند (Subba Rao, 2006). با استفاده از نمودارهای پراکنش (Scatter diagram)، نسبت‌های یونی و با در نظر گرفتن برخی پارامترهای دیگر مانند pH و TDS می‌توان منشأ احتمالی یون‌های محلول در آب را تا حدی مشخص کرد (Hounslow, 1995. Bhardwaj et al., 2010). در این بخش به منظور شناسایی منشأ احتمالی یون‌ها در نمونه‌های آب مورد مطالعه، برخی از نسبت‌های یونی برای آنها محاسبه شده است.

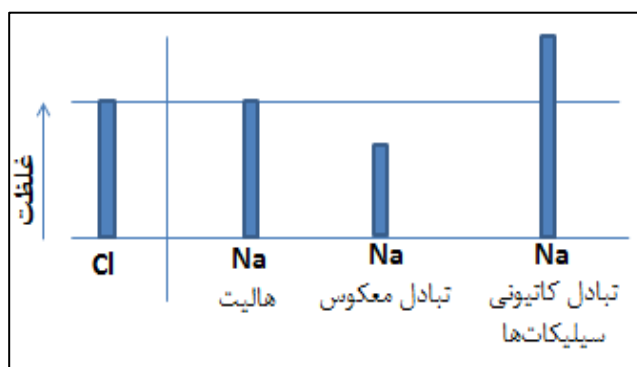
$$\frac{\text{Cl}^-}{\text{Na}^+} \text{ نسبت } ۱-۳-۵-۵$$

منشاء رایج سدیم و کلر در آب‌های طبیعی غالباً انحلال کانی‌هاست. این دو یون همچنین از منابع دیگری چون شورآب‌ها، آب دریا و یا انحلال بعضی سیلیکات‌های سدیک و کانیهای کمیاب (مانند NaHCO_3) منشأ می‌گیرند (Subramanian and Saxena, 1983. Hounslow, 1995). غیر از فرآیند انحلال سنگ‌ها غلظت سدیم در آب ممکن است از طریق فرآیندهای تبادل یونی طبیعی یا نرم‌شدگی

طبیعی (نرمال) در آب افزایش یابد به طوری که در آب‌های سخت که حاوی کلسیم و منیزیم می‌باشد سدیم جایگزین آنها شده و غلظت آن در آب بالا می‌رود (معادله ۵-۱)، همچنین غلظت سدیم در آب از طریق تبادل یونی معکوس یا نرم شدگی معکوس کاهش می‌یابد (معادله ۵-۲).



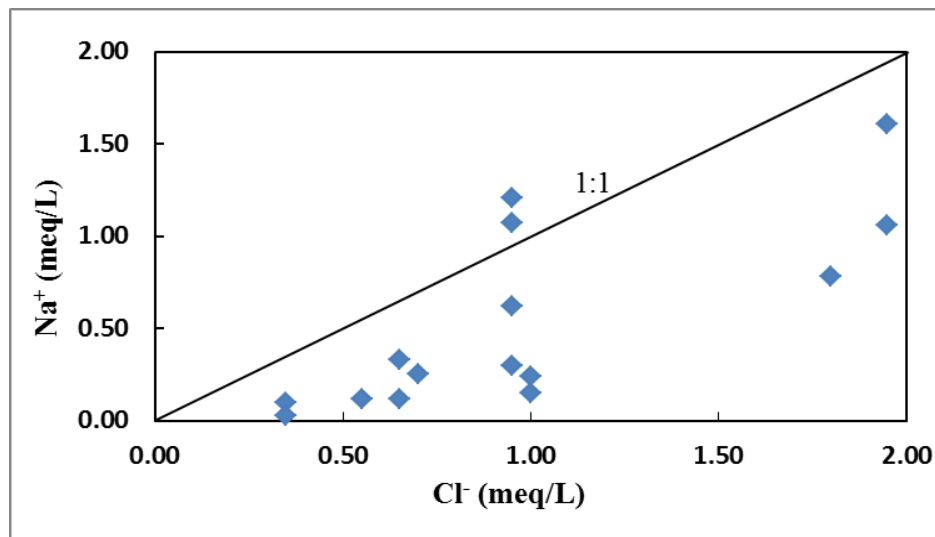
بر طبق نظر هانسلو (Hounslow, 1995) چنانچه $\text{Cl}^{-} > \text{Na}^{+}$ باشد احتمالاً ترکیب آب تحت تأثیر تبادل یونی معکوس یا نرم شدگی معکوس قرار دارد، و چنانچه $\text{Cl}^{-} = \text{Na}^{+}$ نشان‌دهنده‌ای انحلال‌هالیت است و در صورتی که $\text{Cl}^{-} < \text{Na}^{+}$ باشد گویای این است که سدیم از منشأی غیر از هالیت مانند آلبیت و تبادل یونی طبیعی حاصل شده است (شکل ۵-۱۶).



شکل (۵-۱۶): نسبت کلر به سدیم در ارتباط با انحلال‌هالیت (Hounslow, 1995)

در یک نمودار پراکنش Na^{+} در برابر Cl^{-} نقاطی که روی خط تعادل (۱:۱) قرار می‌گیرند ناشی از انحلال هالیت می‌باشند و نقاطی که در بالای این خط قرار می‌گیرند دارای غلظت سدیم بیشتری بوده و مبین این هستند که سدیم ناشی از منابعی دیگر (علاوه بر انحلال هالیت) مانند تبادل یونی و فعالیت‌های انسان‌زاد می‌باشد. در مقابل، نقاطی که پایین خط تعادل قرار می‌گیرند دارای کلر بیشتری بوده و معرف این است که فرآیند تبادل یونی معکوس غالب می‌باشد با توجه به موقعیت نقاط در شکل (۵-۱۷) بیشتر نمونه‌های آب در پایین خط تعادل قرار دارند و این نشان می‌دهد که غلظت سدیم و کلر در نمونه‌های آب

عمدتاً توسط فرآیند تبادل یونی معکوس کنترل می‌شود.

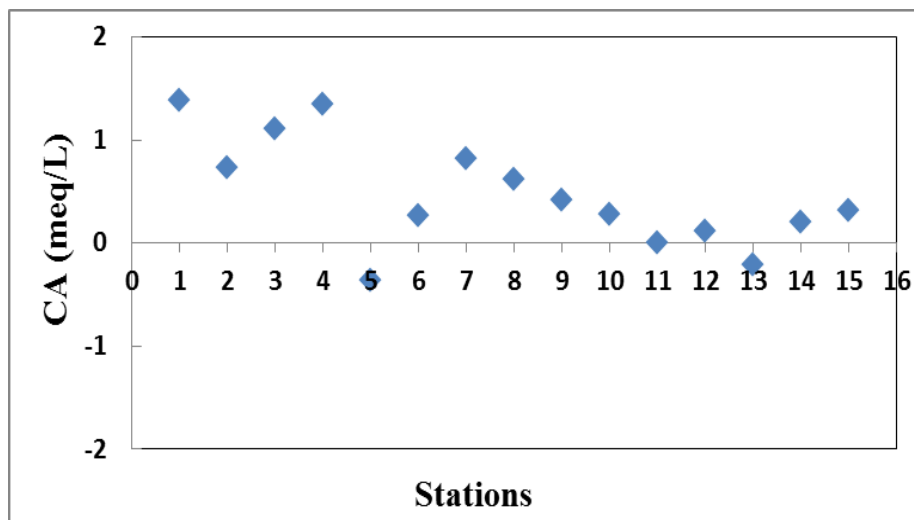


شکل (۵-۱۷): نمودار تغییرات غلظت کلر در مقابل غلظت سدیم برای نمونه‌های آب مورد مطالعه

برای بیان بهتر تأثیر تبادل یونی بر ترکیب شیمیایی نمونه‌های آب می‌توان از شاخص کلرو-آلکالین (CA) استفاده کرد. این شاخص از رابطه زیر بدست می‌آید.

$$CA = \frac{Cl^- - (Na^+ + K^+)}{Cl^-}$$

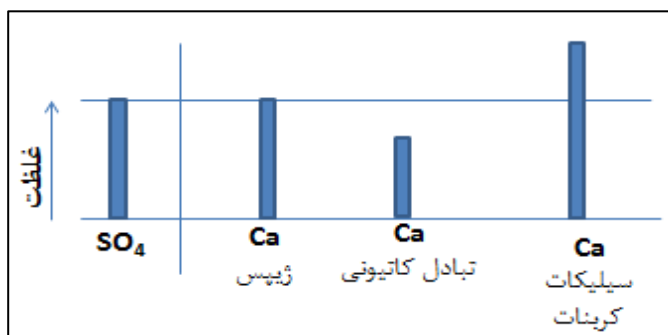
چنانچه شاخص فوق مثبت بدست آید نشان‌دهنده تبادل یونی طبیعی و اگر منفی بدست آید مبین وقوع تبادل یونی معکوس است (Schoeller, 1965. Sonkamble et al., 2012). مقادیر این شاخص برای نمونه‌های مورد مطالعه در شکل (۵-۱۸) نشان داده شده است، به گونه‌ای که تمام نمونه‌ها به جز ایستگاه‌های شماره ۵ و ۱۳ دارای مقادیر مثبت می‌باشند و نشان‌دهنده تأثیر پدیده تبادل یونی معکوس بر ترکیب شیمیایی بیشتر نمونه‌های آب است. همچنان‌که مطالعات (Bhardwaj et al., 2010) بر روی رودخانه Chhoti Gandak در کشور هند و (Xiao et al., 2012) بر روی رودخانه Tarim در شمال غرب فلات تبت انجام دادند نیز نشان‌دهنده وقوع فرآیند تبادل یونی طبیعی و معکوس در این رودخانه‌ها است.



شکل (۵-۱۸): نمودار شاخص کلرو-آلکالین برای نمونه‌های مورد مطالعه

$$\frac{SO_4^{2-}}{Ca^{2+}} \text{ نسبت } ۵-۳-۲$$

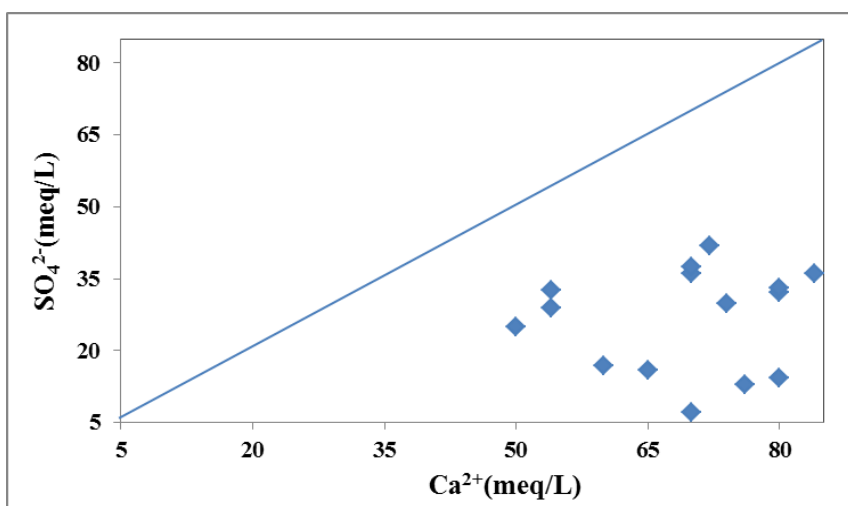
منشاء رایج کلیسم در آب انحلال کلسیت، ژپس و انیدریت می‌باشد (Hounslow, 1995). سولفات به طور کلی از انحلال ژپس (یا انیدریت) و خنثی شدن آب‌های اسیدی توسط ماسه سنگ یا دولومیت حاصل می‌شود. بر طبق نظر هانسلو (Hounslow, 1995) اگر $SO_4^{2-} > Ca^{2+}$ باشد نشان‌دهنده آن است که کلیسم به احتمال زیاد در اثر ته‌نشینی یا تبادل یونی از محلول حذف شده است و چنانچه $Ca^{2+} = SO_4^{2-}$ باشد نشان‌دهنده انحلال هالیت است و چنانچه $SO_4^{2-} < Ca^{2+}$ باشد نشان می‌دهد که کلیسم از منشاء دیگری غیر از ژپس (مانند کلسیت و دولومیت یا سیلیکات‌ها) حاصل شده است (شکل ۵-۱۹).



شکل (۵-۱۹): نسبت سولفات به کلیسم در ارتباط با انحلال ژپس (Hounslow, 1995)

در یک دیاگرام پراکنش نقاطی که روی خط تعادل قرار می‌گیرند ناشی از انحلال ژپس می‌باشند و نقاطی

که بالای خط تعادل قرار دارند دارای سولفات بیشتر بوده و نشان‌دهنده‌ی این است که کلسیم به احتمال زیاد توسط فرآیندهایی چون ته‌نشینی یا تبادل یونی از محلول خارج شده است، همچنین نقاطی که پایین خط تعادل قرار دارند دارای کلسیم بیشتری بوده که نشان‌می‌دهد کلسیم از منشاءهای دیگری غیر از ژپس (مانند انحلال کانیهای چون کلسیت و دولومیت یا سیلیکات‌ها) منشاء گرفته است. با توجه به شکل (۲۰-۵) و موقعیت نقاط بر روی آن مشاهده می‌شود که همه نمونه‌ها در پایین خط تعادل قرار دارند که نشان‌دهنده‌ی آن است که کلسیم از منشاء دیگری غیر از ژپس (مانند انحلال کلسیت یا دولومیت) ناشی شده است.



شکل (۲۰-۵): نمودار تغییرات غلظت (SO_4^{2-}) در مقابل غلظت (Ca^{2+}) برای نمونه‌های مورد مطالعه

$$\frac{Ca^{2+}}{Ca^{2+} + SO_4^{2-}} \text{ نسبت } ۳-۳-۵-۵$$

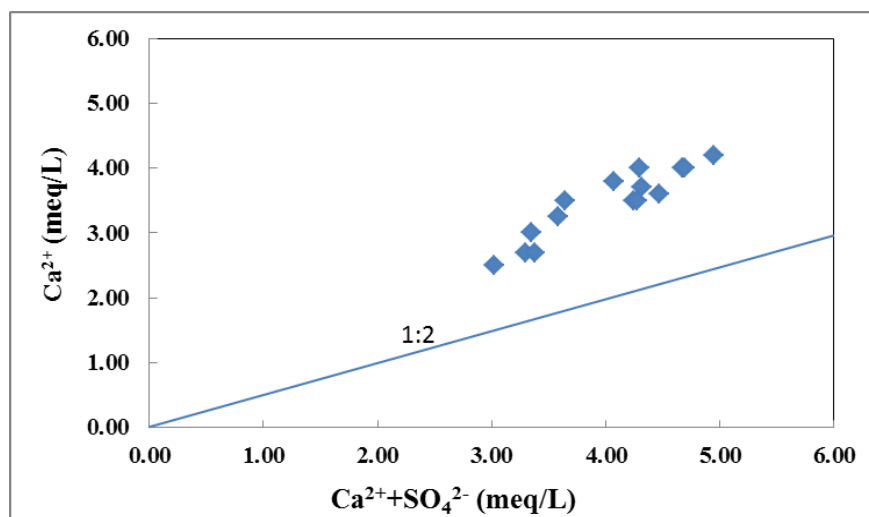
انحلال کانیهای سولفات‌ها از طریق نسبت $\frac{Ca^{2+}}{Ca^{2+} + SO_4^{2-}}$ نیز قابل بررسی است به طوری که اگر این نسبت

مساوی ۰/۵ باشد نشان‌دهنده‌ی انحلال ژپس است و اگر بیش از ۰/۵ باشد بیانگر این است که کلسیم از

منبعی غیر از ژپس (مانند کربنات و سیلیکات) ناشی شده است (Hounslow, 1995). با توجه به شکل

(۲۱-۵) مشاهده می‌شود که برای تمام نمونه‌های مورد مطالعه مقادیر این نسبت بیش از ۰/۵ است که

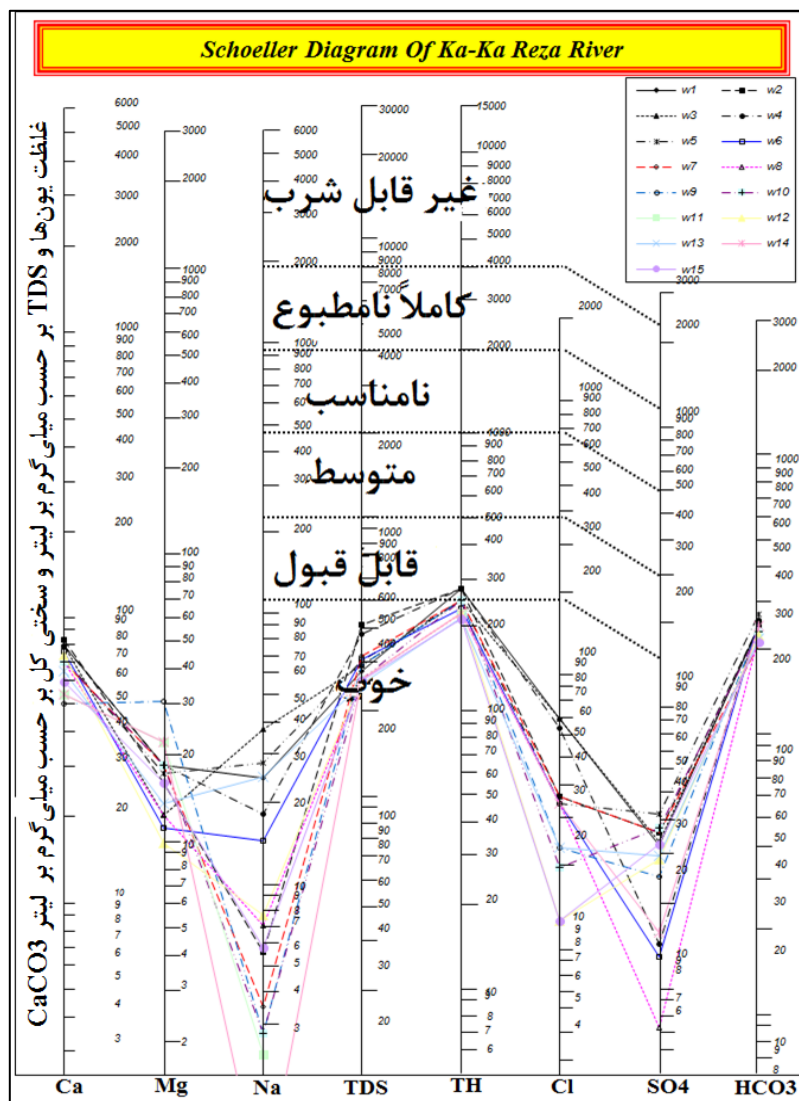
نشان می‌دهد کلسیم در نمونه‌های آب (از منبعی غیر از ژئوپس) تأمین شده است، این نتایج با نتایج به دست آمده از محاسبه شاخص‌های اشباع‌شدگی نیز مطابقت دارد. همان‌طور که قبلاً گفته شد بر اساس شاخص‌های اشباع‌شدگی مشخص شد که نمونه‌های آب نسبت به ژئوپس، انیدریت و هالیت حالت تحت‌اشباع دارند که نشان می‌دهد نمونه‌های آب هنوز نسبت به این کانیها به حالت اشباع (تعادل) نرسیده و احتمالاً این کانیها در تأمین یون‌های موجود در آب (مانند کلسیم) نقش محدودی داشته‌اند.



شکل (۵-۲۱): نمودار تغییرات غلظت (Ca^{2+}) در مقابل ($Ca^{2+}+SO_4^{2-}$) برای نمونه‌های مورد مطالعه

۵-۶- رده‌بندی کیفی نمونه‌های آب برای مصارف شرب

جهت ارزیابی کیفیت آب رودخانه برای مصرف شرب معمولاً از نمودار شولر (Schoeller Diagram) استفاده می‌شود. در این نمودار که نیمه لگاریتمی است، کیفیت آب با توجه به غلظت کاتیون‌ها و آنیون‌های اصلی، TDS و TH به شش رده خوب، قابل قبول، متوسط، نامناسب، کاملاً نامطبوع و غیر قابل آشامیدن تقسیم می‌شود (مقیم، ۱۳۸۴). همچنین با استفاده از این نمودار می‌توان ترکیب شیمیایی نمونه و آنومالی‌های یونی آن را مشاهده و با مقادیر سایر داده‌ها مقایسه کرد. شکل (۵-۲۲) موقعیت نمونه‌های آب مورد مطالعه را بر روی نمودار شولر نشان می‌دهد. بر اساس موقعیت نمونه‌ها، آب رودخانه کاکارضا از نظر مصرف شرب در رده خوب قرار می‌گیرد.



شکل (۵-۲۲): نمودار شولر برای نمونه‌های آب مورد مطالعه

۵-۷- رده‌بندی کیفی نمونه‌های آب برای مصارف کشاورزی

عواملی که مناسب بودن آب جهت آبیاری را تحت تأثیر قرار می‌دهند عبارتند از: غلظت و ترکیب مواد حل شده در آب و همچنین مقدار سدیم به منیزیم و کلسیم (Tatawat, 2008). در این بخش به منظور بررسی کیفیت آب جهت مصارف کشاورزی از شاخص درصد سدیم، نمودار ویلکاکس و کربنات سدیم باقی‌مانده استفاده گردید. در جدول (۴-۵) مقادیر شاخص‌های مورد استفاده جهت ارزیابی کیفیت آب برای مصارف کشاورزی نشان داده شده است.

جدول (۵-۴): شاخص‌های ارزیابی کیفی آب آبیاری و مقادیر آنها برای نمونه‌های آب موجود مطالعه

Stations	Na%	SAR	RSC
۱	۱۶/۶۷	۰/۶۴	-۱/۵
۲	۴/۶۸	۰/۱۴	-۱/۵
۳	۲۴/۸۱	۱/۰۲	-۱
۴	۱۲/۹۷	۰/۴۷	-۱/۳
۵	۲۰	۰/۷۷	-۰/۶
۶	۱۲/۱۵	۰/۴	-۰/۶
۷	۳/۴۷	۰/۰۹	-۱/۵۵
۸	۶/۶۴	۰/۲	-۰/۸
۹	۲/۹۱	۰/۰۸	-۱/۰۵
۱۰	۲/۹۱	۰/۰۸	-۱/۲
۱۱	۲/۶	۰/۰۷	-۰/۸
۱۲	۷/۲۲	۰/۲۲	-۰/۹
۱۳	۲۰/۱۸	۰/۷۳	-۰/۳۵
۱۴	۱/۱	۰/۰۲	-۱
۱۵	۵/۹۱	۰/۱۷	-۰/۸

۵-۷-۱- درصد سدیم

غلظت سدیم در طبقه‌بندی آب آبیاری عامل بسیار مهمی است چرا که واکنش سدیم با خاک بر نفوذپذیری و زهکشی خاک و رشد گیاه تأثیر می‌گذارد. افزایش سدیم در آب باعث می‌شود که این یون جانشین یون‌های کلسیم و منیزیم در ذرات رسی و کلوئیدهای خاک گردد که این امر باعث افزایش فشار اسمزی محلول خاک شد (Tank and Chandel, 2010). در نتیجه نفوذپذیری خاک را کاهش می‌دهد (Gupta et al., 2008). محتوای سدیم توسط درصد سدیم و با استفاده از فرمول زیر محاسبه می‌شود:

$$\%Na = \frac{Na^+ + K^+}{Ca^{2+} + Mg^{2+} + Na^+ + K^+} \times 100 \text{ (meq/L)} \quad (۲-۵)$$

ویلکاکس (Wilcox, 1955) بر اساس درصد سدیم، آب را از نظر مصارف کشاورزی به ۵ رده عالی (<۲۰)، خوب (۲۰-۴۰)، مجاز (۴۰-۶۰)، مشکوک (۶۰-۸۰) و نامناسب (>۸۰) تقسیم‌بندی کرد (Srinivasamoorthy et al., 2013). که با توجه به جدول (۵-۵) کیفیت آب در ۸۶/۶۶ درصد نقاط

نمونه‌برداری از نظر درصد سدیم جهت مصارف کشاورزی در رده عالی قرار دارد و ۱۳/۳۳ درصد در رده خوب قرار می‌گیرد.

جدول (۵-۵): رده‌بندی کیفی نمونه‌های آب براساس شاخص درصد سدیم

درصد	نمونه‌های آب مورد مطالعه	کیفیت آب	درصد سدیم (meq/L)
۸۶/۶۶	نمونه‌های ۱،۲،۴،۵،۶،۷،۸،۹،۱۰،۱۱،۱۲،۱۴،۱۵	عالی	<۲۰
۱۳/۳۳	نمونه‌های ۳ و ۱۳	خوب	۲۰-۴۰
۰	-	مجاز	۴۰-۶۰
۰	-	مشکوک	۶۰-۸۰
۰	-	نامناسب	۸۰<

۵-۷-۲- نمودار ویلکاکس

به دلیل اینکه از سدیم به تنهای نمی‌توان به منظور ارزیابی کیفیت آب جهت مصارف کشاورزی استفاده کرد، بنابراین از نمودار ویلکاکس استفاده می‌شود. در استفاده از این نمودار دو پارامتر حائز اهمیت است یکی درجه شوری (EC) و دیگری درصد جذب سدیم (SAR). EC یا خطر شوری از طریق هوازدگی سنگها، شستشو خاک و فعالیت‌های انسان‌زاد افزایش می‌یابد، SAR یا خطر قلیائیت هم پارامتر مهمی در ارزیابی مناسب بودن آب از نظر استفاده در کشاورزی است (Shanmugam and Ambujam, 2012). میزان SAR طبق فرمول زیر با افزایش سدیم افزایش می‌یابد (Richards, 1954).

$$SAR = \frac{Na}{\sqrt{\frac{Ca+Mg}{2}}} \text{ (meq/L)} \quad (۳-۵)$$

در نمودار ویلکاکس، C معرف شوری و S معرف درصد جذب سدیم می‌باشد که بر اساس آن آب‌های خیلی خوب با $EC < ۲۵۰ \mu\text{s/cm}$ در کلاس C_1S_1 و آب‌های خوب با $۲۵۰ < EC = ۷۵۰-۲۵۰ \mu\text{s/cm}$ در کلاس C_1S_2, C_2S_2 و C_2S_1 و آب‌های قابل استفاده با $۷۵۰-۲۲۵۰ = EC$ در کلاس $C_3S_2, C_3S_3, C_2S_3, C_1S_3$ و C_3S_1 قرار می‌گیرند و سایر آب‌ها که دارای $EC > ۲۲۵۰ \mu\text{s/cm}$ نامناسب هستند. با توجه به قرارگیری

نمونه‌های آب رودخانه کاکارضا در کلاس C_2S_1 آب این رودخانه به طور کلی برای مصرف کشاورزی مناسب ارزیابی می‌شود (جدول ۵-۶) (شکل ۵-۲۳).

جدول (۵-۶): درصد نمونه‌های آب مورد مطالعه در رده‌های کیفی SAR (Richard, 1954)

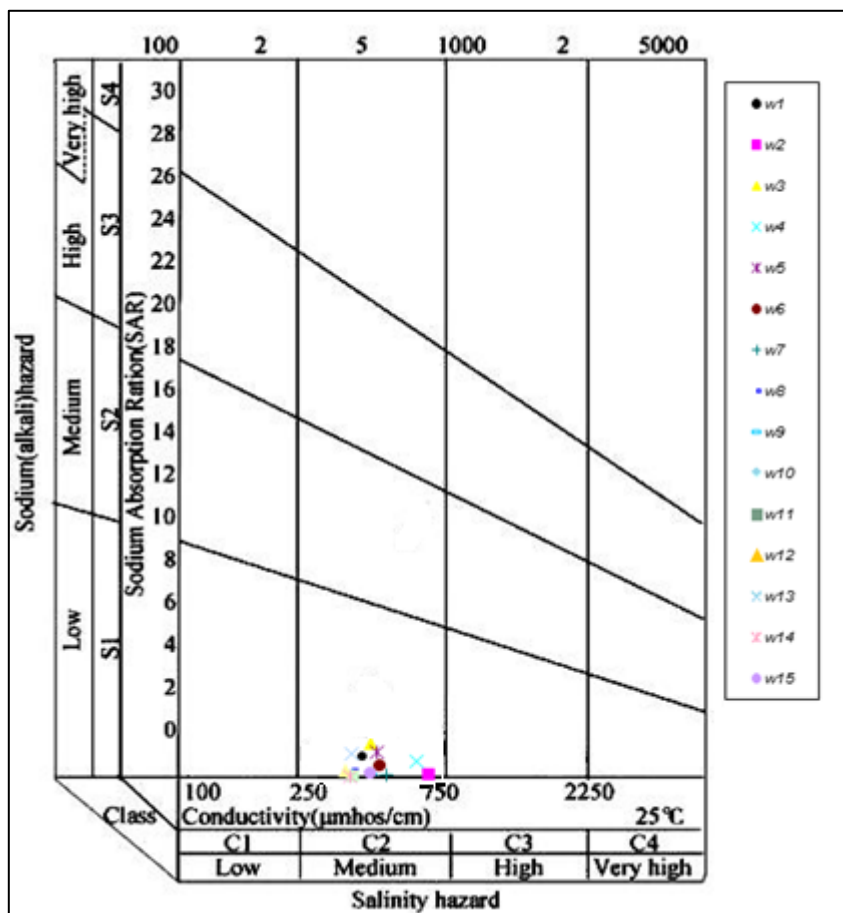
درصد	نمونه‌های آب مورد مطالعه	کیفیت آب برای کشاورزی	SAR
۱۰۰	تمام نمونه‌ها	بسیار خوب	<۱۰
۰	-	خوب	۱۰-۱۸
۰	-	مشکوک	۱۸-۲۶
۰	-	نامناسب	۲۶<

۵-۷-۳- کربنات سدیم باقی مانده (RSC)

کربنات سدیم باقی مانده (RSC) معمولاً در آب‌هایی ایجاد می‌شود که دارای غلظت بالایی از بی کربنات باشند. تحت چنین شرایطی کلسیم و منیزیم موجود در آب ته نشین شده و بدین علت غلظت کربنات سدیم در آب بالا می‌رود (Srinivasamoorthy et al., 2013). RSC توسط فرمول زیر محاسبه می‌شود (Eaton, 1950):

$$RSC = HCO_3 - (Ca + Mg) \text{ (meq/L)} \quad (۳-۵)$$

طبق نظر ریچارد (Richards, 1954) آب‌های دارای $RSC > ۲/۵ \text{ meq/L}$ برای کشاورزی مناسب نیستند در حالی که آب‌های دارای $RSC = ۱/۲۵ - ۲/۵ \text{ meq/L}$ و $RSC < ۱/۲۵ \text{ meq/L}$ برای آبیاری مناسب می‌باشند (Shanmugam and Ambujam, 2012). با توجه به جدول (۷-۵) تمام نمونه‌های مورد مطالعه دارای $RSC < ۱/۲۵ \text{ meq/L}$ می‌باشند و برای استفاده در آبیاری مناسب هستند.



شکل (۵-۲۳): نمودار ویلکاکس و قرارگیری نمونه های آب مورد مطالعه بر روی آن

جدول (۵-۷): رده بندی کیفی نمونه های آب براساس کربنات سدیم باقی مانده (RSC)

درصد	نمونه های آب مورد مطالعه	کیفیت آب برای کشاورزی	RSC (meq/L)
۱۰۰	تمام نمونه ها	مناسب	< ۱/۲۵
۰	-	مشکوک	۱/۲۵ - ۲/۵
۰	-	نامناسب	> ۲/۵

۵-۸- تغییرات غلظت فلزات سنگین در نمونه های آب رودخانه کاکارضا

در این بخش به بررسی و ارزیابی غلظت و تغییرپذیری فلزات سنگین در نمونه های آب رودخانه کاکارضا

پرداخته می شود. غلظت فلزات سنگین اندازه گیری شده در این پژوهش (بر حسب $\mu\text{g/L}$) در جدول (۵-۸)

آورده شده است.

جدول (۵-۸): غلظت برخی فلزات سنگین در نمونه‌های آب رودخانه کاکارضا (مقادیر بر حسب $\mu\text{g/L}$)

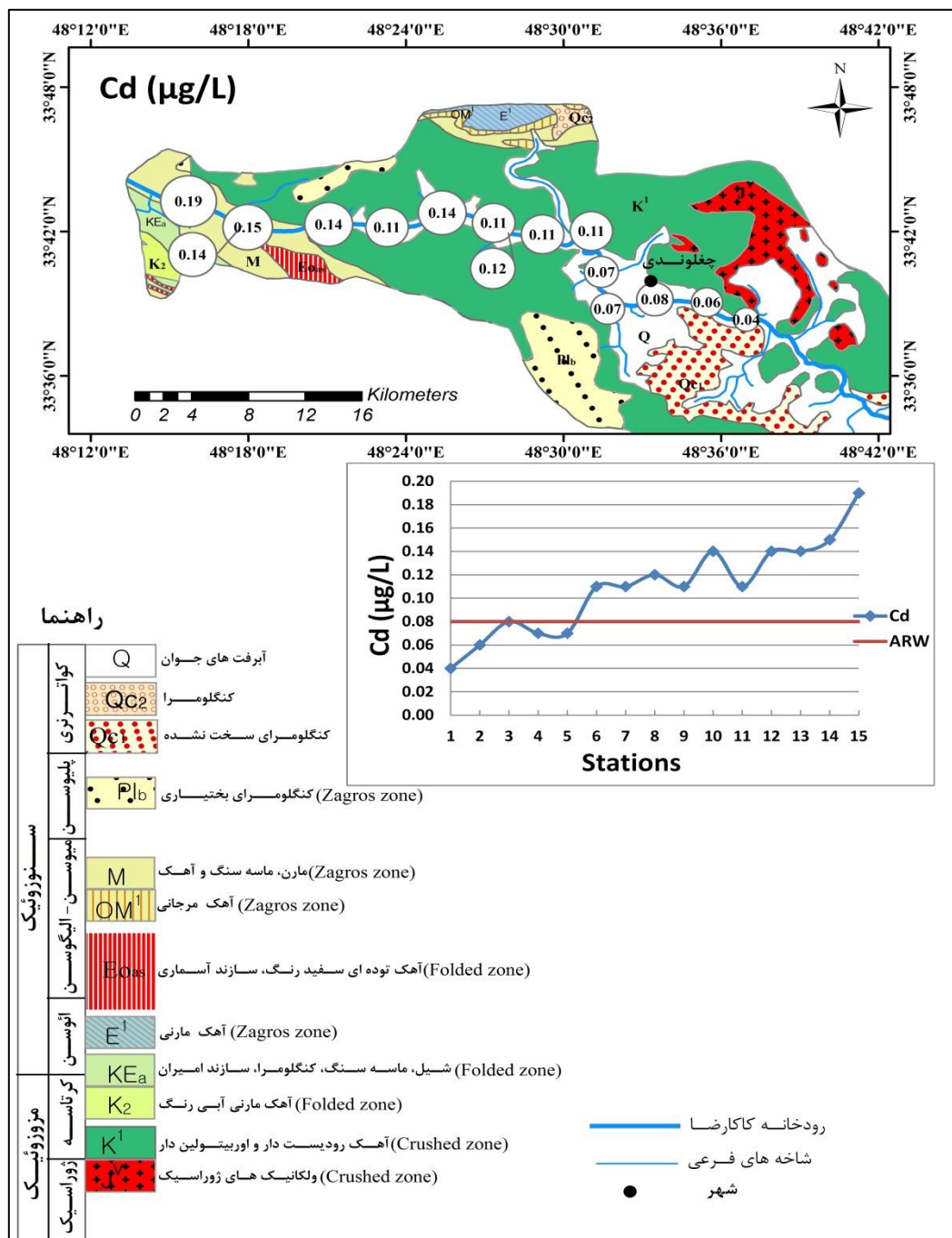
Stations	As	Zn	Ni	Pb	Cu	Cd	Cr
۱	۲/۶	۰/۱۶	۳/۴	۸/۶	۱/۱	۰/۰۴	۳/۸
۲	۲/۶	۰/۲۹	۲/۱	۶/۳	۲/۰	۰/۰۶	۲/۸
۳	۳/۶	۰/۲۳	۲/۷	۵/۳	۰/۵	۰/۰۸	۲/۳
۴	۲/۹	۰/۳۲	۶/۲	۵/۵	۰/۷	۰/۰۷	۱/۹
۵	۳/۵	۰/۸۷	۳/۰	۵/۲	۰/۴	۰/۰۷	۲/۱
۶	۴/۷	۱/۷	۲/۵	۵/۷	۱/۶	۰/۱۱	۲/۱
۷	۵/۱	۰/۵۷	۵/۱	۶/۸	۰/۸	۰/۱۱	۵/۱
۸	۴/۵	۱/۹۲	۰/۹	۶/۲	۲/۵	۰/۱۲	۱/۴
۹	۳/۸	۰/۲۹	۰/۹	۶/۴	۱/۳	۰/۱۱	۱/۲
۱۰	۵/۳	۰/۵۴	۱/۵	۶/۴	۱/۲	۰/۱۴	۱/۷
۱۱	۶/۷	۰/۲۴	۳/۱	۶/۰	۱/۱	۰/۱۱	۱/۹
۱۲	۶/۲	۰/۳۰	۱/۵	۶/۳	۱/۴	۰/۱۴	۱/۲
۱۳	۶	۰/۱۷	۱/۶	۶/۳	۱/۱	۰/۱۴	۱/۱
۱۴	۶/۲	۰/۴۱	۲/۱	۶/۸	۱/۵	۰/۱۵	۱/۱
۱۵	۵/۸	۰/۳۵	۲/۱	۷/۵	۱/۶	۰/۱۹	۱/۵
میانگین	۴/۶۳	۰/۵۶	۲/۵۸	۶/۳۵	۱/۲۵	۰/۱۱	۲/۰۸
WHO(2011)	۱۰	۳۰۰۰	۷۰	۱۰	۲۰۰۰	۳	۵۰
ARW*	۰/۶۲	۰/۶	۰/۸	۰/۰۸	۱/۴۸	۰/۰۸	۰/۷

*World Average River Water (Gaillardet et al., 2003)

۵-۸-۱- کادمیم

کادمیم از طریق فرسایش خاک و سنگ بستر آلوده، ریزش‌های جوی آلوده (ناشی از کارخانه‌های صنعتی) تخلیه فاضلاب و لجن و همچنین در اثر استفاده بی‌رویه از کودهای کشاورزی وارد اکوسیستم‌های آبی می‌شود. مهم‌ترین منشاء کادمیم در خاکها و در نتیجه در آب‌ها، کودهای فسفاته و لجن فاضلاب است (Kabata-Pendias, 2011). در نمونه‌های آب رودخانه کاکارضا غلظت کادمیم از ۰/۰۴ تا ۰/۱۹ میکروگرم بر لیتر تغییر می‌کند. سازمان بهداشت جهانی (WHO, 2011) حد مجاز کادمیم را برای آب‌های آشامیدنی حدود ۰/۰۰۳ میلی‌گرم بر لیتر ($3\mu\text{g/L}$) تعیین کرده است، که غلظت کادمیم اندازه‌گیری شده در تمام ایستگاه‌های نمونه‌برداری پایین‌تر از این مقدار می‌باشد. میانگین کادمیم در رودخانه‌های جهان ۰/۰۸ میکروگرم بر لیتر برآورد شده است که غلظت کادمیم در اکثر ایستگاه‌های نمونه‌برداری بالاتر از این

حد است (شکل ۵-۲۴). به طور کلی غلظت کادمیم از بالادست به سمت پایین دست رودخانه افزایش می‌یابد که دلیل آن می‌تواند به فعالیت‌های کشاورزی و استفاده از کودهای فسفاته در زمین‌های کشاورزی و باغات اطراف رودخانه به ویژه در ایستگاه‌های انتهایی رودخانه مربوط باشد.



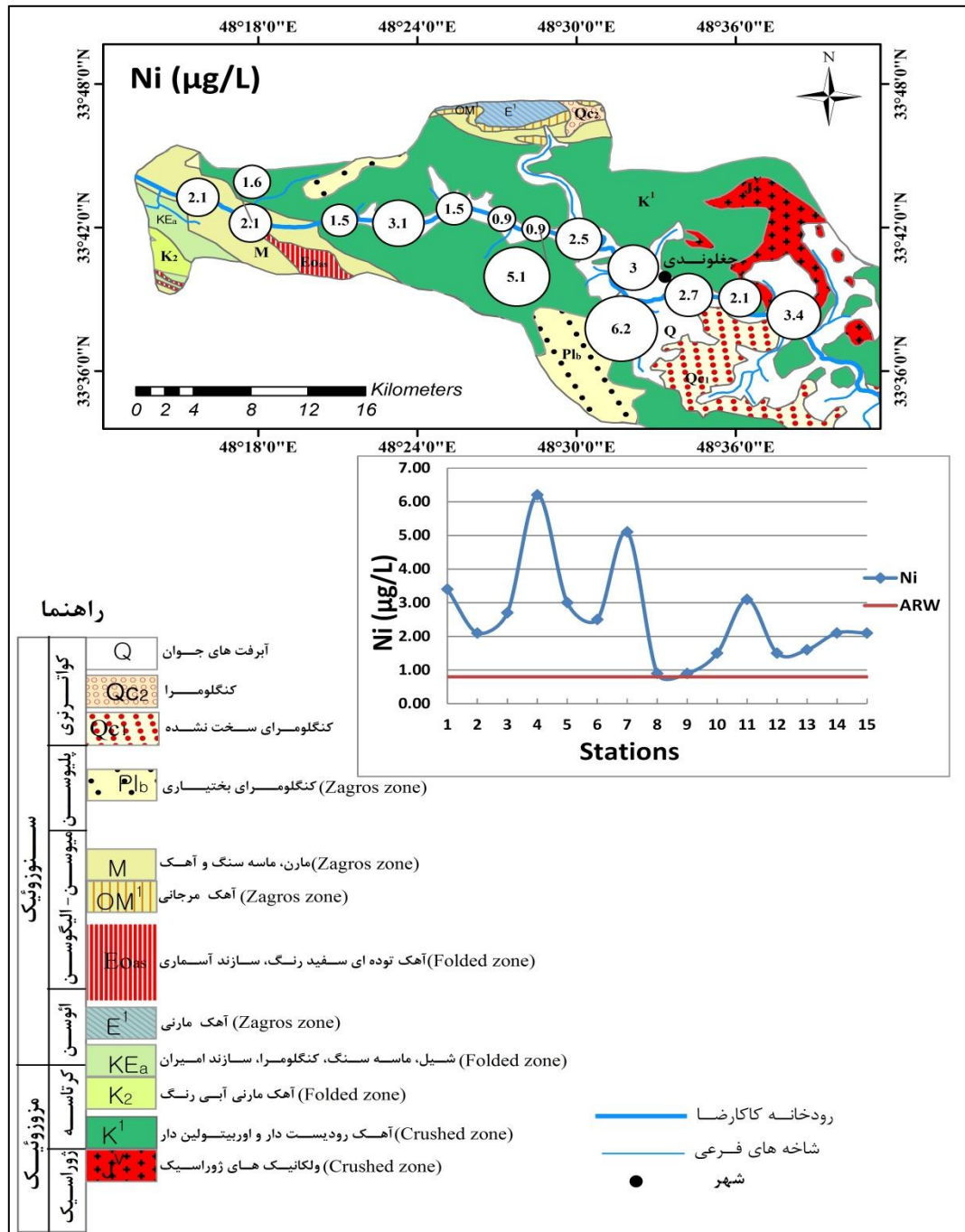
شکل (۵-۲۴): روند تغییرات غلظت کادمیم در نمونه‌های آب در طول رودخانه کاکارضا

۵-۸-۲- نیکل

مهم‌ترین منابع ورود نیکل به محیط‌های آبی شامل فرسایش مواد زغال‌دار، ورود مواد هیدروکربنی، فاضلاب‌های صنعتی و کودهای فسفاته است (Kabata-Pendias, 2011). بر اساس نتایج بدست آمده میانگین غلظت نیکل در نمونه‌های آب رودخانه کاکارضا حدود $2/58$ میکروگرم بر لیتر است نیکل در نمونه‌های آب و در طول رودخانه روند تقریباً یکنواخت را نشان می‌دهد. این روند تغییرات می‌تواند به حضور سنگهای آهکی در طول رودخانه مربوط باشد چرا که سنگهای آهکی می‌توانند دارای مقادیر متوسطی از نیکل ($92 - 18$ mg/kg) باشند (Kabata-Pendias, 2011). غلظت نیکل در ایستگاه شماره ۴ افزایش نسبی یافته است که علت آن احتمالاً ورود نیکل از سطح جاده‌ها است. سازمان بهداشت جهانی (WHO, 2011) حد مجاز نیکل در آب آشامیدنی را $0/07$ میلی‌گرم بر لیتر تعیین کرده است که نمونه‌های آب مورد مطالعه دارای غلظتی کمتر از این حد هستند. ضمناً غلظت این فلز در تمام نمونه‌ها بالاتر از میانگین غلظت آن در رودخانه‌های جهان است (شکل ۵-۲۵).

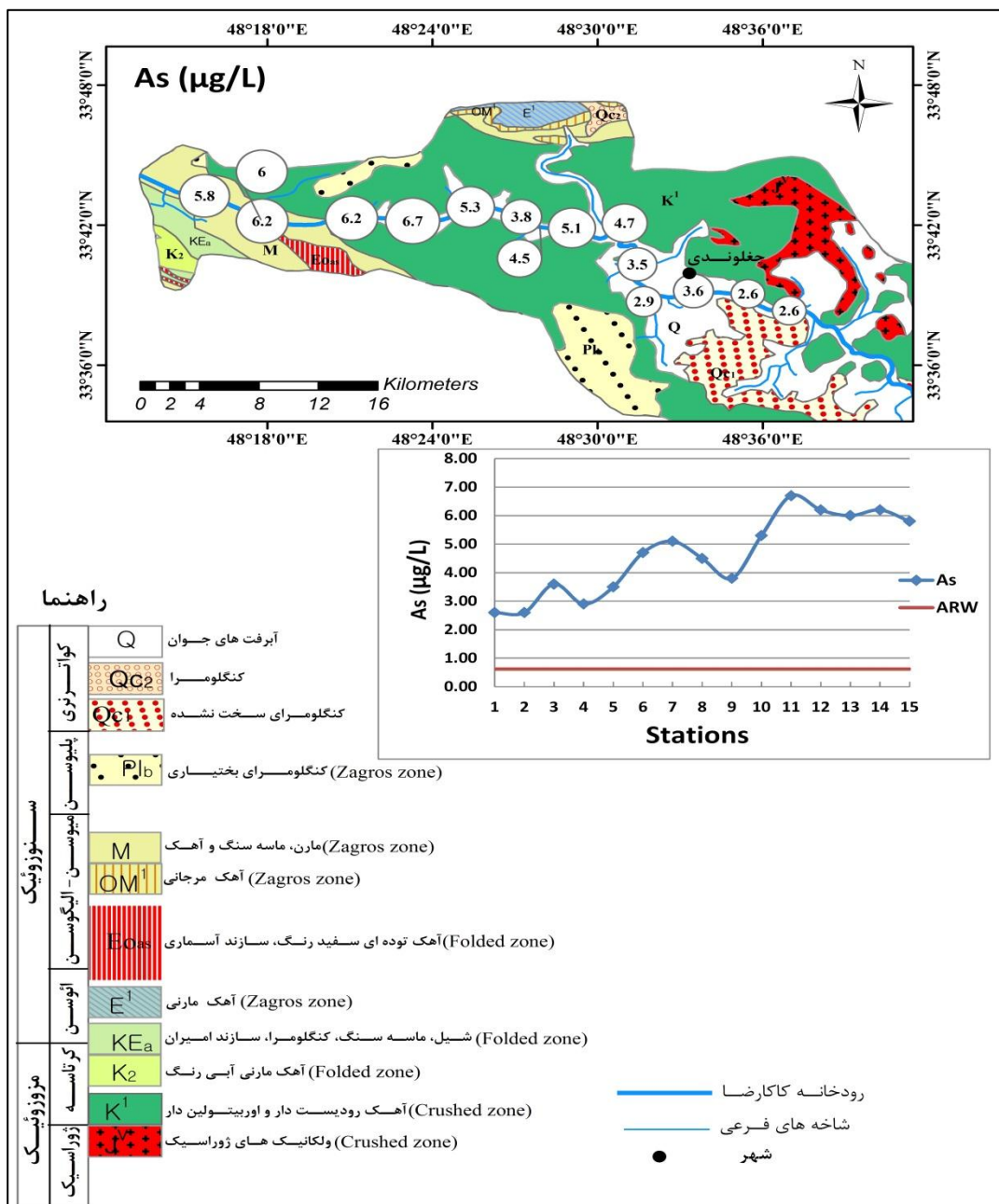
۵-۸-۳- آرسنیک

آرسنیک از طریق منابع طبیعی (مانند هوازدگی کانیهای چون رآلگار و اریمان) و منابع انسان‌زاد (مانند استفاده از آفت‌کش‌ها، حشره‌کش‌ها و کودهای فسفاته که در ساخت آنها آرسنیک استفاده می‌شود) می‌تواند وارد محیط‌های آبی شود (Lustig et al., 1998. Kabata-Pendias, 2011). غلظت آرسنیک در ایستگاه‌های نمونه‌برداری از $6/7$ تا $2/6$ میکروگرم بر لیتر متغیر است و روند افزایشی مشخصی در غلظت آن مشاهده می‌شود. علت این روند افزایشی، را می‌توان به استفاده از کودهای فسفاته و سموم دفع آفات در باغات و زمین‌های کشاورزی اطراف رودخانه نسبت داد. از آنجا که از بالادست نقاط رودخانه به سمت پایین دست آن مقدار pH نیز افزایش می‌یابد و با توجه به اینکه در محیط‌های قلیایی آرسنیک از سطح رسوبات جدا شده و می‌تواند مجدداً وارد ترکیب آب می‌شود، بنابراین احتمالاً یکی دیگر از دلایل افزایش



شکل (۵-۲۵): روند تغییرات غلظت نیکل در نمونه های آب در طول رودخانه کاکارضا

آرسنیک در نمونه های آب (از بالادست به سمت پایین دست) این فرآیند می باشد (Bradl, 2005). غلظت آرسنیک در تمام ایستگاه های نمونه برداری پایین تر از حد استاندارد سازمان بهداشت جهانی (WHO, 2011) بوده ولی بالاتر از میانگین جهانی آب رودخانه های جهان است (شکل ۵-۲۶).

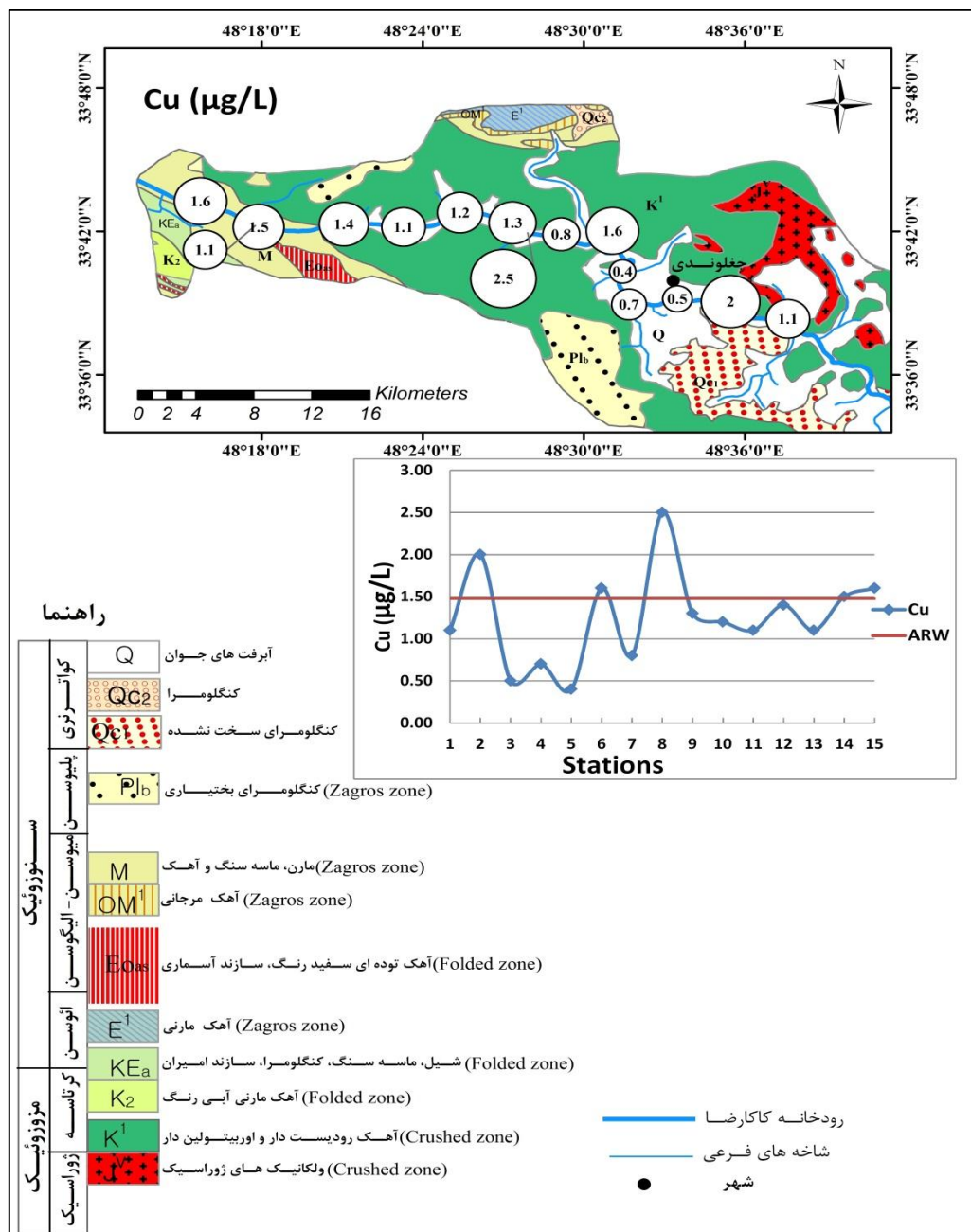


شکل (۵-۲۶): روند تغییرات غلظت آرسنیک در نمونه های آب در طول رودخانه کاکارضا

۵-۸-۴- مس

مس فلزی کالکوفیلی است که معمولاً به صورت Cu^{2+} , CuCO_3 , $\text{Cu}(\text{OH})^+$ و CuSO_4 در محیط های آبگین حضور دارد (Witczak and Adamczyk, 1995 cited in Kabata-Pendias, 2011). مهم ترین منابع ورود مس به محیط های آبی شامل کودهای شیمیایی فسفات مورد استفاده در کشاورزی، لجن

فاضلاب، زباله‌های صنعتی، فعالیت معدنکاری و کارخانه‌های ذوب مس و تخلیه فاضلاب‌های شهری است (Jarup and Akesson, 2009. Kabata-Pendias, 2011). غلظت مس در نمونه‌های مورد مطالعه از ۰/۴ تا ۲/۵ میکروگرم بر لیتر تغییر می‌کند، و روند تغییرات آن در طول رودخانه نسبتاً یکنواخت یا با نوسانات اندک است (شکل ۵-۲۷). سازمان بهداشت جهانی (WHO, 2011) حد مجاز مس در آب‌های آشامیدنی



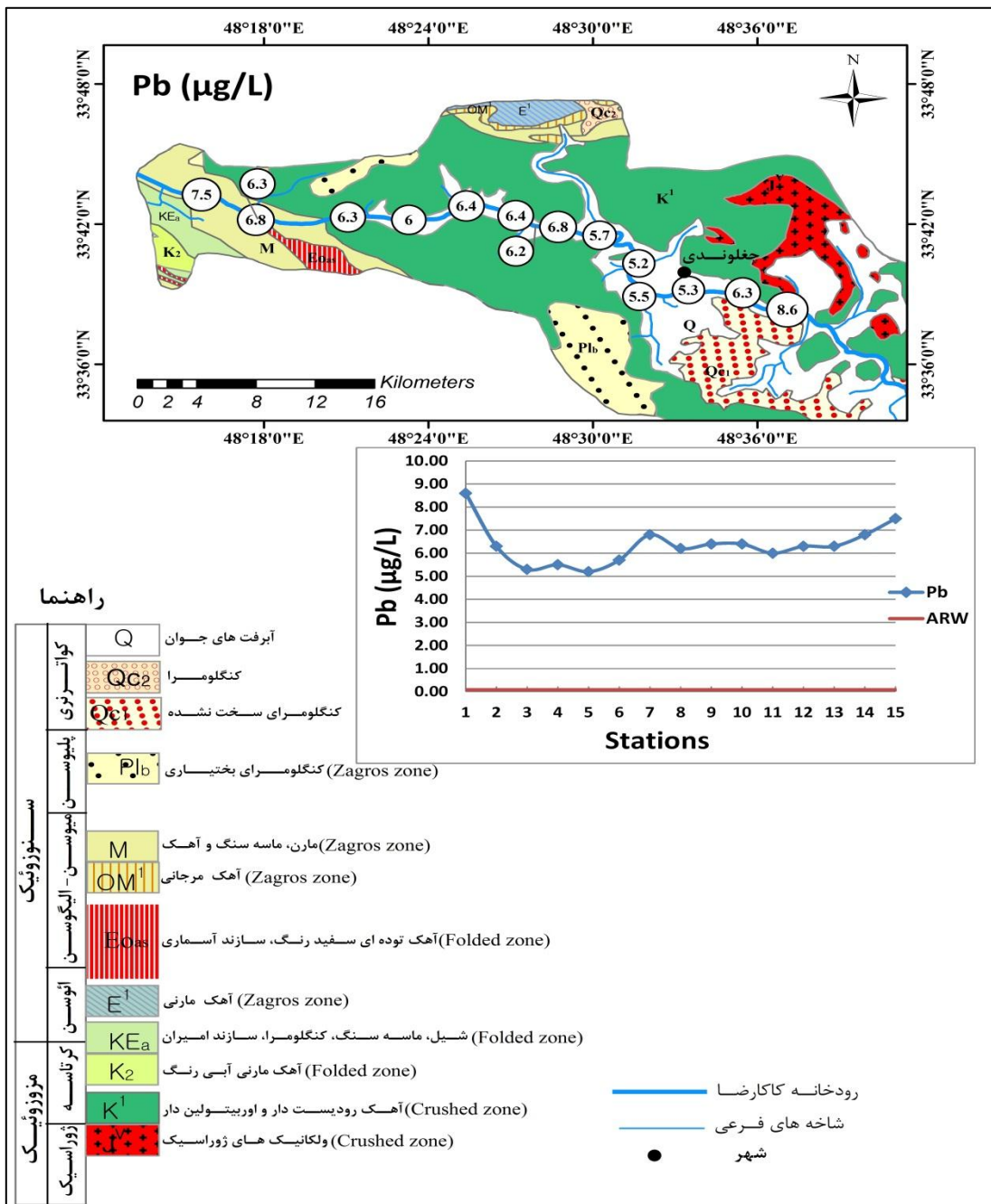
شکل (۵-۲۷): روند تغییرات غلظت مس در نمونه‌های آب در طول رودخانه کاکارضا

را ۲۰۰۰ میکروگرم بر لیتر تعیین کرده است که مقادیر مس در نقاط نمونه‌برداری پایین‌تر از این حد می‌باشد. در مقایسه با میانگین جهانی مس برای آب‌های سطحی که ۱/۴۸ میکروگرم بر لیتر است غلظت مس در ایستگاه‌های نمونه‌برداری شماره ۲، ۶، ۸، ۱۴ و ۱۵ بالاتر از این حد بوده که احتمالاً دلیل آن در نقاط ابتدای (ایستگاه‌های ۲) رخنمون سنگهای آذرین (آندزیت‌ها) و در سایر ایستگاه‌های نمونه‌برداری (به ویژه ایستگاه شماره ۸) می‌تواند به علت عوامل انسان‌زاد مانند استفاده از کودهای شیمیایی فسفات یا آفت‌کش‌ها در زمین‌های کشاورزی واقع در اطراف نقاط نمونه‌برداری باشد.

۵-۸-۵- سرب

سرب به طور طبیعی در محیط آب وجود دارد ولی در اکثر موارد حاصل فعالیت‌های انسان‌زاد مانند تخلیه فاضلاب‌های صنعتی تصفیه نشده و فاضلاب‌های شهری و کشاورزی به داخل آب‌ها است، از جمله منابع طبیعی سرب نیز می‌توان به هوازدگی سنگهای آذرین اسیدی، شیل‌ها و سنگهای کربناته اشاره نمود (Nriagu and Pacyna, 1988. Kabata-Pendias, 2011). جذب سرب توسط کانیهای رسی، اکسیدهای منگنز، آهن و آلومینیوم و مواد آلی باعث تجمع سرب در کربنات کلسیم و فسفات می‌شود، که این عمل نیز باعث کاهش سرب در آب و افزایش آن در رسوبات می‌شود (Wong and Li, 2004). حلالیت سرب در آب اساساً توسط $PbCO_3$ و pH کنترل می‌شود. آب‌های سطحی که دارای pH خنثی تا قلیایی هستند، به طور کلی دارای غلظت سرب پایینی هستند چرا که سرب در این شرایط تمایل به جذب بر روی کانیهای رسی یا دیگر مواد جذب‌کننده دارد (Gaillardet et al., 2003). با توجه به اینکه pH آب رودخانه کاکارضا در محدوده قلیایی می‌باشد غلظت سرب در آن پایین است ($5/2-5/6 \mu g/L$) (شکل ۵-۲۸). در مقایسه با حد استاندارد سازمان بهداشت جهانی (WHO, 2011) که مقدار مجاز سرب را در آب آشامیدنی حدود ۱۰ میکروگرم بر لیتر تعیین کرده است همگی نمونه‌ها دارای غلظتی پایین‌تر از این حد می‌باشند. با توجه به میانگین جهانی سرب برای آب رودخانه‌ها (که ۰/۰۸ میکروگرم بر لیتر

می‌باشد) غلظت سرب در تمام ایستگاه‌های نمونه‌برداری بالاتر از این حد می‌باشد که دلیل افزایش آن در ایستگاه‌های اولیه احتمالاً وجود سنگهای آذرین و روند کاهشی آن در ایستگاه‌های بعدی به علت وجود سازندهای آهکی و افزایش pH آب است.



شکل (۵-۲۸): روند تغییرات غلظت سرب در نمونه‌های آب در طول رودخانه کاکارضا

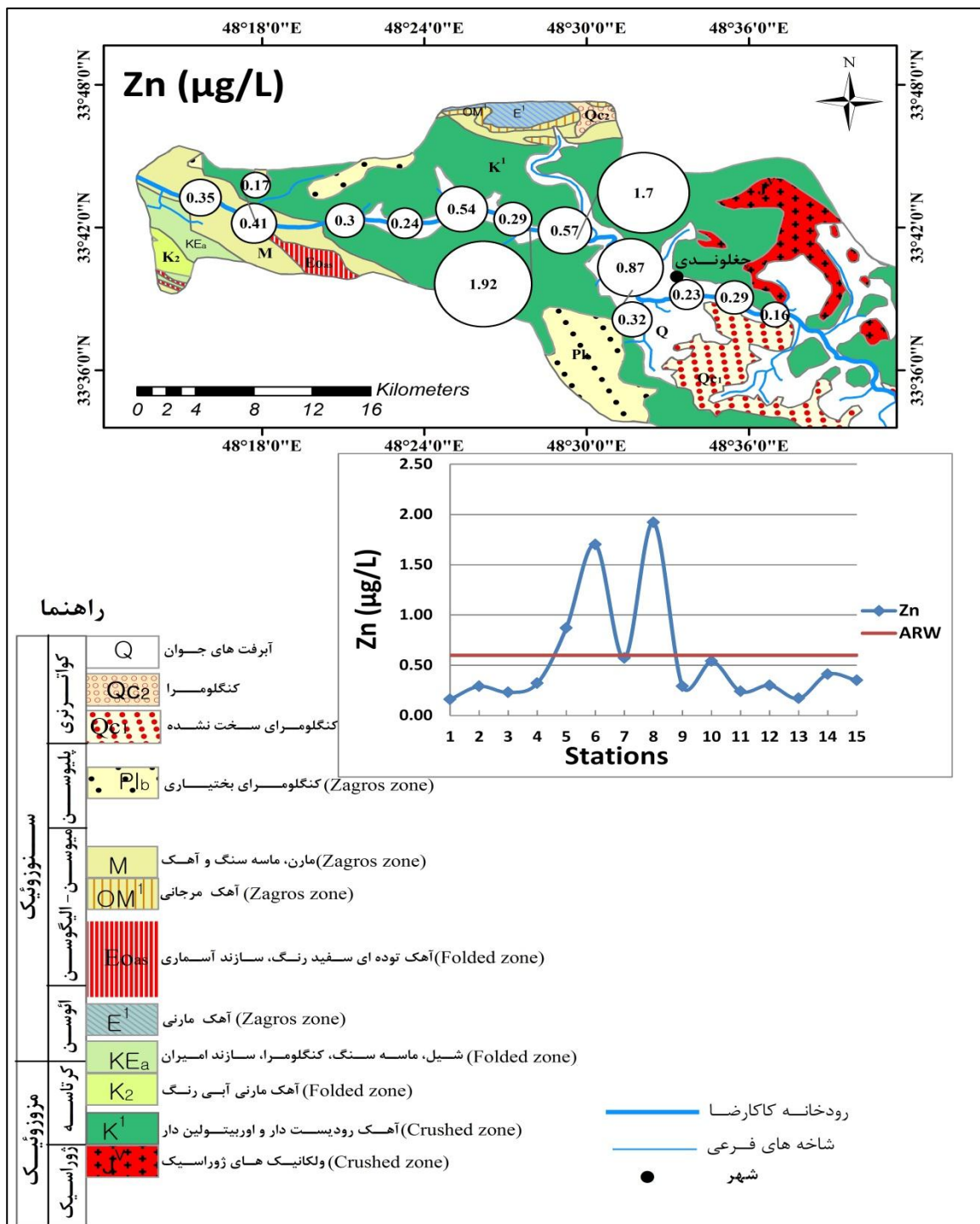
۵-۸-۶- روی

منابع اصلی آلودگی روی در آبها شامل زباله‌های شهری و صنعتی، کمپوست، مواد شیمیایی مورد استفاده در کشاورزی مانند کودها و آفت‌کش‌ها است (Romic and Romic, 2003). غلظت روی در سنگهای آرژیلیکی (شیل‌ها) و آهنی به دلیل وجود کانیه‌های رسی و مواد آلی بالا ولی در ماسه‌سنگها غلظت آن معمولاً پایین است (Kabata-Pendias, 2011). در آب‌های سطحی روی با هیدرواکسیدها، ذرات رس و دیگر رسوبات پیوند برقرار می‌کند و غلظت آن در آب کاهش می‌یابد (Miller, 2007). میزان روی در آب‌ها با کاهش pH و اسیدیته شدن محیط افزایش می‌یابد و در محیط‌های قلیایی غلظت آن به علت جذب در رسوبات، کاهش می‌یابد. در نمونه‌های مورد مطالعه میانگین غلظت روی حدود ۰/۵۶ میکروگرم بر لیتر است. با توجه به اینکه pH آب در نقاط نمونه‌برداری در محدوده قلیایی (۷/۵ - ۸/۷۶) قرار دارد بنابراین کم بودن غلظت روی در نقاط نمونه‌برداری قابل توجیه به نظر می‌رسد. با این حال افزایش غلظت روی در ایستگاه شماره ۸ احتمالاً به دلیل استفاده از کودها و آفت‌کش‌های حاوی روی در باغات اطراف این ایستگاه است. در مقایسه با مقدار مجاز سازمان بهداشت جهانی (WHO, 2011) که روی را در آب‌های آشامیدنی حدود ۳۰۰۰ میکروگرم بر لیتر تعیین کرده است، غلظت این فلز در تمام نمونه‌های مورد مطالعه پایین‌تر از این حد استاندارد می‌باشند. میانگین جهانی روی برای آب رودخانه‌ها ۰/۶ میکروگرم بر لیتر می‌باشد که از این نظر نیز اکثر نمونه‌های مورد مطالعه دارای غلظتی پایین‌تر از این حد می‌باشند (شکل ۵-۲۰).

۵-۸-۷- کروم

منابع اصلی انسان‌زاد کروم در آب‌های سطحی شامل کودهای فسفاته، لجن فاضلاب، ریزش‌های جوی و فاضلاب کارگاه‌های چرم دباغی است (Nicholson et al., 2003. Luo et al., 2009). کروم همچنین از طریق منابع طبیعی مانند هوازدگی سنگهای آذرین مافیک-اولترامافیک، شیل‌ها و کربنات‌ها نیز وارد

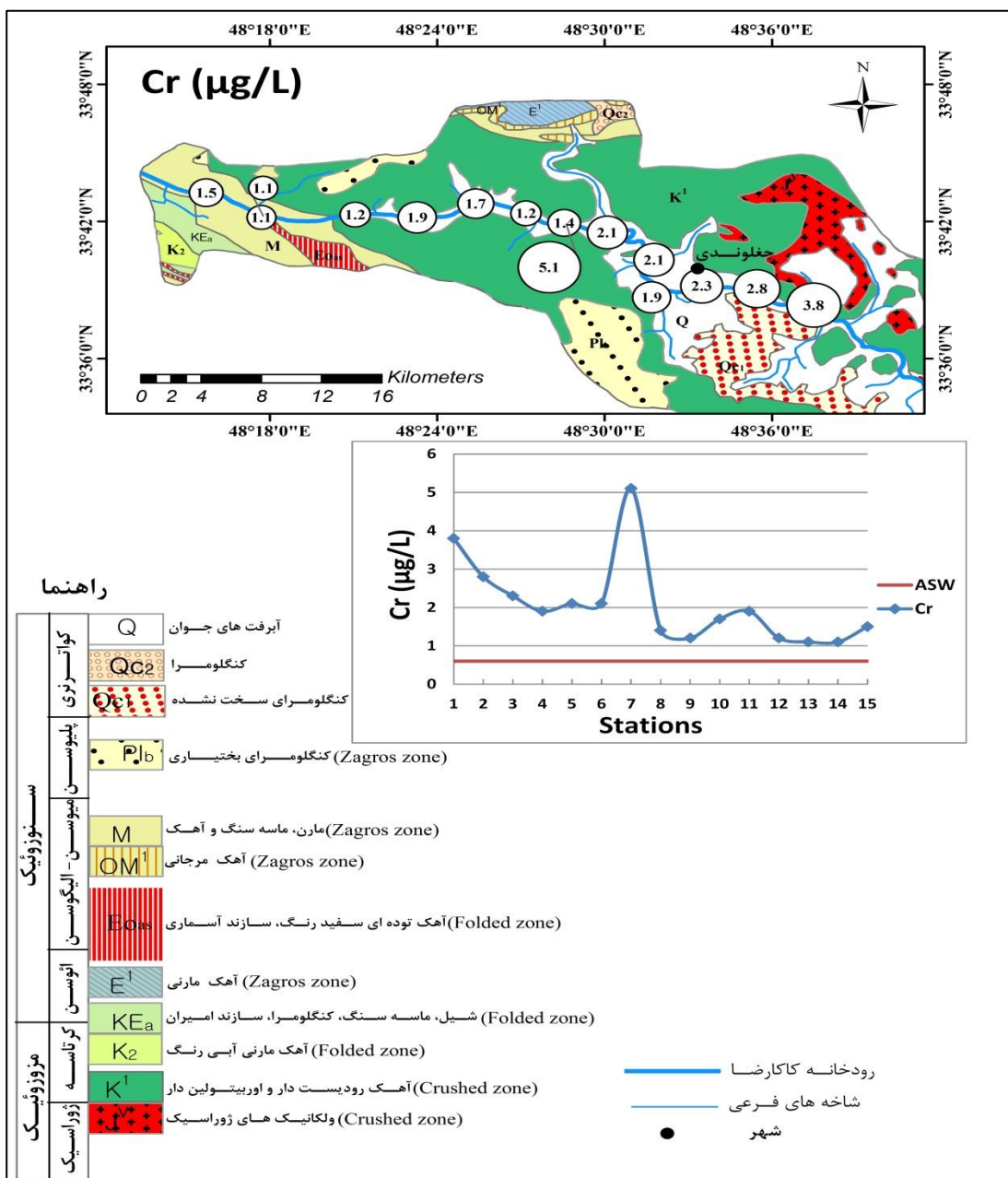
آب‌های سطحی می‌شود



شکل (۵-۲۹): روند تغییرات غلظت روی در نمونه‌های آب در طول رودخانه کاکارضا

به گونه‌ای که سنگهای رسی و آهکی دارای ۳۰ تا ۱۱۰۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم کروم می‌باشند

(Kabata-Pendias, 2011). در pH بین ۶ تا ۸ در آب‌ها، کروم با ظرفیت ۶ محلول است و به دلیل تمایل کمی که این فلز به انحلال در آب دارد غالباً با اکسیدهای آهن موجود در رسوبات پیوند برقرار کرده و نهایتاً جذب رسوبات می‌شود (Kabata-Pendias and Mukherjee, 2007). با توجه به شکل (۵-۳۰) غلظت کروم در نمونه‌های آب مورد مطالعه از ۱/۱ تا ۵/۱ میکروگرم بر لیتر تغییر کرده و میانگین آن حدود ۲/۰۸ میکروگرم بر لیتر می‌باشد. سازمان بهداشت جهانی (WHO, 2011) حد مجاز کروم را

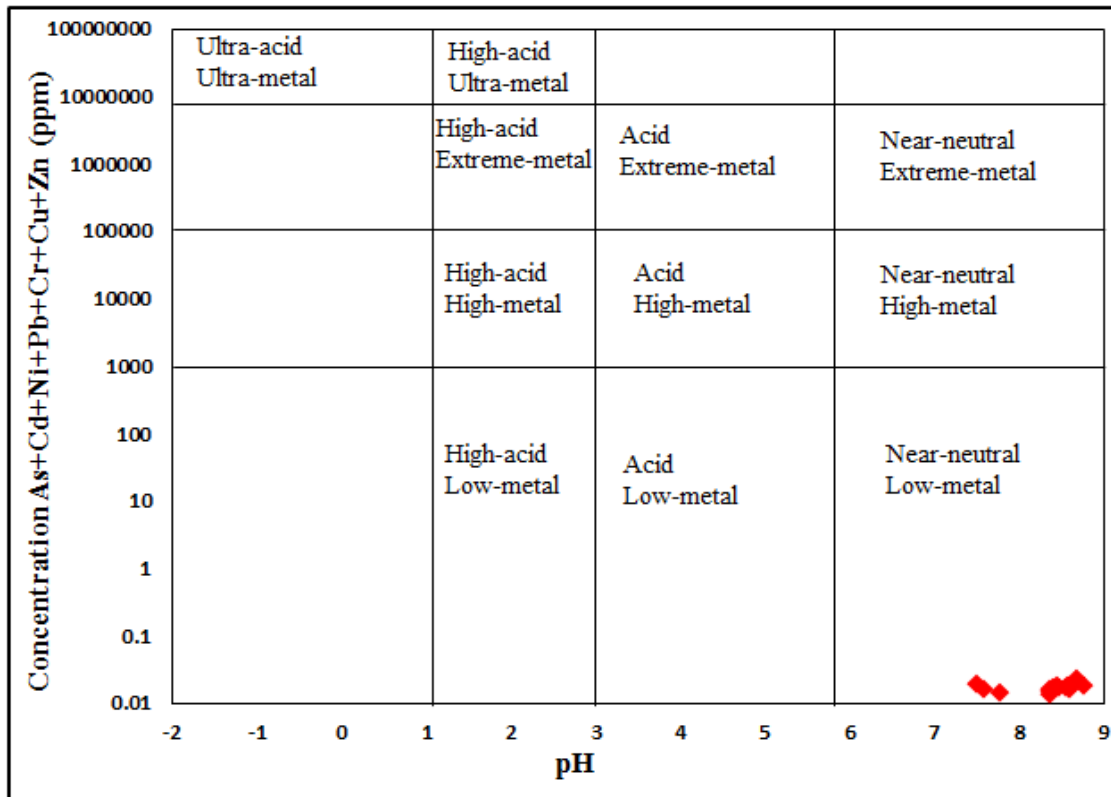


شکل (۵-۳۰): روند تغییرات غلظت کروم در نمونه‌های آب در طول رودخانه کاکارضا

برای آب‌های آشامیدنی ۵۰ میکروگرم بر لیتر تعیین کرده است که با توجه به این استاندارد غلظت کروم در نقاط نمونه‌برداری پایین است. در مقایسه با میانگین جهانی کروم در آب‌های سطحی نیز ($0.7 \mu\text{g/L}$) غلظت کروم در تمام ایستگاه‌های نمونه‌برداری بالاتر از این حد می‌باشد (شکل ۵-۳۰). از آنجا که تغییرات غلظت کروم در نمونه‌های آب به گونه‌ای است که نمی‌توان برای آن یک روند عمومی کاهشی یا افزایشی در نظر گرفت، بنابراین احتمالاً منشاء این فلز در نمونه‌های آب طبیعی (لیتوژنیک) است. غلظت کروم در ایستگاه‌های ابتدایی نمونه‌برداری بیشترین میزان خود را داشته است، که دلیل آن را می‌توان به حضور سنگ‌های آذرین نسبت داد.

۵-۹- تعیین بار فلزی آب رودخانه

به منظور ارزیابی بار فلزی آب رودخانه کاکارضا از نمودار فیکلین (Ficklin et al., 1992) استفاده گردید. در این نمودار مجموع غلظت‌های فلزات جزئی (فلزات سنگین) در مقابل pH قرار می‌گیرد که بر این اساس نمونه‌های آب بر مبنای بار فلزی و pH آنها به ۱۱ زون تقسیم می‌شوند. در شکل (۵-۳۱) موقعیت نمونه‌های آب مورد مطالعه بر روی نمودار مذکور آورده شده است. همانطور که مشاهده می‌شود تمام نمونه‌های آب در بخش نزدیک به خنثی با بار پایین فلزی قرار می‌گیرند که نشان‌دهنده این است که شدت آلودگی ناشی از فلزات سنگین در رودخانه کاکارضا پایین است و احتمالاً فرآیند خودپالایی باعث کاهش بار فلزی در آب رودخانه شده است.



شکل (۵-۳۱): نمودار فیکلین (Ficklin) و موقعیت نقاط نمونه برداری روی آن

فصل ششم

ارزیابی کیفیت و آلودگی رسوبات

بستر رودخانه کاکارضا

۶-۱- مقدمه

رسوبات به عنوان منبع و منشأ فلزات و همچنین به عنوان محیطی برای انباشت آلاینده‌های فلزی نقش مهمی در چرخه ژئوشیمیایی این عناصر به ویژه در محیط‌های آبگین ایفا می‌کنند (Wardas et al., 1996). در واقع رسوبات ظرفیت بالایی برای جذب فلزات از محیط آب دارند و بدین علت زمانی که غلظت فلزات در محیط آب کم است، غلظت آنها در محیط رسوب بالا می‌رود (Soares et al., 1999). بدین علت مطالعه ژئوشیمیایی رسوبات رودخانه‌ای در تعیین الگوی پراکنش عناصر و ارزیابی‌های زیست‌محیطی بسیار حائز اهمیت است (Shajan, 2001). در این فصل ابتدا به خواص فیزیکو-شیمیایی نمونه‌های رسوب رودخانه کاکارضا اشاره می‌شود و سپس به ارزیابی میزان آلودگی فلزی و منشأ احتمالی آنها با استفاده از شاخص‌های ژئوشیمیایی و تحلیل آماری داده‌ها پرداخته خواهد شد.

۶-۲- ویژگی‌های فیزیکوشیمیایی رسوبات بستر رودخانه کاکارضا

مهم‌ترین خصوصیات فیزیکوشیمیایی که در این مطالعه اندازه‌گیری شدند عبارتند از: بافت رسوبات، pH و میزان ماده آلی که در جدول (۶-۱) مقادیر آنها آورده شده است.

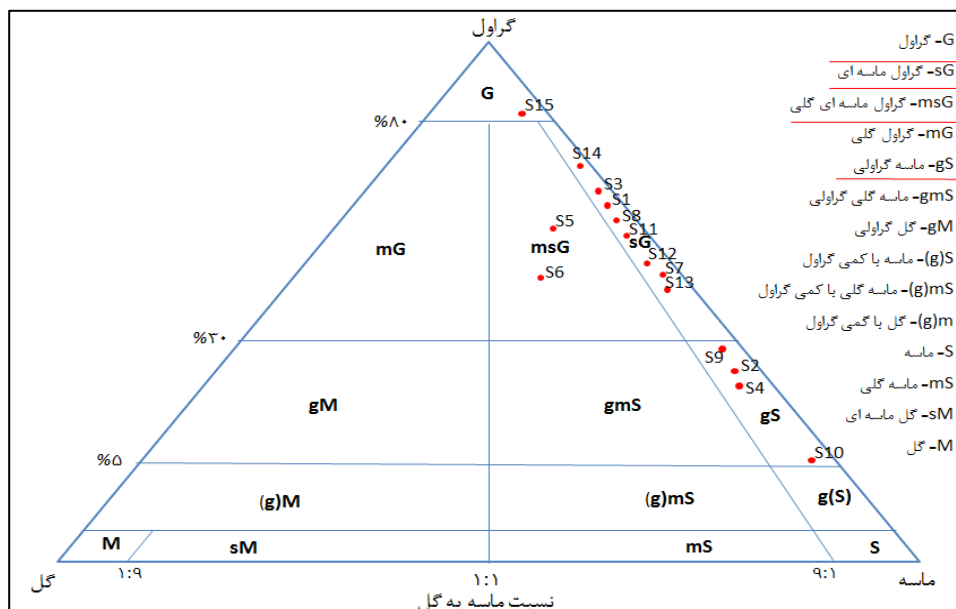
۶-۲-۱- بافت نمونه‌های رسوب

بافت رسوبات یکی از پارامترهای مهم در انباشت و تمرکز فلزات در رسوبات می‌باشد، در این میان به ویژه ذرات ریز سیلت و رس به علت داشتن بار سطحی منفی اهمیت زیادی در جذب فلزات دارند (Salomons and De Groot, 1978). در این مطالعه برای طبقه‌بندی رسوبات بر اساس میزان درصد گل، ماسه و گراول از مثلث فولک (۱۹۵۴) استفاده گردید (شکل ۶-۱). با توجه به این طبقه‌بندی رسوبات مورد مطالعه دارای چهار بافت گراول ماسه‌ای (SG)، ماسه گراولی (gS)، گراول ماسه‌ای گلی (msG) و گراولی (G) هستند. در ایستگاه‌های شماره ۲، ۴، ۹ و ۱۰ که شدت جریان کم و حالت باتلاقی وجود دارد، بافت رسوبات از نوع ماسه گراولی است و در ایستگاه‌های شماره ۵ و ۶ بافت از نوع گراول ماسه‌ای گلی است. در

ایستگاه‌های شماره ۱، ۳، ۴، ۷، ۸، ۹، ۱۱، ۱۲، ۱۳ و ۱۴ نیز که شدت جریان آب در آنها زیادتر است بافت رسوبات از نوع گراول ماسه‌ای است. در ایستگاه پایانی یعنی ایستگاه شماره ۱۵ به دلیل سرعت خیلی زیاد جریان آب و همچنین کم شدن پهنای رودخانه بافت رسوبات به گراولی تبدیل می‌شود.

جدول (۶-۱): پارامترهای فیزیکوشیمیایی و رسوب‌شناسی در نمونه‌های رسوب

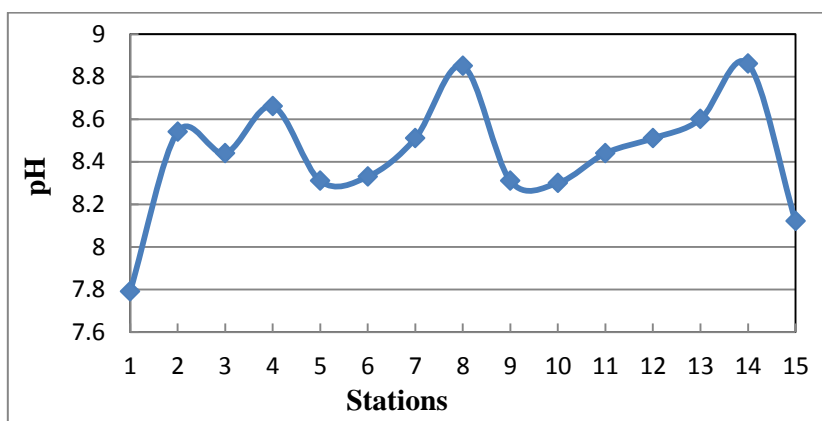
Stations	pH	OM (%)	Mud (%)	Sand (%)	Gravel (%)
۱	۷/۷۹	۰/۸۰	۰/۸۰	۴۱/۷۴	۵۷/۴۴
۲	۸/۵۴	۱/۰۲	۳/۴۳	۷۲/۴۹	۲۴/۰۶
۳	۸/۴۴	۰/۹۳	۰/۹۴	۳۹/۱۴	۵۹/۹۱
۴	۸/۶۶	۰/۶۰	۲/۱۴	۷۲/۴۲	۲۵/۴۲
۵	۸/۳۱	۰/۶۹	۵/۴۹	۳۸/۵۰	۵۶/۰۰
۶	۸/۳۳	۱/۱۲	۸/۹۳	۴۹/۸۴	۴۱/۳۱
۷	۸/۵۱	۰/۹۳	۴/۶۵	۴۸/۳۷	۴۷/۰۶
۸	۸/۸۵	۰/۷۵	۱/۰۸	۴۷/۵۰	۵۱/۴۱
۹	۸/۳۱	۱/۱۸	۳/۳۵	۶۹/۰۱	۲۷/۶۲
۱۰	۸/۳	۱/۰۹	۴/۲۸	۸۸/۹۹	۶/۷۲
۱۱	۸/۴۴	۰/۷۱	۰/۴۸	۴۵/۸۴	۵۳/۶۷
۱۲	۸/۵۱	۰/۴۲	۰/۴۶	۵۰/۱۳	۴۹/۴۰
۱۳	۸/۶	۰/۹۱	۲/۴۱	۴۱/۹۱	۵۵/۶۷
۱۴	۸/۸۶	۰/۸۱	۱/۱۸	۳۸/۵۹	۶۰/۳۲
۱۵	۸/۱۲	۱/۰۷	۰/۲۴	۱۲/۷۹	۸۶/۹۶



شکل (۶-۱): بافت نمونه‌های رسوب مورد مطالعه بر اساس طبقه‌بندی فولک (۱۹۵۴)

۶-۲-۲- pH نمونه‌های رسوب

بر اساس اندازه‌گیری‌های انجام شده pH تمام نمونه‌های رسوب در محدوده قلیایی (۷/۷۹ - ۸/۸۶) قرار می‌گیرد که دلیل آن گسترش سازندهای آهکی در منطقه است. همانطور که در شکل (۶-۲) مشاهده می‌شود به طور کلی pH رسوبات تقریباً در طول رودخانه دارای روند افزایشی است. کمترین میزان pH مربوط به ایستگاه شماره ۱ است که در نزدیکی آن رخنمونی از سنگهای آذرین (با ترکیب آندزیتی) وجود دارد. بیشترین مقدار pH نیز مربوط به ایستگاه شماره ۸ است که در نزدیکی آن سازندهای کربناته (واحدهای آهکی رودیست‌دار، سازند آسماری) رخنمون دارند. ایستگاه ۹ نسبت به ایستگاه ۸ دارای pH کمتری است که علت آن احتمالاً ورود فاضلاب‌های روستایی است. همچنین ایستگاه ۱۵ نسبت به ایستگاه ۱۴، pH کمتری نشان می‌دهد که علت آن را می‌توان به ورود احتمالی رواناب زمین‌های کشاورزی و باغات و همچنین کاهش رخنمون‌های آهکی موجود در اطراف این ایستگاه نسبت داد.

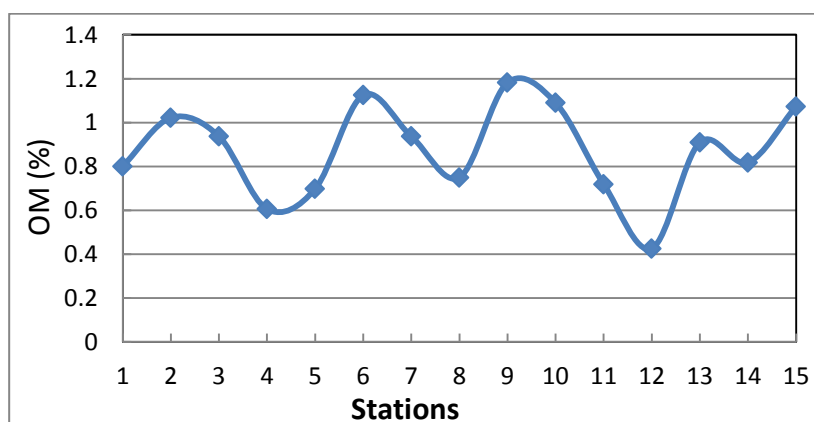


شکل (۶-۲): تغییرات pH نمونه‌های رسوب در طول رودخانه کاکارضا

۶-۲-۳- میزان ماده آلی (OM) نمونه‌های رسوب

درصد ماده آلی در رسوبات (یا خاکها) معیاری برای اندازه‌گیری میزان پوشش گیاهی و فعالیت‌های کشاورزی است (Six et al., 2002). در نمونه‌های مورد مطالعه درصد ماده آلی از ۰/۴۲ تا ۱/۱۸ درصد تغییر می‌کند و از بالادست نقاط نمونه‌برداری به سمت پایین‌دست میزان ماده آلی رسوبات تغییرات

چندانی را نشان نمی‌دهد (شکل ۶-۳). بالاترین میزان ماده آلی مربوط به ایستگاه شماره ۹ و ۱۰ می‌باشد که در این ایستگاه‌ها رسوبات دانه‌ریز بوده و آب حالت راکد دارد، چنین شرایطی مساعد برای تجمع ماده آلی است و همچنین در نزدیکی ایستگاه‌های یاد شده زمین‌های کشاورزی و باغات نسبتاً گسترده‌ای وجود دارد که این عوامل نیز می‌توانند باعث افزایش نسبی مقدار ماده آلی در رسوبات شوند. ایستگاه شماره ۱۲ کمترین مقدار ماده آلی در رسوبات را نشان می‌دهد که علت آن به احتمال زیاد کاهش تراکم پوشش گیاهی و فعالیت‌های کشاورزی و همچنین سرعت زیاد آب و بافت دانه درشت رسوبات است. از ایستگاه شماره ۱۲ به بعد با افزایش پوشش گیاهی در اطراف رودخانه، بر میزان ماده آلی رسوبات به تدریج افزوده می‌شود (Besnard et al., 1996).



شکل (۶-۳): تغییرات درصد مواد آلی در نمونه‌های رسوب رودخانه کاکارضا

۳-۶- غلظت فلزات سنگین و تغییرات تمرکز آنها در نمونه‌های رسوب

همانطور که قبلاً گفته شد، رسوبات بستر یک رودخانه بسته به شرایط محیطی می‌توانند نقش منبع (Source) یا فروچاله (Sink) فلزات را ایفا نمایند و از طرف دیگر به علت داشتن خواص جذبی بالا آلودگی‌های فلزی را بهتر از محیط آب نشان می‌دهند. در این پژوهش غلظت فلزاتی چون سرب، آرسنیک، کادمیم، مس، کروم، نیکل، آهن و روی در نمونه‌های رسوب با استفاده از روش‌های استاندارد اندازه‌گیری شد. که مقادیر آنها در جدول (۶-۲) آورده شده است. در زیر به تغییرات غلظت هر یک از این فلزات در

رسوبات مورد مطالعه پرداخته می‌شود.

جدول (۶-۲): غلظت برخی فلزات سنگین در نمونه‌های رسوب مورد مطالعه (مقادیر بر حسب mg/kg) و مقایسه آنها با

غلظت میانگین فلزات در رسوبات جهانی

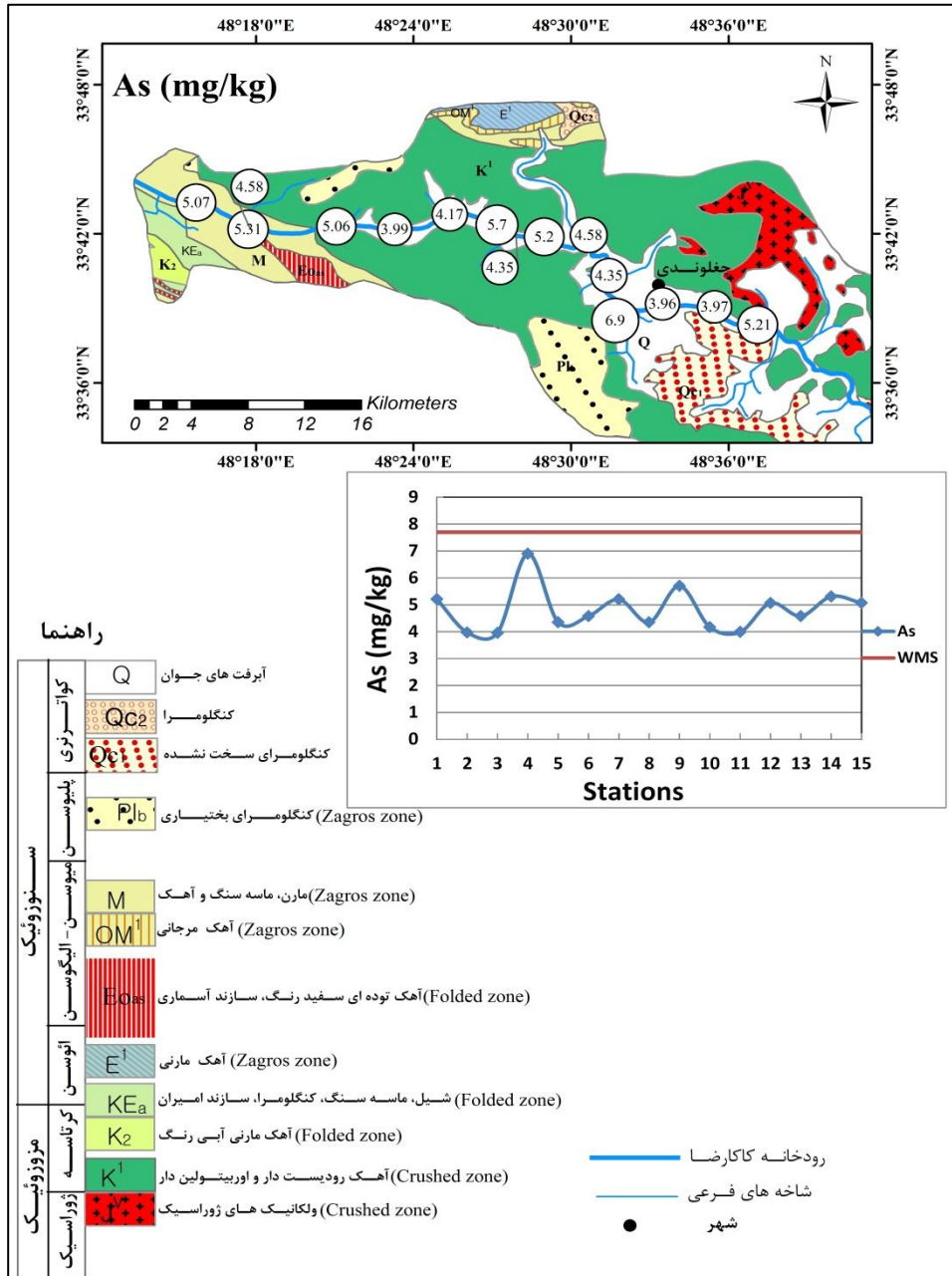
Stations	As	Zn	Ni	Pb	Cu	Fe	Cd	Cr
۱	۵/۲۱	۶۱/۴	۵۱/۳	۵/۰۵	۳۶/۷۶	۲۸۵۵۴	۰/۵۳	۳۵/۴
۲	۳/۹۷	۵۹/۲	۶۵/۵	۴/۹۹	۳۴/۲۰	۲۵۹۴۲/۲	۰/۳۰	۴۴/۸
۳	۳/۹۶	۴۸/۶	۶۰/۹	۴/۱۷	۲۷/۵۸	۲۱۱۳۴/۳	۰/۳۷	۳۶/۳
۴	۶/۹۰	۹۳/۸	۷۳/۰	۶/۸۸	۶۰/۹۹	۲۸۳۷۹/۰	۰/۷۱	۶۶/۰
۵	۴/۳۵	۷۰/۹	۶۶/۲	۵/۱۰	۳۱/۰۶	۲۴۴۳۳/۳	۰/۳۶	۴۶/۰
۶	۴/۵۸	۵۹/۳	۵۹/۲	۵/۰۹	۲۵/۵۹	۲۲۲۹۱/۸	۰/۴۴	۳۹/۵
۷	۵/۲۰	۶۹/۴	۶۷/۲	۵/۷۴	۳۶/۹۳	۲۴۳۸۷/۰	۰/۵۱	۴۵/۶
۸	۴/۳۵	۵۰/۴	۵۱/۸	۵/۰۹	۱۹/۰۹	۲۱۷۸۹/۲	۰/۳۹	۲۷/۹
۹	۵/۷	۶۷/۰	۷۳/۰	۱۶/۰۰	۳۲/۶۶	۲۶۸۲۱/۸	۰/۵۹	۶۰/۰
۱۰	۴/۱۷	۶۴/۸	۶۹/۴	۵/۱۱	۳۰/۷۲	۲۳۶۳۶/۲	۰/۴۵	۴۱/۵
۱۱	۳/۹۹	۵۰/۷	۴۹/۹	۴/۶۵	۲۰/۷۴	۲۱۰۲۸/۲	۰/۳۸	۲۷/۸
۱۲	۵/۰۶	۴۶/۷	۴۸/۵	۵/۱۱	۱۵/۸۴	۲۱۰۴۳/۵	۰/۴۰	۲۶/۵
۱۳	۴/۵۸	۵۴/۵	۵۱/۶	۵/۲۵	۲۸/۷۸	۲۳۰۲۴	۰/۴۷	۳۹/۷
۱۴	۵/۳۱	۳۷/۲	۴۷/۵	۴/۸۹	۱۸/۱۸	۱۷۸۵۹/۹	۰/۴۵	۳۴/۹
۱۵	۵/۰۷	۵۳/۰	۴۵/۵	۶/۷۲	۲۰/۸۶	۱۸۵۶۶/۴	۰/۴۸	۳۰/۵
میانگین	۴/۸۲	۵۹/۱۲	۵۸/۷	۵/۹۹	۲۹/۳۳	۲۳۲۵۹/۳۸	۰/۴۲	۴۰/۱۶
WMS*	۷/۷	۹۵	۵۲	۱۹	۳۳	۴۱۰۰۰	۰/۱۷	۷۲

WMS*: Bowen (1979)

۶-۳-۱- آرسنیک (As)

آرسنیک شبه‌فلزی است که عمدتاً از طریق فعالیت‌های انسانی مانند تخلیه‌ی فاضلاب‌های خانگی و صنعتی و رواناب کشاورزی وارد محیط‌های رسوبی و آبی می‌شود (Praveena, 2010). کانیهای رسی، مواد آلی و اکسیدهای آهن و منگنز، جاذب‌های خوبی برای آرسنیک به حساب می‌آیند (Bradl, 2005). غلظت آرسنیک در نمونه‌های رسوب مورد مطالعه از ۳/۹۶ تا ۶/۹۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم تغییر می‌کند (با میانگین ۴/۸۲ میلی‌گرم بر کیلوگرم)، که با توجه به غلظت میانگین جهانی رسوبات آن که حدود ۷/۷ میلی‌گرم بر کیلوگرم است (Bowen, 1979) غلظت آرسنیک در تمام نقاط نمونه‌برداری پایین‌تر از این حد می‌باشد (شکل ۶-۵). غلظت این عنصر در ایستگاه شماره ۴ که ایستگاه بعد از شهر چغلودی است

افزایش نسبی یافته است (6/90 mg/kg) که علت آن احتمالاً ورود فاضلاب‌های شهری به داخل رودخانه و همچنین ناهمگنی رسوبات است. در ایستگاه‌های بعدی (شماره ۵ تا ۱۱) غلظت این عنصر در نمونه‌های رسوب روند یکنواختی را نشان می‌دهد. عدم تغییر شرایط محیطی (به ویژه pH-Eh) و یکسان بودن شرایط زمین‌شناسی محلی می‌تواند دلیل این روند یکسان تغییرات باشد. از ایستگاه شماره ۱۱ به بعد



شکل (۵-۶): روند تغییرات غلظت آرسنیک در رسوبات بستر رودخانه کاکارضا

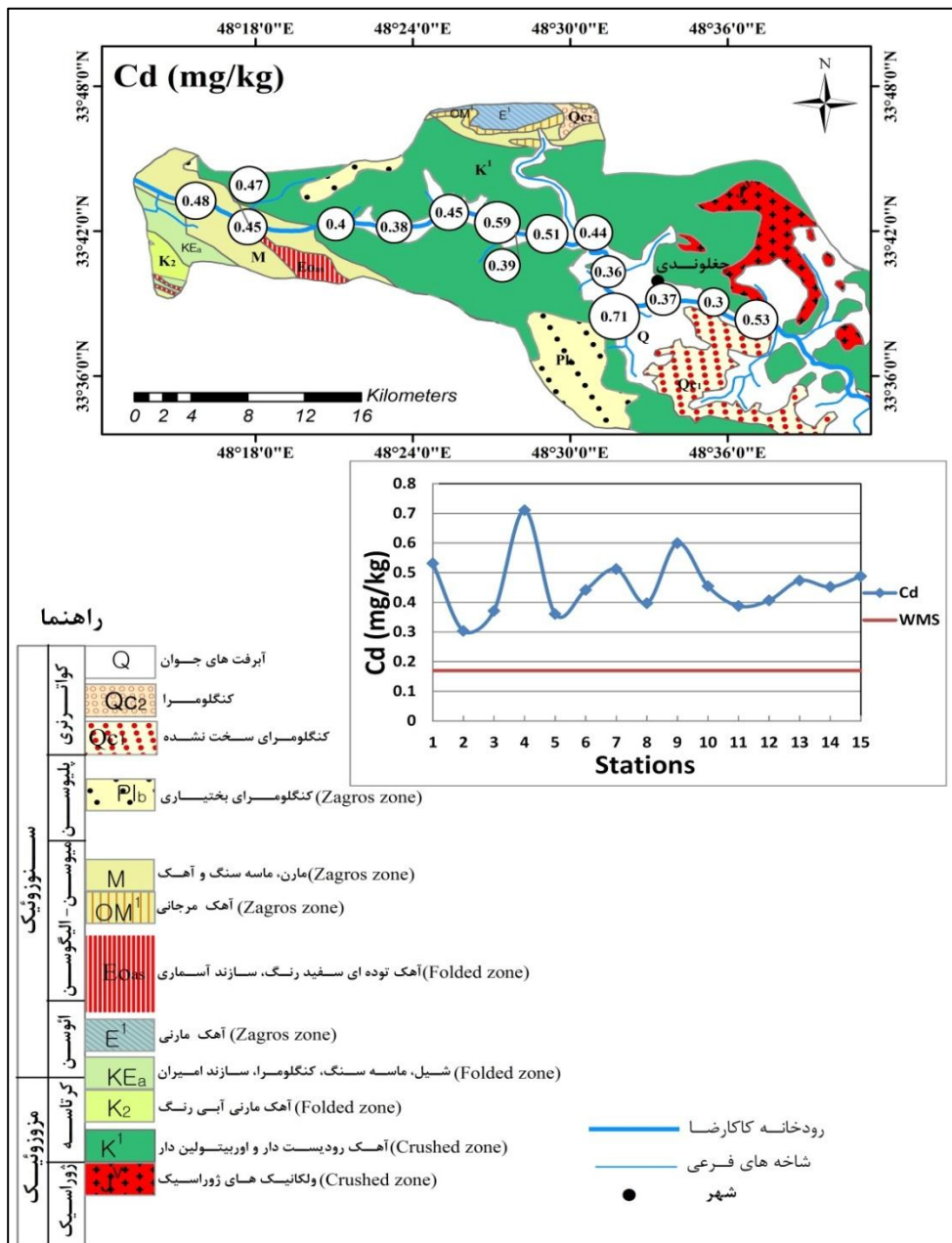
غلظت آرسنیک رو به افزایش می‌گذارد که علت آن می‌تواند به ورود رواناب‌های کشاورزی و وجود سنگ‌های مارنی مربوط باشد چرا که سازندهای مارنی حاوی رس بالایی بوده و می‌توانند آرسنیک را در خود جذب نمایند (Bhattacharya et al., 2002). بنابراین عوامل اصلی کنترل‌کننده غلظت آرسنیک در وهله اول سازندهای زمین‌شناختی (منابع طبیعی) است و در وهله دوم منابع انسان‌زاد (به ویژه رواناب‌های کشاورزی) است که با باعث افزایش نسبی غلظت اولیه این عنصر در نمونه‌های رسوب شده‌اند.

۶-۳-۲- کادمیم (Cd)

منابع اصلی کادمیم در خاکها و رسوبات، کودهای فسفاته، حشره‌کش‌ها و همچنین ورود فاضلاب‌های شهری و روستایی است (Kabata-Pendias, 2011). کودهای فسفاته مانند سوپرفسفات و فسفات کلسیم و منیزیم بسته به منبع سنگ فسفات حاوی غلظت‌های متفاوتی از کادمیم (به طور متوسط ۱۱ میلی‌گرم بر کیلوگرم) هستند (Mortvedt and Beaton, 1995 cited in Keskin 2010. He et al., 2005). از طرفی رسوبات آهکی حاوی مقدار بالایی کادمیم به شکل کمپلکس کربنات می‌باشند (Adriano, 2001). با توجه به شکل (۶-۶)، غلظت کادمیم در نمونه‌های رسوب مورد مطالعه از ۰/۳۰ تا ۰/۷۱ میلی‌گرم بر کیلوگرم (میانگین ۰/۴۲ میلی‌گرم بر کیلوگرم) تغییر می‌کند. مقایسه غلظت این فلز در رسوبات مورد مطالعه با غلظت میانگین جهانی رسوبات (Bowen, 1979) نشان می‌دهد که غلظت کادمیم در تمام ایستگاه‌های نمونه‌برداری بالاتر از این میانگین (۰/۱۷ mg/kg) است. این مسئله می‌تواند به وجود سنگ‌های آهکی در منطقه و قلیایی بودن نمونه آب مربوط باشد، چرا که کادمیم در این شرایط با کربنات‌ها تشکیل کمپلکس داده و از ترکیب آب حذف می‌شود. مقایسه غلظت کادمیم با نمونه‌های آب نیز این موضوع را تأیید می‌کند.

کادمیم در ایستگاه‌های نمونه‌برداری روند تغییرات نوسانی و مشابهی را نشان می‌دهد، به جز در ایستگاه شماره ۴ که ایستگاه بعد از شهر چغلوندی است. در این ایستگاه میزان کادمیم کمی افزایش نشان

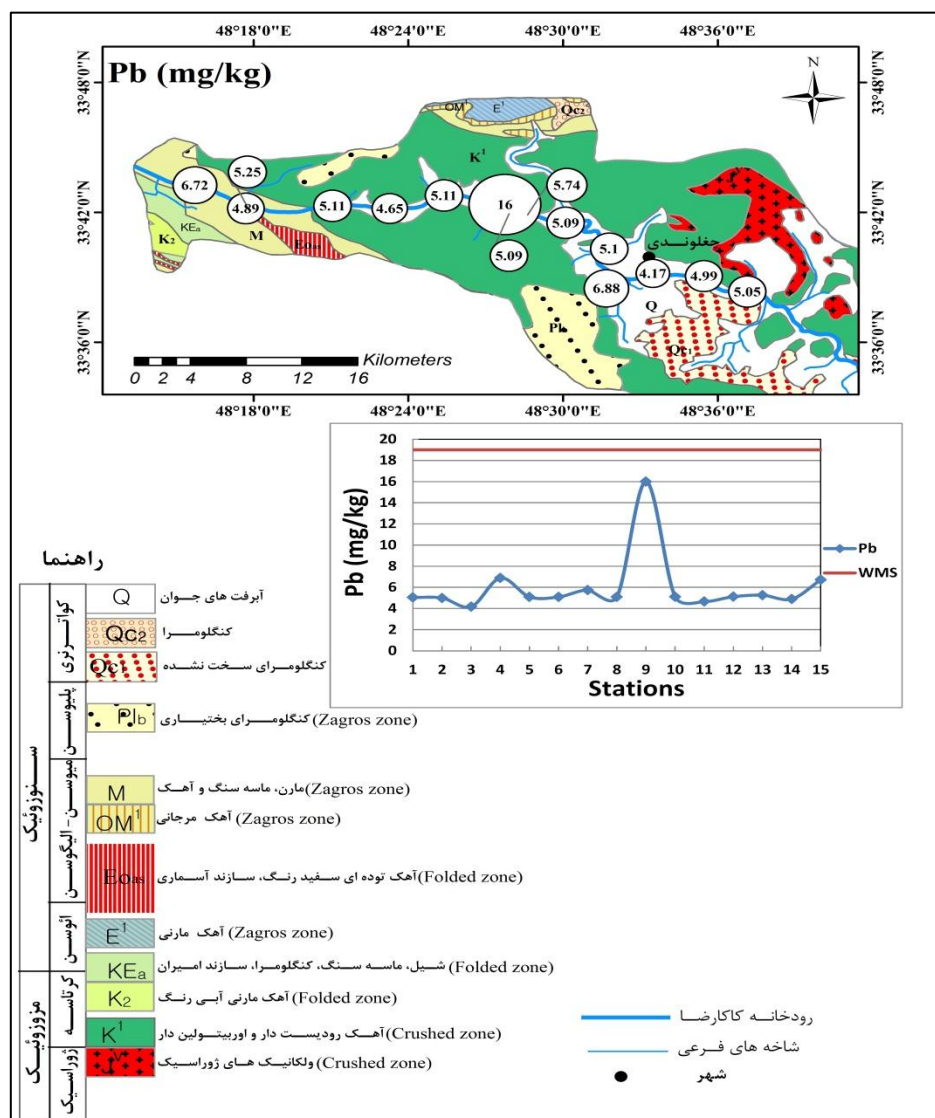
می‌دهد، که علت آن ورود فاضلاب شهر چغلوندی و رواناب زمین‌های کشاورزی اطراف آن و همچنین ناهمگنی رسوبات است. در ایستگاه‌های پایانی (۱۱ تا ۱۵) غلظت کادمیم مانند آرسنیک روند افزایشی نشان می‌دهد که دلیل آن می‌تواند به ورود رواناب‌های کشاورزی و تأثیر سازندهای زمین‌شناسی منطقه (واحدهای مارنی- ماسه‌سنگی) مربوط باشد. در سایر ایستگاه‌ها غلظت کادمیم تقریباً مشابه است.



شکل (۶-۶): روند تغییرات غلظت کادمیم در رسوبات بستر رودخانه کاکارضا

۶-۳-۳- سرب (Pb)

سرب در محیط‌های آبگین و در pHهای قلیایی تمایل زیادی به جذب به وسیله رس‌ها، اکسیدهای Mn-Fe، مواد آلی و کربنات‌ها دارد، و به این دلیل معمولاً در فاز جامد (رسوب) ته‌نشین می‌شود (Karickhoff, 1981. Bradl, 2005) با توجه به حضور کانیهای کربناتی و pH بالایی نمونه‌های آب در منطقه جذب این فلز در رسوبات افزایش می‌یابد. با توجه به شکل (۶-۷)، غلظت سرب در رسوبات رودخانه کاکارضا از ۴/۱۷ تا ۱۶ میلی‌گرم بر کیلوگرم تغییر می‌کند. میانگین مقدار سرب در نمونه‌های



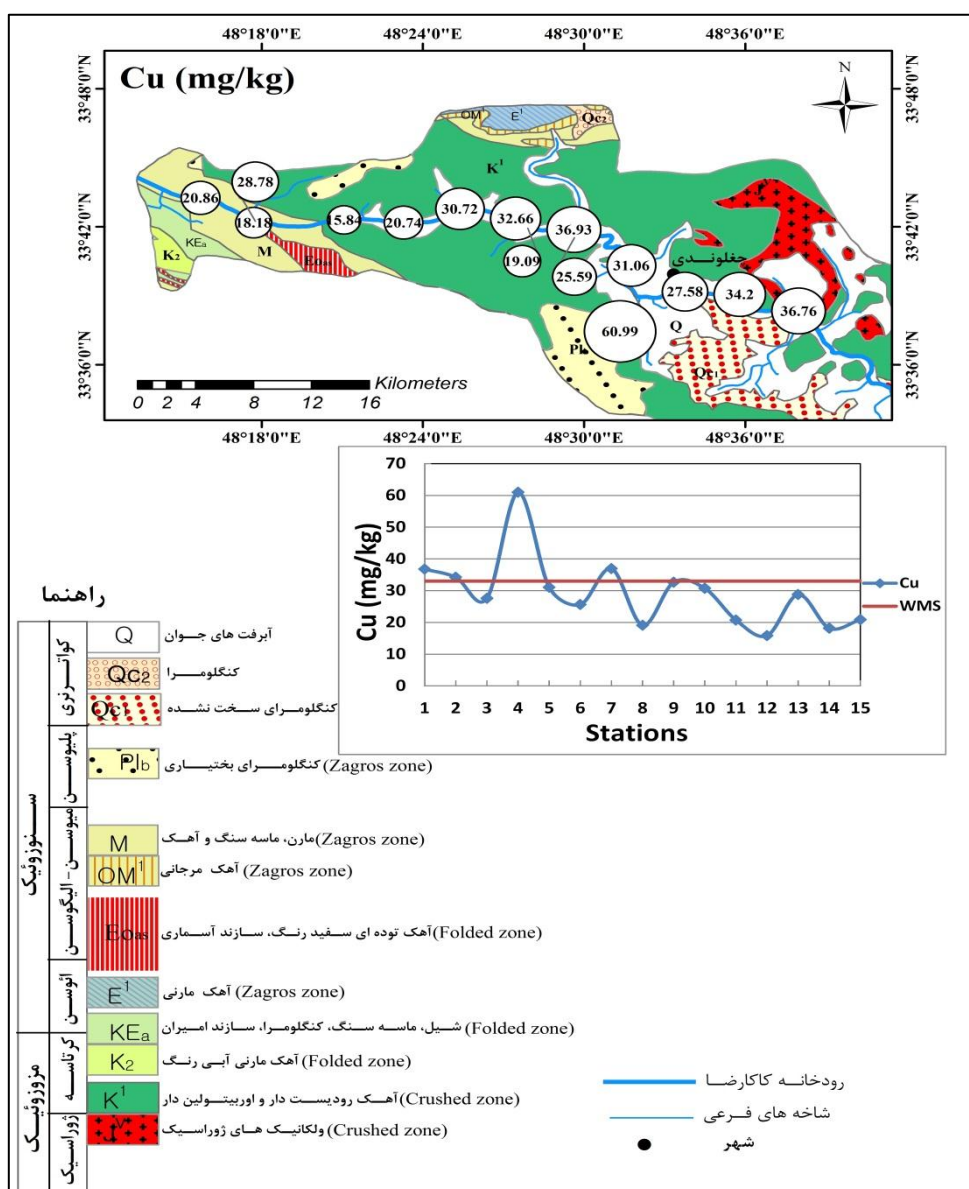
شکل (۶-۷): روند تغییرات غلظت سرب در رسوبات بستر رودخانه کاکارضا

اندازه‌گیری شده ۵/۹۹ میلی‌گرم بر کیلوگرم است که این غلظت نسبت به میانگین جهانی رسوبات (۱۹ mg/kg) کمتر است. در ایستگاه شماره ۹ افزایش چشم‌گیری در غلظت سرب مشاهده می‌شود. با توجه به اینکه این نمونه از رسوب در قسمتی از رودخانه که حالت باتلاقی دارد برداشت شده است، بنابراین این احتمال وجود دارد که منبع آلودگی محلی باعث افزایش غلظت سرب در این ایستگاه شده باشد. از طرفی با توجه به اینکه این ایستگاه دارای بیشترین ماده آلی در میان سایر ایستگاه‌ها است (جدول ۶-۱) می‌توان چنین استنباط کرد که سرب در این ایستگاه جذب ماده آلی موجود در رسوب شده است. با این حال این افزایش را در نمونه آب مشاهده نمی‌کنیم که دلیل آن جذب سرب از آب به وسیله رسوبات می‌باشد. به طور کلی روند تغییرات غلظت سرب تقریباً در بیشتر ایستگاه‌ها مشابه تغییرات غلظت کادمیم و آرسنیک است، که این امر نشان‌دهنده یکسان بودن منشاء این فلزات (رواناب زمین‌های کشاورزی، و فاضلاب‌های شهری و روستایی) و زمین‌زاد (واحد‌های آذرین و مارنی- ماسه‌سنگی) در رسوبات است.

۶-۳-۴- مس (Cu)

فلز مس به دلیل تشابه شعاع و بار یونی با عنصر کلسیم، آهن و منگنز در ترکیبات آهنی و اکسیدهای آهن و منگنز جایگزین این عناصر شده و غلظت آن در رسوبات افزایش می‌یابد (Bradl, 2005). منشاء آلودگی مس در محیط‌های رودخانه‌ی فاضلاب‌های شهری و خانگی است (Kabata- Pendias and Mukherjee, 2007). غلظت این فلز در رسوبات همچنین توسط بافت و میزان pH رسوبات کنترل می‌شود، به این ترتیب که در رسوبات آهنی، ریزدانه و با pH پایین غلظت آن بالا است (Kabata- Pendias and Pendias, 2001). با توجه به شکل (۶-۸) غلظت مس در رسوبات رودخانه کاکارضا از ۱۵/۸۴ تا ۶۰/۹۹ میلی‌گرم بر کیلوگرم (میانگین ۲۹/۳۳ میلی‌گرم بر کیلوگرم) تغییر می‌کند. غلظت مس در ایستگاه‌های شماره ۱، ۲، ۴ و ۷ بیشتر از غلظت میانگین جهانی رسوبات (۳۳ mg/kg)

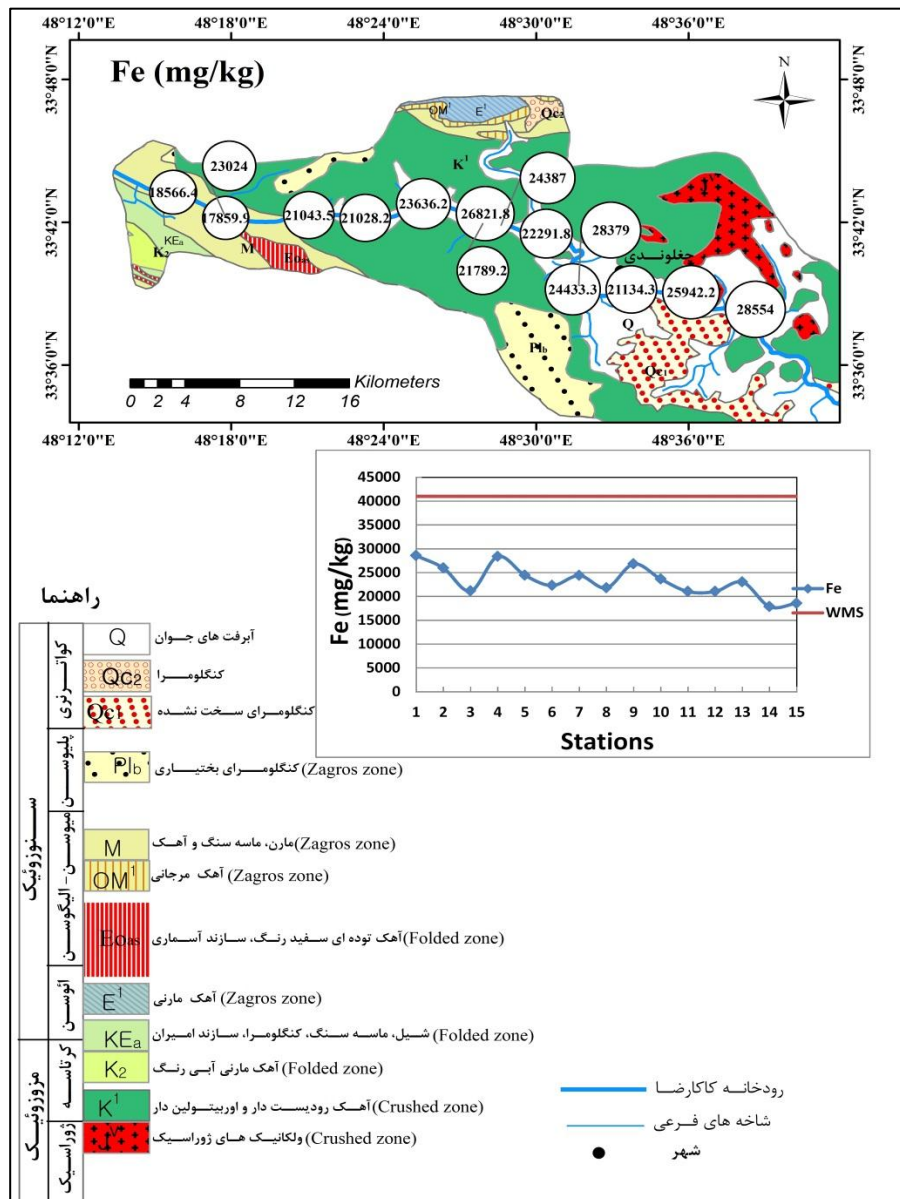
است. در ایستگاه‌های ابتدایی (ایستگاه شماره ۱ و ۲) علت این افزایش غلظت را می‌توان به وجود رخنمون‌هایی از سنگهای آذرین در مجاور این ایستگاه‌ها نسبت داد. در ایستگاه شماره ۴ افزایشی در میزان مس در اثر فعالیت‌های شهری مشاهده می‌شود که این روند در مورد فلزاتی مانند نیکل، آرسنیک، کادمیم، کروم و آهن نیز صادق است. این بدین معناست که فعالیت‌های انسان‌زاد و همچنین ناهمگنی رسوبات توانسته تا حدی بر غلظت فلزات سنگین در رسوبات این ایستگاه تأثیرگذار باشد.



شکل (۶-۸): روند تغییرات غلظت مس در رسوبات بستر رودخانه کاکارضا

۶-۳-۶- آهن (Fe)

فلز آهن به طور فراوان در رسوبات وجود دارد چرا که حاصل هوازدگی سنگها است. این فلز توسط مواد آلی، رسها و کربناتها از آب حذف و در رسوبات تجمع می‌یابد (Asaolu, 1998 cited in Issa et al., 2005). برادلی (Bradli, 2005). با توجه به شکل (۶-۹)، غلظت آهن در رسوبات رودخانه کاکارضا از ۱۷۸۵۹/۹ تا ۲۸۵۵۴ میلی‌گرم بر کیلوگرم (میانگین ۲۳۲۵۹/۳۸ میلی‌گرم بر کیلوگرم) تغییر می‌کند.

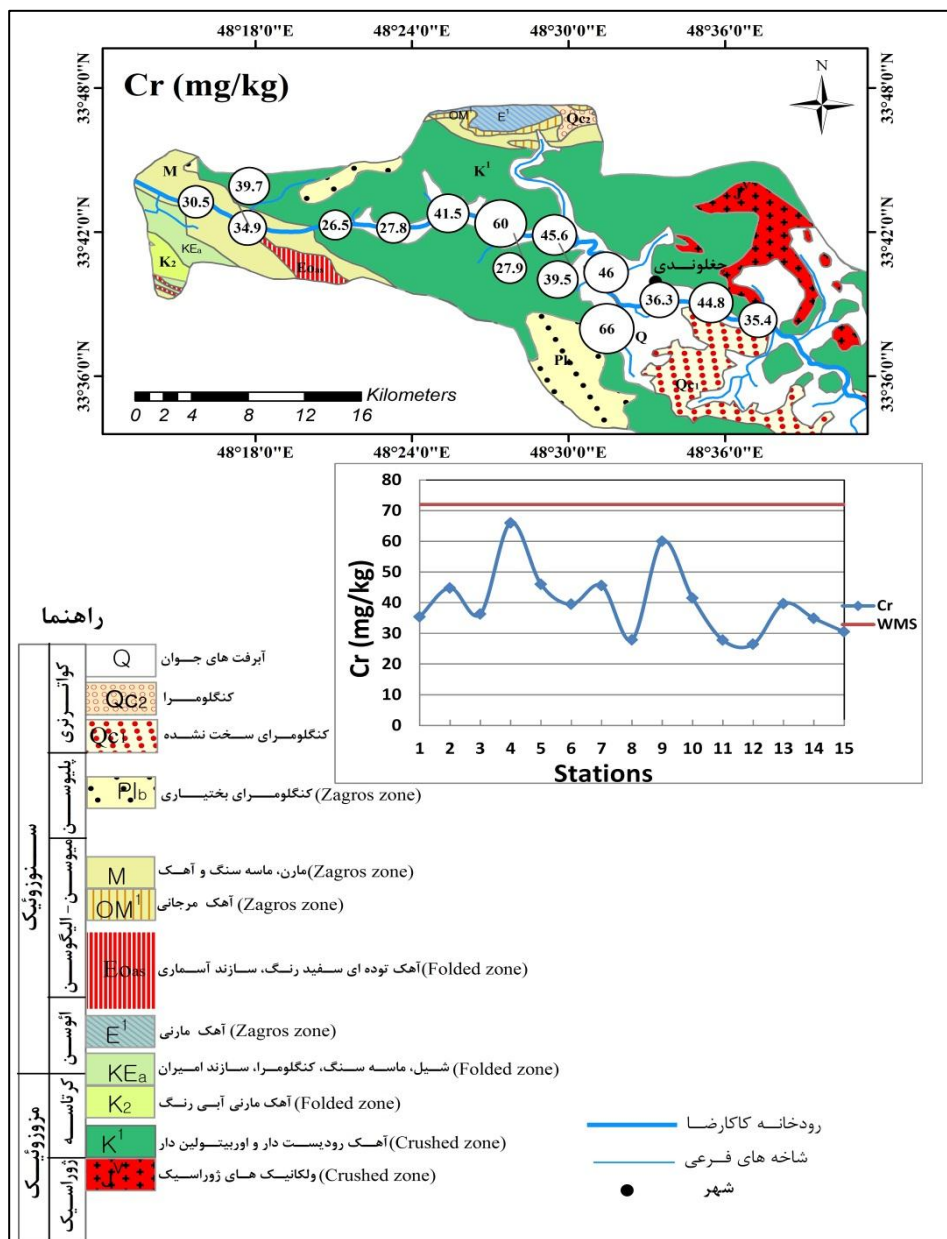


شکل (۶-۹): روند تغییرات غلظت آهن در رسوبات بستر رودخانه کاکارضا

شکل (۶-۹) مقایسه غلظت آهن با میانگین جهانی رسوبات (Bowen, 1979) نشان می‌دهد که غلظت این فلز در تمام ایستگاه‌های نمونه‌برداری پایین‌تر از غلظت میانگین جهانی رسوبات (41000 mg/kg) است، تغییرات آن تقریباً یکنواختی است. میزان آهن در ایستگاه شماره ۱ بالاست که دلیل آن احتمالاً وجود رخنمون‌هایی از سنگهای آذرین (آندزیت) در نزدیکی این ایستگاه است.

۶-۳-۷- کروم (Cr)

کروم تمایل زیادی به تجمع در سنگهای آذرین مافیک و رسوبات رسی دارد (Kabata- Pendias and Mukherjee, 2007). کروم همچنین توسط مواد آلی، رس‌ها و کربنات‌ها از آب حذف و در رسوبات تجمع می‌یابد (Bradl, 2005). منابع انسان‌زاد کروم در محیط شامل کودهای شیمیایی، فاضلاب‌های شهری و صنعتی و همچنین ریزش‌های جوی است (Luo et al., 2009). در نمونه‌های رسوب مورد مطالعه غلظت کروم از $26/5 - 66$ میلی‌گرم بر کیلوگرم تغییر می‌کند. این غلظت کروم پایین‌تر از غلظت میانگین جهانی رسوبات (72 mg/kg) است. برای غلظت این فلز نیز روند نوسانی در طول رودخانه مشاهده می‌شود. در ایستگاه‌های ابتدایی منشاء کروم را می‌توان همانند آهن به واحدهای آذرین (آندزیت) حاوی کانی فرومنیزین نسبت داد. در ایستگاه شماره ۹ روند مشابهی مانند سرب مشاهده می‌شود، با توجه به بالا بودن مواد آلی در این ایستگاه نسبت به سایر ایستگاه‌ها، بالا بودن میزان کروم در این ایستگاه را می‌توان احتمالاً به جذب آن توسط مواد آلی نسبت داد (Navas and Lindhorfer, 2003). در ایستگاه شماره ۴ نیز افزایش نسبی غلظت کروم می‌تواند به ورود فاضلاب‌های شهری به داخل رودخانه و همچنین ناهمگنی رسوبات مربوط باشد (شکل ۶-۱۰).

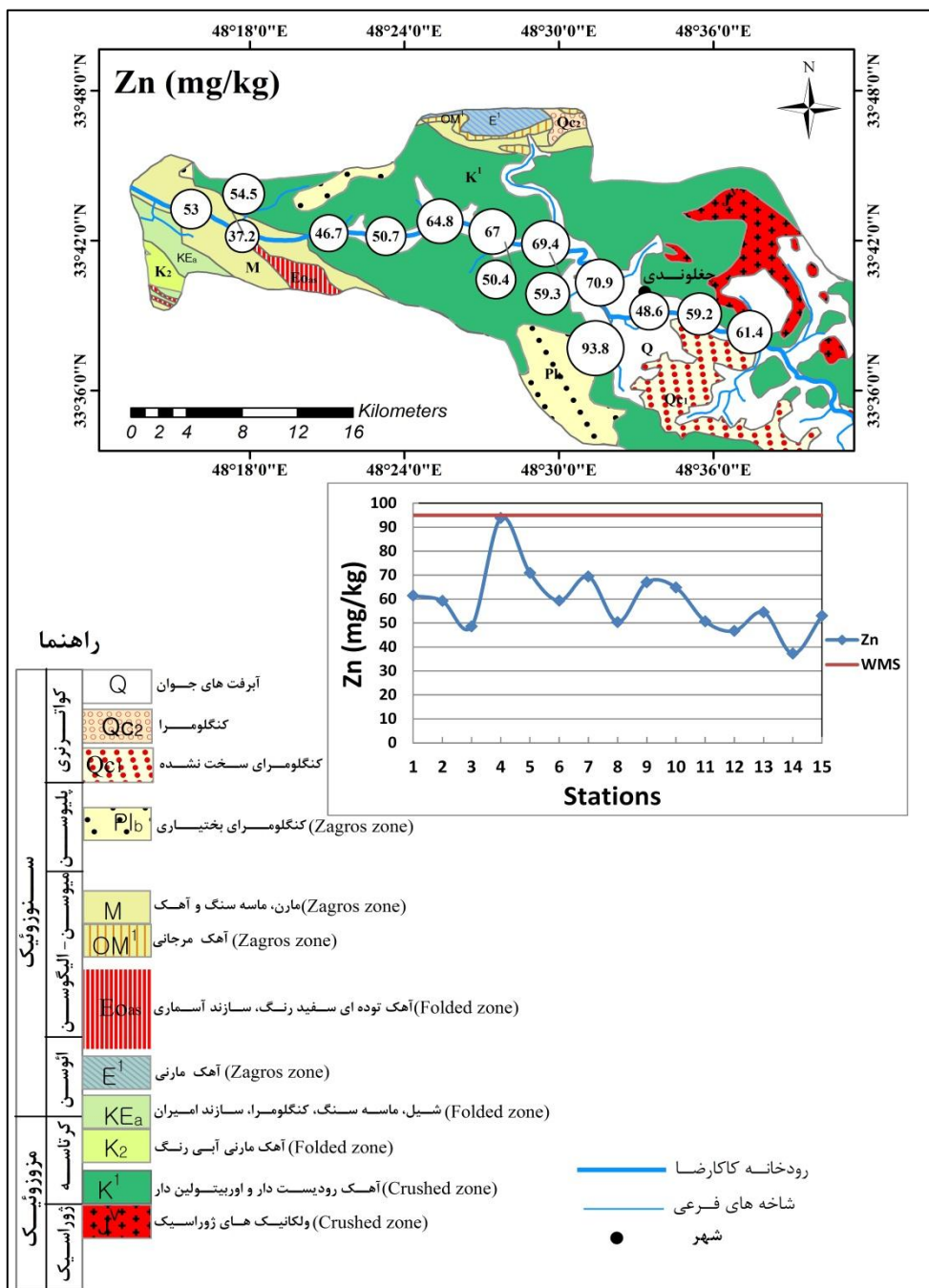


شکل (۶-۱۰): روند تغییرات غلظت کروم در رسوبات بستر رودخانه کاکارضا

۶-۳-۸- روی (Zn)

غلظت روی در سنگهای آرژیلیتی (مانند شیلها) و همچنین در برخی سنگهای آهکی به دلیل وجود کانیهای رسی و مواد آلی زیاد است ولی در سنگهای ماسه‌ای کم می‌باشد (Kabata-Pendias, 2011). همانطور که در فصل ۵ اشاره شد منابع اصلی آلودگی روی شامل زباله‌های شهری و صنعتی، کمپوست،

مواد شیمیایی مورد استفاده در کشاورزی مانند کودها و آفت‌کش‌ها است. در نمونه‌های مورد مطالعه غلظت روی از ۳۷/۲ تا ۹۳/۸ میلی‌گرم بر کیلوگرم تغییر می‌کند (به طور میانگین ۵۹/۱۲ میلی‌گرم بر کیلوگرم). همانطور که در شکل (۶-۱۱) مشاهده می‌شود غلظت روی در تمام نقاط نمونه‌برداری کمتر از



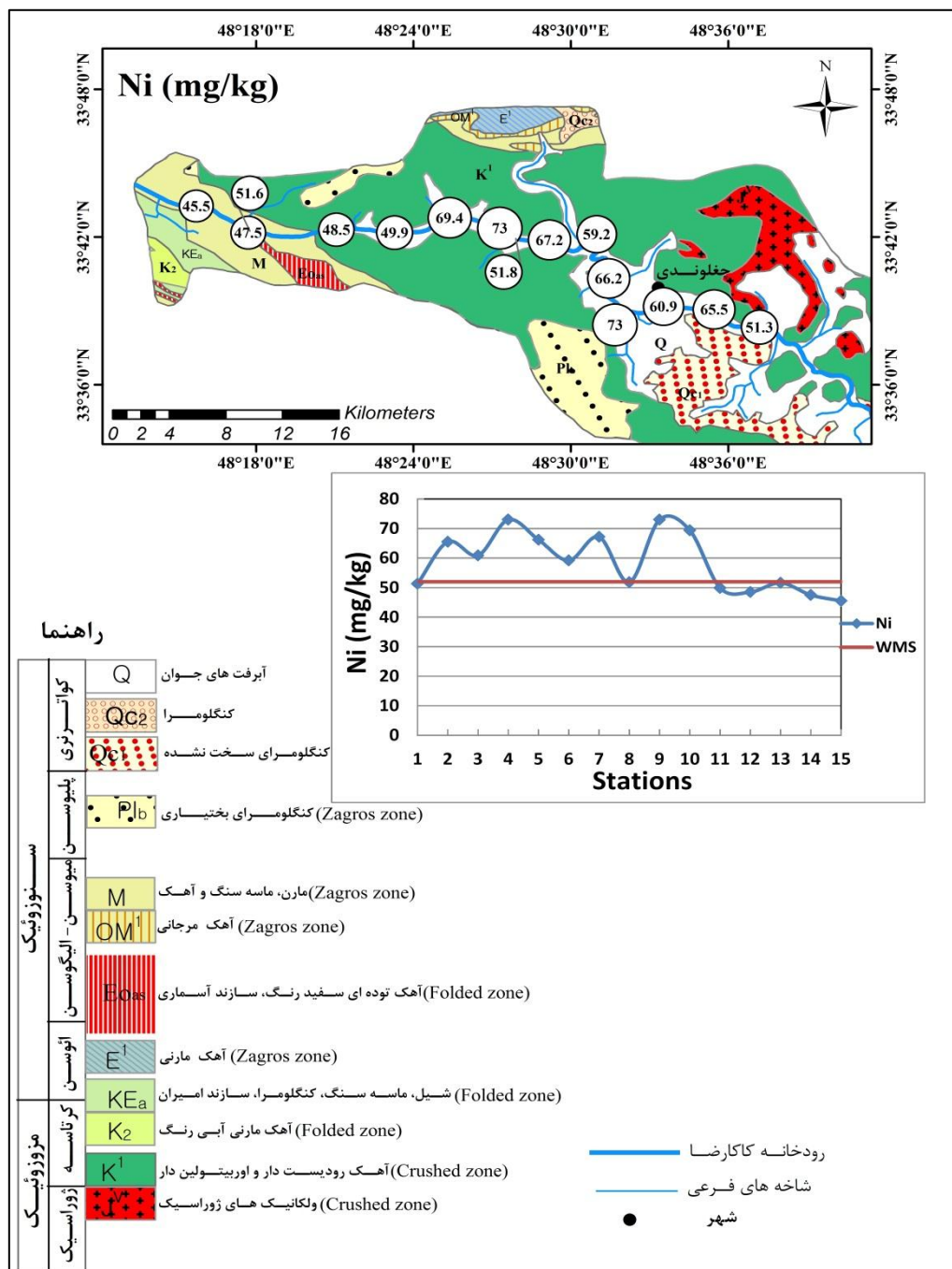
شکل (۶-۱۱): روند تغییرات غلظت روی در رسوبات بستر رودخانه کاکارضا

غلظت میانگین جهانی رسوبات (95 mg/kg) است. افزایش میزان روی در ایستگاه‌های ابتدایی (۲۱) را می‌توان به رخنمون سازندهای آذرین که دارای کانیهای مافیک هستند نسبت داد. در ایستگاه شماره ۴ نیز میزان روی افزایش یافته است که علت آن همانند سایر فلزات احتمالاً ورود فاضلاب شهری به کانال‌های اصلی رودخانه و همچنین ناهمگنی رسوبات است. در سایر ایستگاه‌ها غلظت روی دارای روند تغییرات به نسبت یکنواخت است. در محیط‌های رودخانه‌ای روی با مواد آلی، هیدرواکسیدها، ذرات رس و دیگر رسوبات پیوند برقرار می‌کند و در نتیجه غلظت آن در آب کاهش یافته و در رسوبات افزایش می‌یابد (Miller, 2007). علاوه بر این جذب روی توسط رسوبات از آب بستگی به مقدار pH نیز دارد و با افزایش pH معمولاً میزان جذب افزایش این فلز می‌یابد (Kabata-Pendias and Mukherjee, 2007).

۶-۳-۹- نیکل (Ni)

غلظت نیکل زمین‌زاد در رسوبات (خاکها) به غلظت اولیه آن در سنگها (به ویژه سنگهای اولترابازیک و بازیک) بستگی دارد، با این حال این فلز از طریق بسیاری از عوامل انسان‌زاد مانند فعالیت‌های صنعتی، کشاورزی و شهری وارد محیط رودخانه می‌شود (Salomons and Forstner, 1984. Bradl, 2005). رفتار نیکل در رسوبات توسط رس‌ها، اکسیدهای آهن و منگنز و مقدار pH کنترل می‌شود (Kabata-Pendias and Mukherjee, 2007)، به گونه‌ای که با افزایش مقدار pH نیکل در سطح رس‌ها و اکسیدهای آهن و منگنز جذب می‌شود و مقدار آن در رسوبات افزایش می‌یابد (Siebielec and Chaney, 2006). با توجه به شکل (۶-۱۲) غلظت نیکل در نمونه‌های رسوب مورد مطالعه از ۴۵/۵ تا ۷۳ میلی‌گرم بر کیلوگرم (میانگین ۵۸/۷ میلی‌گرم بر کیلوگرم) تغییر می‌کند. مقایسه غلظت نیکل با غلظت این عنصر در میانگین جهانی رسوبات (۵۲ mg/kg) نشان می‌دهد که غلظت فلز نیکل در اکثر نقاط نمونه‌برداری (ایستگاه‌های شماره ۲، ۳، ۴، ۵، ۶، ۷، ۹ و ۱۰) بیشتر از غلظت میانگین جهانی رسوبات (۵۲ mg/kg) است، چرا که در محیط‌های قلیایی نیکل تمایل به جذب در سطح رسوبات دارد لذا غلظت آن در رسوبات افزایش می‌یابد.

بالا بودن غلظت نیکل در ایستگاه‌های ابتدایی وجود واحد آذرین (با ترکیب آندزیتی) است. همچنین علت افزایش نیکل در ایستگاه شماره ۴ احتمالاً ورود فاضلاب شهری به داخل رودخانه و ناهمگنی رسوبات است. در ایستگاه شماره ۹ نیز دانه‌ریز بودن رسوبات افزایش نسبی غلظت نیکل در رسوبات شده است.



شکل (۶-۱۲): روند تغییرات غلظت نیکل در رسوبات بستر رودخانه کاکارضا

۴-۶- ارزیابی آلودگی رسوبات با استفاده از شاخص‌های ژئوشیمیایی

به منظور تعیین آلودگی رسوبات رودخانه کاکارضا از شاخص‌های ضریب غنی‌شدگی (Enrichment Factor) و ضریب زمین انباشت (Geoaccumulation Index) استفاده گردید.

۴-۶-۱- ضریب غنی‌شدگی (Enrichment Factor)

محاسبه این ضریب روش مناسبی جهت تعیین منشاء طبیعی و انسان‌زاد آلودگی می‌باشد. برای محاسبه ضریب غنی‌شدگی از غلظت میانگین عناصر در پوسته فوقانی (Upper Continental Crust) (Bowen, 1979) استفاده شد. در این مطالعه با توجه به تغییرات کمتر غلظت عنصر Fe ($CV= 1/38$) نسبت به سایر عناصر، این فلز به عنوان عنصر مرجع در نظر گرفته شد (Bhuiyan et al., 2010). ضریب غنی‌شدگی فلزات مورد مطالعه با استفاده از رابطه (۴-۲) محاسبه گردید که نتایج آن در جدول (۶-۳) آورده شده است.

جدول (۶-۳): ضریب غنی‌شدگی فلزات برای نمونه‌های رسوب رودخانه کاکارضا

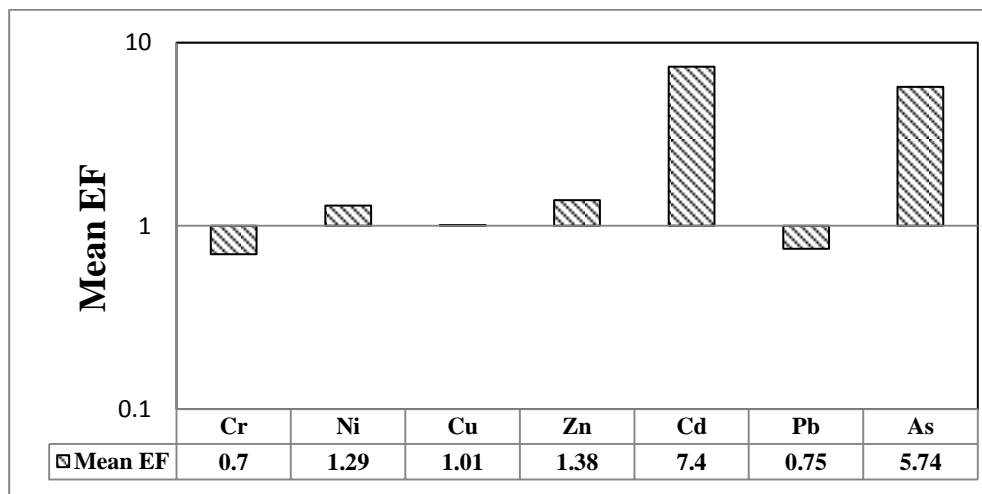
Stations	Cr	Ni	Cu	Zn	Cd	Pb	As
۱	۰/۵۰	۰/۹۲	۱/۰۵	۱/۱۷	۶/۹۳	۰/۵۱	۴/۹۸
۲	۰/۷۰	۱/۲۹	۱/۰۸	۱/۲۴	۴/۳۶	۰/۵۶	۴/۱۸
۳	۰/۷۰	۱/۴۷	۱/۰۷	۱/۲۵	۶/۵۴	۰/۵۷	۵/۱۲
۴	۰/۹۵	۱/۳۱	۱/۷۶	۱/۸۰	۹/۳۳	۰/۷۱	۶/۶۴
۵	۰/۷۷	۱/۳۸	۱/۰۴	۱/۵۸	۵/۵۰	۰/۶۱	۴/۸۶
۶	۰/۷۲	۱/۳۶	۰/۹۴	۱/۴۵	۷/۳۸	۰/۶۶	۵/۶۱
۷	۰/۷۶	۱/۴۱	۱/۲۴	۱/۵۵	۷/۸۲	۰/۶۸	۵/۸۲
۸	۰/۵۲	۱/۲۱	۰/۷۱	۱/۲۶	۶/۷۸	۰/۶۸	۵/۴۵
۹	۰/۹۱	۱/۳۹	۰/۹۹	۱/۳۶	۸/۳۲	۱/۷۴	۵/۸۰
۱۰	۰/۷۱	۱/۵۰	۱/۰۶	۱/۴۹	۷/۱۶	۰/۶۳	۴/۸۲
۱۱	۰/۵۴	۱/۲۱	۰/۸۰	۱/۳۱	۶/۸۷	۰/۶۴	۵/۱۸
۱۲	۰/۵۱	۱/۱۸	۰/۶۱	۱/۲۱	۷/۲۰	۰/۷۱	۶/۵۷
۱۳	۰/۷۰	۱/۱۴	۱/۰۲	۱/۲۹	۷/۶۶	۰/۶۶	۵/۴۳
۱۴	۰/۸۰	۱/۳۶	۰/۸۳	۱/۱۳	۹/۴۳	۰/۸۰	۸/۱۲
۱۵	۰/۶۷	۱/۲۵	۰/۹۲	۱/۵۶	۹/۷۸	۱/۰۵	۷/۴۶
میانگین	۰/۷۰	۱/۲۹	۱/۰۱	۱/۳۸	۷/۴۰	۰/۷۵	۵/۷۴

با توجه به جدول (۶-۳) ضریب غنی‌شدگی برای فلز کروم در تمام ایستگاه‌ها در رده بدون غنی‌شدگی

قرار دارد. بالاترین میزان غنی‌شدگی کروم مربوط به ایستگاه شماره ۴ (۰/۹۵) و کمترین آن مربوط به ایستگاه شماره ۱ (۰/۵۰) می‌باشد. نیکل در ایستگاه شماره ۱ در رده بدون غنی‌شدگی و در سایر ایستگاه‌ها در رده غنی‌شدگی اندک می‌باشد. مس در ایستگاه‌های ۶، ۸، ۹، ۱۱، ۱۲، ۱۴ و ۱۵ از لحاظ غنی‌شدگی در رده بدون غنی‌شدگی قرار دارد و در سایر ایستگاه‌ها دارای غنی‌شدگی اندک می‌باشد. فلز روی از لحاظ غنی‌شدگی در رده غنی‌شدگی اندک قرار می‌گیرد. ضریب غنی‌شدگی برای کادمیم در ایستگاه شماره ۲ در رده غنی‌شدگی متوسط و در سایر ایستگاه‌ها دارای غنی‌شدگی نسبتاً شدید است. سرب در ایستگاه‌های ۹ و ۱۵ در رده غنی‌شدگی اندک و در سایر ایستگاه‌ها در رده بدون غنی‌شدگی قرار دارد. ضریب غنی‌شدگی برای آرسنیک در ایستگاه‌های ۱، ۲، ۵ و ۱۰ در رده غنی‌شدگی متوسط و در سایر ایستگاه‌ها در رده غنی‌شدگی نسبتاً شدید قرار می‌گیرد. به طور کلی مقایسه مقادیر ضریب‌غنی‌شدگی عناصر مورد بررسی معلوم می‌سازد که رسوبات نسبت به کروم بدون غنی‌شدگی، نیکل بدون غنی‌شدگی تا غنی‌شدگی اندک، مس بدون غنی‌شدگی تا غنی‌شدگی اندک، روی غنی‌شدگی اندک، کادمیم غنی‌شدگی متوسط تا نسبتاً شدید، سرب بدون غنی‌شدگی تا غنی‌شدگی اندک و آرسنیک غنی‌شدگی متوسط تا نسبتاً شدید می‌باشد. علت غنی‌شدگی نسبتاً شدید دو عنصر کادمیم و آرسنیک احتمالاً ورود آنها به وسیله رواناب‌های کشاورزی به داخل رودخانه است.

مقایسه میانگین مقادیر غنی‌شدگی و فلزات مختلف در طول رودخانه کاکارضا (شکل ۶-۱۳) نشان می‌دهد که برای فلزات مختلف میزان غنی‌شدگی بین ۱ تا ۱۰ تغییر می‌کند. در این میان ضریب غنی‌شدگی کروم، سرب و مس یک یا نزدیک به یک است. برای چهار فلز دیگر یعنی نیکل، روی، کادمیم و آرسنیک بیشتر از یک است که این ضریب برای دو فلز آخر (کادمیم و آرسنیک) بیشتر از پنج است. در تغلیظ یک فلز در رسوب علاوه بر عوامل انسان‌زاد عوامل زمین‌شناختی، ویژگی‌های فیزیکوشیمیایی رسوب و برهمکنش آب و رسوب نیز دخالت دارند. در چارچوب داده‌های موجود و همچنین با توجه به عدم وجود

منبع انسان‌زاد بالقوه منطقه (به جزء فعالیت‌های کشاورزی) می‌توان منشأ بیشتر فلزات در نمونه‌های رسوب را عمدتاً طبیعی (زمین‌زاد) فرض کرد در این میان غلظت دو فلز کادمیم و آرسنیک در رسوبات تحت تأثیر عوامل انسان‌زاد (به ویژه فعالیت‌های کشاورزی) کمی افزایش یافته است (Alloway, 1995). (Varol and Sen, 2012).



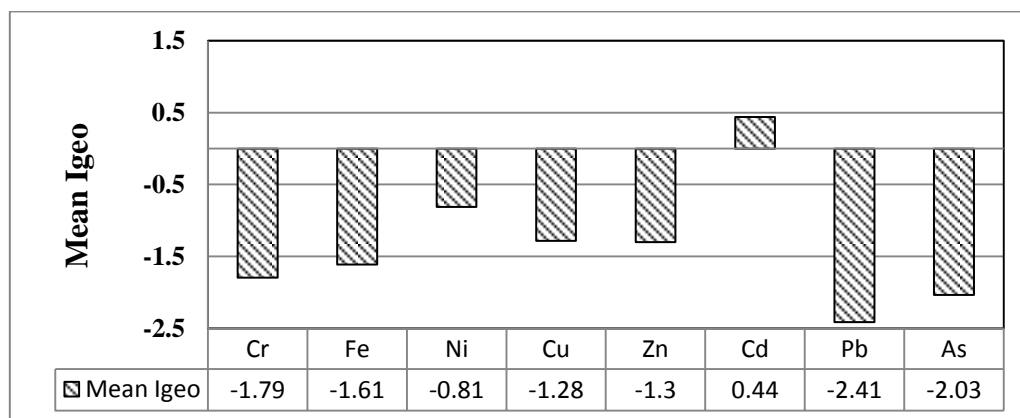
شکل (۶-۱۳): میانگین ضریب غنی‌شدگی برای فلزات مورد مطالعه در رسوبات رودخانه کاکارضا

۶-۴-۲- ضریب زمین‌انباشت (Geoaccumulation Index)

به منظور محاسبه شاخص زمین‌انباشت از غلظت میانگین فلزات در شیل و از رابطه (۴-۳) استفاده شد که نتایج در جدول (۶-۴) آورده شده است. همچنین شکل (۶-۱۴) میانگین شاخص زمین‌انباشت در رسوبات رودخانه را نشان می‌دهد. فلزات کروم، آهن، نیکل، مس، سرب و آرسنیک در تمام ایستگاه‌های نمونه‌برداری دارای شاخص زمین‌انباشت منفی هستند که طبق جدول (۴-۳) در طبقه‌بندی ضریب زمین‌انباشت (Igeo) در رده غیر آلوده قرار می‌گیرند. کادمیم در ایستگاه شماره ۲ در رده غیر آلوده، در ایستگاه شماره ۴ در رده کمی آلوده و در سایر ایستگاه‌ها در رده غیر آلوده تا کمی آلوده قرار می‌گیرد که علت آن تأثیر عوامل انسان‌زاد (رواناب‌های کشاورزی) است.

جدول (۶-۴): ضرایب زمین‌انباشت فلزات برای نمونه‌های رسوبات رودخانه کاکارضا

Stations	Cr	Fe	Ni	Cu	Zn	Cd	Pb	As
۱	-۱/۹۳	-۱/۳۰	-۰/۹۹	-۰/۸۷	-۱/۲۱	۰/۶۸	-۲/۵۶	-۱/۹۰
۲	-۱/۵۹	-۱/۴۴	-۰/۶۳	-۰/۹۸	-۱/۲۶	-۰/۱۲	-۲/۵۸	-۲/۲۹
۳	-۱/۸۹	-۱/۷۳	-۰/۷۴	-۱/۲۹	-۱/۵۵	۰/۱۶	-۲/۸۴	-۲/۲۹
۴	-۱/۰۳	-۱/۳۱	-۰/۴۸	-۰/۱۴	-۰/۶۰	۱/۱۰	-۲/۱۲	-۱/۴۹
۵	-۱/۵۵	-۱/۵۲	-۰/۶۲	-۱/۱۱	-۱/۰۰	۰/۱۲	-۲/۵۵	-۲/۱۶
۶	-۱/۷۷	-۱/۶۶	-۰/۷۸	-۱/۳۹	-۱/۲۶	۰/۴۲	-۲/۵۵	-۲/۰۹
۷	-۱/۵۶	-۱/۵۳	-۰/۶۰	-۰/۸۶	-۱/۰۳	۰/۶۳	-۲/۳۸	-۱/۹۰
۸	-۲/۲۷	-۱/۶۹	-۰/۹۷	-۱/۸۲	-۱/۴۹	۰/۲۶	-۲/۵۵	-۲/۱۶
۹	-۱/۱۶	-۱/۳۹	-۰/۴۸	-۱/۰۴	-۱/۰۸	۰/۸۶	-۰/۹۰	-۱/۷۷
۱۰	-۱/۷۰	-۱/۵۷	-۰/۵۵	-۱/۱۳	-۱/۱۳	۰/۴۶	-۲/۵۵	-۲/۲۲
۱۱	-۲/۲۷	-۱/۷۴	-۱/۰۳	-۱/۷۰	-۱/۴۹	۰/۲۳	-۲/۶۸	-۲/۲۸
۱۲	-۲/۳۴	-۱/۷۴	-۱/۰۷	-۲/۰۹	-۱/۶۰	۰/۳۰	-۲/۵۵	-۱/۹۴
۱۳	-۱/۷۶	-۱/۶۱	-۰/۹۸	-۱/۲۲	-۱/۳۸	۰/۵۲	-۲/۵۱	-۲/۰۹
۱۴	-۱/۹۵	-۱/۹۸	-۱/۱۰	-۱/۸۹	-۱/۹۳	۰/۴۵	-۲/۶۱	-۱/۸۷
۱۵	-۲/۱۴	-۱/۹۲	-۱/۱۶	-۱/۶۹	-۱/۴۲	۰/۵۶	-۲/۱۵	-۱/۹۴
میانگین	-۱/۷۹	-۱/۶۱	-۰/۸۱	-۱/۲۸	-۱/۳۰	۰/۴۴	-۲/۴۱	-۲/۰۳



شکل (۶-۱۴): میانگین ضریب زمین‌انباشت برای فلزات مورد مطالعه در رسوبات رودخانه کاکارضا

۶-۵- تحلیل‌های آماری داده‌ها

امروزه از روش‌های آماری (تک‌متغیره یا چندمتغیره) به شکل گسترده‌ای در مطالعات زیست‌محیطی به ویژه ارزیابی آلودگی‌های شیمیایی استفاده می‌شود. این روش‌ها در حقیقت قادرند ضمن توصیف کمی از ویژگی‌های داده‌های موجود، اطلاعاتی در مورد روابط بین متغیرهای اندازه‌گیری شده، عوامل مؤثر بر

تغییرپذیری داده و یا فرآیندهای اصلی کنترل کننده آنها و همچنین منشاء احتمالی متغیرها در اختیار قرار دهند. در این مطالعه از سه روش تحلیل ضریب همبستگی (Correlation Coefficient Analysis)، روش تحلیل خوشه‌ای (Clustal Analysis) و روش تحلیل مؤلفه‌ی اصلی (Principle Component Analysis) استفاده شد، که در زیر به آنها پرداخته می‌شود.

۶-۵-۱- تحلیل همبستگی داده‌ها

جهت تعیین رابطه آماری غلظت فلزات با یکدیگر و همچنین با پارامترهای فیزیکوشیمیایی نمونه‌های رسوب از روش غیرپارامتری کندال (Kendall's) استفاده گردید. در جدول (۶-۵) ضریب همبستگی محاسبه شده بین فلزات و پارامترهای فیزیکوشیمیایی نمونه‌های رسوب در دو سطح معنی‌داری ۰/۰۱ و ۰/۰۵ آورده شده است.

جدول (۶-۵): همبستگی فلزات سنگین و پارامترهای فیزیکوشیمیایی رسوبات

OM	pH	Cr	Fe	Ni	Cu	Zn	Cd	Pb	As	Mud	
۱/۰۰۰	-۰/۲۶۲	۰/۲۴۹	۰/۰۵۷	۰/۲۰۲	۰/۰۹۶	۰/۱۱۵	۰/۱۲۵	۰/۰۹۶	-۰/۰۳۹	۰/۳۴۵	OM
	۱/۰۰۰	-۰/۰۳۹	-۰/۱۵۵	-۰/۰۶۸	-۰/۱۵۵	-۰/۲۵۱	-۰/۱۰۷	-۰/۰۹۷	۰/۰۲۰	۰/۰۰۰	pH
		۱/۰۰۰	۰/۶۱۹**	۰/۷۰۸**	۰/۶۹۵**	۰/۶۷۶**	۰/۲۶۸	۰/۳۵۲	۰/۱۸۳	۰/۴۴۸*	Cr
			۱/۰۰۰	۰/۵۵۵**	۰/۷۳۳**	۰/۶۳۸**	۰/۲۶۸	۰/۲۳۸	۰/۱۴۴	۰/۲۱۹	Fe
				۱/۰۰۰	۰/۵۵۵**	۰/۵۷۴**	۰/۰۸۷	۰/۳۰۶	-۰/۰۱۹	۰/۴۰۲*	Ni
					۱/۰۰۰	۰/۷۱۴**	۰/۲۶۸	۰/۲۳۸	۰/۱۴۴	۰/۲۱۹	Cu
						۱/۰۰۰	۰/۳۲۵	۰/۴۱۰*	۰/۲۲۱	۰/۳۵۲	Zn
							۱/۰۰۰	۰/۵۵۵**	۰/۷۱۵**	-۰/۰۹۶	Cd
								۱/۰۰۰	۰/۴۹۰*	۰/۰۲۹	Pb
									۱/۰۰۰	-۰/۰۸۷	As
										۱/۰۰۰	Mud

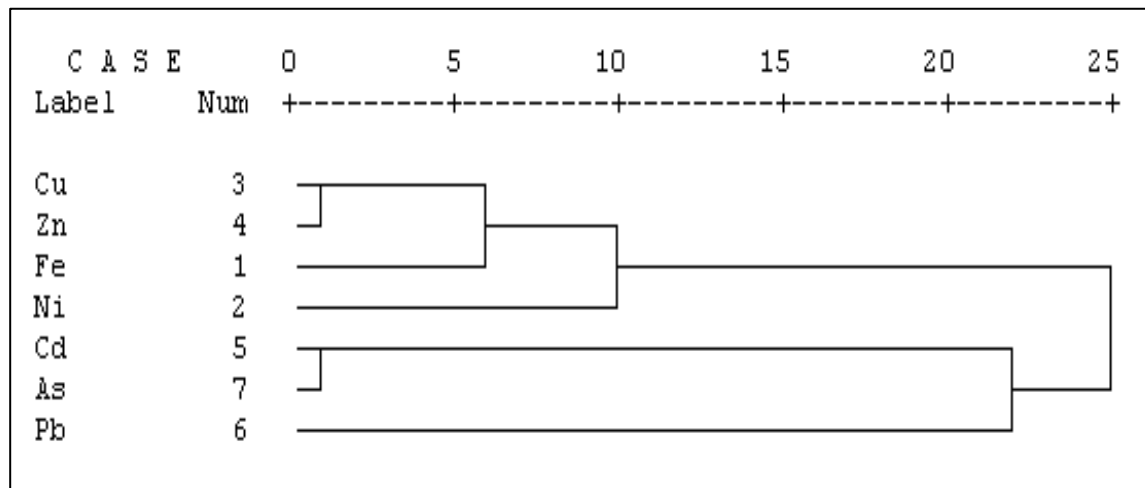
** ارتباط معنی‌داری در سطح ۰/۰۱
* ارتباط معنی‌داری در سطح ۰/۰۵

همانطور که مشاهده می‌شود بین کروم و آهن، نیکل، مس، روی در سطح معناداری ۰/۰۱ و با گل در سطح معناداری ۰/۰۵ رابطه مثبت و بااهمیتی وجود دارد. همبستگی این فلزات با یکدیگر احتمالاً نشان‌دهنده منشاء یکسان یا مشابه آنها در نمونه‌های رسوب رودخانه کاکارضا است. از طرف دیگر آرسنیک دارای رابطه معنی‌داری با کادمیم ($p < 0.01$) و سرب ($p < 0.05$) است که این نشان‌دهنده منشاء احتمالاً یکسان این فلزات می‌باشد (احتمالاً رواناب‌های کشاورزی) (Li and Zhang, 2010). آهن نیز دارای همبستگی مثبت و معناداری با کروم، روی، مس، نیکل ($p < 0.01$) می‌باشد. همبستگی این فلزات با یکدیگر و همچنین با فلز آهن که به فراوانی در پوسته یافت می‌شود و مستقیماً از سنگهای پوسته‌ای فرسایش می‌یابد نشان‌دهنده‌ای این است که منشاء احتمالی فلزات یاد شده طبیعی است (Neal et al., 2006). نیکل دارای همبستگی مثبتی با فلزات کروم، آهن، مس، روی ($p < 0.01$) است که این نیز نشان‌دهنده منشاء مشترک و عمدتاً طبیعی این فلزات می‌باشد. از میان ویژگی‌های فیزیکوشیمیایی رسوب pH با هیچ یک از فلزات رابطه آماری نشان نمی‌دهد که علت آن احتمالاً بازه کم تغییرات pH (۷/۷۹ - ۸/۸۶) در نمونه‌های رسوب است. گل (Mud) نیز دارای همبستگی با فلزات کروم و نیکل در سطح معناداری ($p < 0.05$) است. از آنجا که رس محصول هوازدگی سنگها می‌باشد بنابراین همبستگی این فلزات با خواص ذاتی رسوبات می‌تواند دلیلی بر منشاء زمین‌زاد آنها باشد (Perry and Taylor, 2007). ماده آلی نیز با هیچ یک از فلزات رابطه معنی‌داری نشان نمی‌دهد که علت آن بازه کم تغییرات ماده آلی در ایستگاه‌های نمونه‌برداری است.

۶-۵-۲- تحلیل خوشه‌ای (Clustral Analysis) داده‌ها

آنالیز خوشه‌ای (CA) یکی از انواع تکنیک‌های آماری چند متغیره است که در آن متغیرها بر اساس درجه تشابه و یا نزدیکی در یک خوشه قرار می‌گیرند (Kazi et al., 2009). در شکل (۶-۱۵) نتایج آنالیز خوشه‌ای بر روی داده‌های غلظت فلزات در نمونه‌های رسوب رودخانه آورده شده است. همانطور که از

شکل مشخص است فلزات مس، روی، آهن، کروم و نیکل با حداکثر شباهت (حداقل فاصله) تشکیل خوشه اولیه را می‌دهند، که دلالت بر منشاء مشترک (زمین‌زاد) و یا یکسان بودن عوامل تغییرپذیری این فلزات در رسوبات رودخانه است. خوشه دوم شامل کادمیم، آرسنیک و سرب است که دلیل قرارگیری این سه فلز در یک خوشه منشاء یکسان و احتمالاً عمدتاً انسان‌زاد این فلزات در رسوبات است.



شکل (۶-۱۵): نمودار شاخه درختی برای غلظت فلزات مورد مطالعه در رسوبات رودخانه کاکارضا

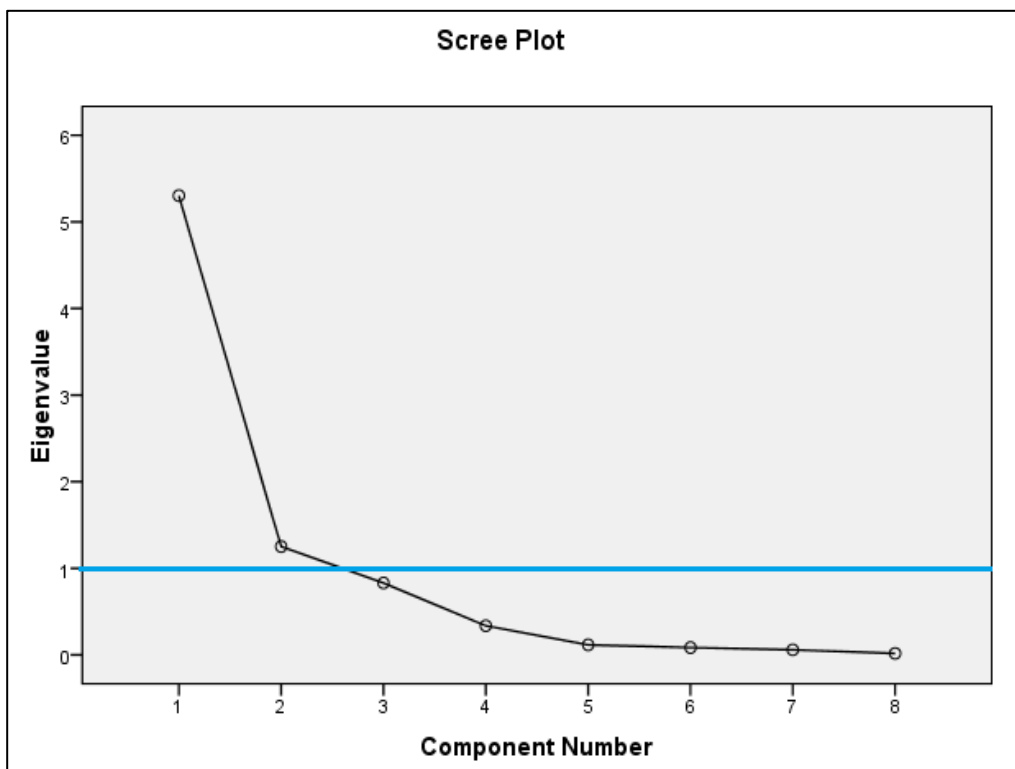
۶-۵-۳- روش تحلیل مؤلفه اصلی (PCA)

هدف از بکارگیری روش تحلیل مؤلفه اصلی (PCA)، کاهش ابعاد متغیرها و پیچیدگی روابط بین آنها است. این کاهش ابعاد داده‌ها معمولاً با چرخش مؤلفه‌های اصلی حول محورهای عمودی و افقی مختصات انجام می‌شود (Mico et al., 2006). در این روش متغیرهایی که دارای خواص ژئوشیمیایی مشابه و یا منشاء مشترک هستند در یک مؤلفه قرار می‌گیرند. هر مؤلفه استخراج شده درصدی از واریانس کل را تشکیل می‌دهد، که هر چه درصد این واریانس بیشتر باشد، ارزش یا نمره (Eigenvalue) آن مؤلفه بیشتر خواهد بود. همچنین در هر مؤلفه متغیرهای که دارای بارگذاری (Loading) بیشتر از ۰/۵ هستند به عنوان متغیرهای بااهمیت در آن مؤلفه به حساب می‌آیند (Singh et al., 2004. Chen et al., 2007). نتایج حاصل از تحلیل مؤلفه‌ی اصلی بر روی متغیرهای اندازه‌گیری شده در نمونه‌های رسوب رودخانه

کاکارضا در جدول (۶-۶) نشان داده شده است. همانطور که در این جدول مشخص است ۸ مؤلفه از داده‌های اولیه استخراج شده است. از بین این ۸ مؤلفه ۲ مؤلفه که دارای مقدار ویژه بیش از یک می‌باشند (یعنی درصد بیشتری از واریانس کل را تشکیل می‌دهند) به عنوان مؤلفه اصلی در نظر گرفته می‌شوند (شکل ۶-۱۶). در ادامه مؤلفه‌های اولیه به روش Varimax حول محورهای مختصات چرخش خورده که طی این عمل مؤلفه‌ها به حداکثر اختلاف واریانس می‌رسند. در نهایت ۲ مؤلفه‌ی اصلی چرخش یافته تولید شد (جدول ۶-۷) که در شکل (۶-۱۷) موقعیت این ۲ مؤلفه در حالت دو بعدی نشان داده شده است.

جدول (۶-۶): نتایج حاصل از روش تحلیل مؤلفه اصلی بر روی غلظت فلزات در نمونه‌های رسوب

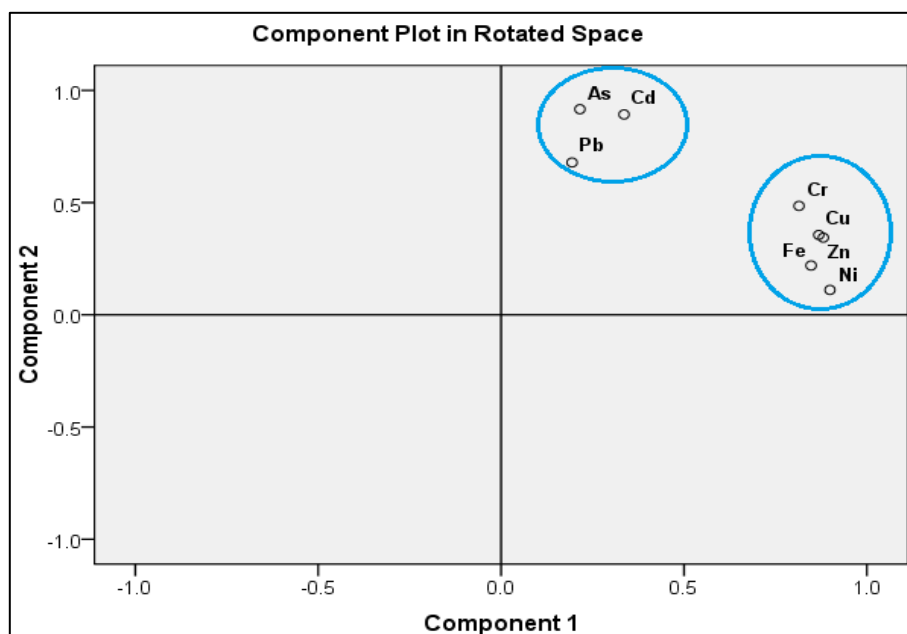
Component	Initial Eigenvalues			Extraction Sums of Squared Loadings			Rotation Sums of Squared Loadings		
	Total	% of Variance	Cumulative %	Total	% of Variance	Cumulative %	Total	% of Variance	Cumulative %
۱	۵/۳۰	۶۶/۲۸	۶۶/۲۸	۵/۳۰	۶۶/۲۸	۶۶/۲۸	۳/۹۱	۴۸/۹۴	۴۸/۹۴
۲	۱/۲۵	۱۵/۶۴	۸۱/۹۲	۱/۲۵	۱۵/۶۴	۸۱/۹۲	۲/۶۳	۳۲/۹۸	۸۱/۹۲
۳	۰/۸۳	۱۰/۳۸	۹۲/۳۱						
۴	۰/۳۳	۴/۲۱	۹۶/۵۲						
۵	۰/۱۱	۱/۴۵	۹۷/۹۷						
۶	۰/۰۸	۱/۰۶	۹۹/۰۳						
۷	۰/۰۵	۰/۷۳	۹۹/۷۷						
۸	۰/۰۱	۰/۲۲	۱۰۰/۰۰						



شکل (۶-۱۶): دو مؤلفه اصلی استخراج شده از ساختار اولیه داده‌ها با $\text{Eigenvalue} > 1$

جدول (۶-۷): دو مؤلفه اصلی استخراج شده از ساختار اولیه داده‌ها پس از چرخش بر روی Varimax

	مؤلفه	
	۱	۲
Cr	۰/۸۱۴	۰/۴۸۵
Fe	۰/۸۴۷	۰/۲۲۰
Ni	۰/۸۹۹	۰/۱۱۱
Cu	۰/۸۶۸	۰/۳۵۶
Zn	۰/۸۸۱	۰/۳۴۴
Cd	۰/۳۳۶	۰/۸۹۳
Pb	۰/۱۹۴	۰/۶۷۹
As	۰/۲۱۵	۰/۹۱۶



شکل (۶-۱۷): بارگذاری متغیرهای مربوط به غلظت فلزات بر روی نمودار دو بعدی

با توجه به شکل (۶-۱۷) و جدول (۶-۶) در مؤلفه‌ی اول با $48/94\%$ از واریانس کل فلزاتی چون کروم، آهن، نیکل، مس و روی بیشترین بارگذاری‌ها (Loading) را نشان می‌دهند. مؤلفه‌ی دوم با $32/98\%$ از واریانس کل شامل فلز سرب، آرسنیک و کادمیم می‌باشد.

همان‌طور که در ابتدای بحث ذکر شد در هر مؤلفه، متغیرهایی که دارای خواص ژئوشیمیایی مشابه یا منشاء مشترک هستند در یک مؤلفه قرار می‌گیرند، بنابراین قرارگیری فلزاتی مانند کروم، مس، آهن، نیکل و روی در مؤلفه اول نشان‌دهنده منشاء یکسان (زمین‌زاد) و خواص ژئوشیمیایی مشابه این فلزات است. این نتایج با نتایج حاصل از تحلیل همبستگی و تحلیل خوشه‌ای نیز سازگار است. بسیاری از پژوهشگران دیگر نیز (مانند Rubio et al., 2000. Liu et al., 2003. Hoque et al., 2011. Song et al., 2012) قرارگیری فلزاتی مانند کروم، مس، آهن، نیکل، آهن و روی را در یک مؤلفه ناشی از منشاء مشترک و زمین‌زاد آنها می‌دانند. مؤلفه دوم که شامل سرب، آرسنیک و کادمیم است مبین منشاء عمدتاً انسان‌زاد این سه فلز در رسوبات مورد مطالعه است (رواناب‌های کشاورزی و فاضلاب‌های شهری) که این نیز مؤید نتایج حاصل از تحلیل همبستگی و خوشه‌ای است.

فصل هفتم

نتیجه‌گیری و پیشنهادها

۶-۱ مقدمه

رودخانه‌ها نقش مهمی در تأمین آب جهت مصارف آشامیدنی، کشاورزی و صنعت ایفا می‌کنند. ویژگی‌های هیدروژئوشیمیایی رودخانه‌ها متأثر از دو فرآیند طبیعی و غیرطبیعی است. از جمله فرآیندهای طبیعی می‌توان به هوازگی یا انحلال سنگهای واقع در مسیر رودخانه اشاره کرد که نقش مهمی در تغییر ترکیب هیدرووشیمیایی آب‌ها و خواص فیزیکوشیمیایی آنها ایفا می‌کند. منابع غیرطبیعی یا انسان‌زاد نیز با وارد کردن انواع آلاینده‌های شیمیایی باعث تغییر قابل ملاحظه ویژگی‌های هیدروژئوشیمیایی آب و رسوبات رودخانه‌ها و تخریب کیفیت آنها می‌شوند. این مسئله زمانی حادتر می‌شود که از آب رودخانه برای مصارف شرب یا کشاورزی استفاده می‌شود. رودخانه کاکارضا در شمال شرق خرم‌آباد مرکز استان لرستان یکی از مهم‌ترین رودخانه‌های این استان است که از آن برای تأمین آب آشامیدنی و آبیاری زمین‌های کشاورزی منطقه استفاده می‌شود. بنابراین با توجه به اهمیت اکولوژیکی و زیست‌محیطی این رودخانه و نقش آن در تأمین آب مورد نیاز در مصارف مختلف بررسی کیفیت آب و رسوبات این رودخانه ضروری به نظر می‌رسد. این پژوهش با هدف ارزیابی کیفیت آب و بررسی آلودگی فلزی در آب و رسوبات این رودخانه (از قلعه کاسیان تا پل کاکارضا) انجام گرفته است.

به منظور ارزیابی و بررسی عوامل مؤثر بر کیفیت آب و رسوب رودخانه کاکارضا ابتدا با انجام بازدید صحرایی و مطالعه نقشه‌های زمین‌شناسی محل ایستگاه‌های نمونه‌برداری تعیین شد و در نهایت ۱۵ نمونه آب و ۱۵ نمونه رسوب از رودخانه برداشت گردید. پس از نمونه‌برداری، پارامترهای فیزیکوشیمیایی و غلظت عناصر و فلزات سنگین در نمونه‌های آب و رسوبات رودخانه به یک روش استاندارد اندازه‌گیری شدند. برای اندازه‌گیری آلودگی آب رودخانه به بررسی آنیون‌ها و کاتیون‌ها و فلزات سنگین پرداخته شد و در نهایت نقشه پراکندگی فلزات سنگین در محیط GIS تهیه گردید. در مورد نمونه‌های رسوب نیز با اندازه‌گیری غلظت فلزات سنگین و برخی پارامترهای فیزیکوشیمیایی در آنها و همچنین محاسبه ضریب

غنی‌شدگی و زمین‌انباشت و در نهایت تحلیل آماری داده‌های جمع‌آوری شده، شدت آلودگی و منشاء احتمالی عناصر در آنها تعیین گردید.

در این فصل ابتدا نتایج به دست آمده در فصل‌های پیشین، به طور خلاصه ارائه شده و در انتها پیشنهادهایی برای مطالعات تکمیلی ارائه خواهد شد.

۶-۲- ارزیابی کیفیت و آلودگی آب رودخانه کاکارضا

pH نمونه‌های آب رودخانه در تمام نقاط نمونه‌برداری در محدوده قلیایی (۷/۵ تا ۸/۷۶) قرار می‌گیرد و روند آن در طول رودخانه کمی افزایشی است که با توجه به زمین‌شناسی منطقه که عمدتاً از سنگ‌های آهکی است و در ایستگاه‌های پایانی که مارنی آهکی است قابل توجهی به نظر می‌رسد. در نمونه‌های آب مورد مطالعه میزان هدایت الکتریکی از ۳۷۶ تا ۶۰۹ میکروموس بر سانتی‌متر تغییر می‌کند که به دلیل زیاد شدن دبی رودخانه و وقوع پدیده رقیق‌شدگی آب در پایین‌دست رودخانه، روند کلی تغییرات این پارامتر در طول رودخانه کاهشی است. از نظر سختی تمام نمونه‌های آب مورد مطالعه در محدوده سخت قرار می‌گیرند که علت آن را می‌توان به لیتولوژی منطقه یعنی انحلال کربنات‌ها و فرآیند تبادل یونی معکوس نسبت داد. به طور کلی در طول رودخانه تقریباً روند کاهشی در غلظت آنیون‌ها و کاتیون‌های اصلی مشاهده می‌شود که دلیل آن احتمالاً افزایش دبی رودخانه است

بر اساس نمودار پایپر و استیف، تیپ آب رودخانه کاکارضا در تمام نمونه‌ها بی‌کربناته و رخساره آنها کلسیک است که علت آن آهکی بودن سنگ‌های اطراف رودخانه است. تمام نمونه‌های آب نسبت به کانیهای دولومیت، کلسیت و آراگونیت حالت نزدیک به اشباع دارند در حالتی که نسبت به کانیهای ژیپس، هالیت و انیدریت در حالت تحت اشباع می‌باشند که این نشان می‌دهد که ترکیب شیمیایی آب رودخانه توسط کانیهای کربناته کلسیتی کنترل می‌شود. بر اساس نمودار گیبس نیز فرآیند اصلی کنترل‌کننده شیمی آب رودخانه هوازدگی سنگها و انحلال ارزیابی شد.

با توجه به نسبت‌های یونی منشاء سدیم و کلر در آب رودخانه انحلال، تبادل یونی معکوس و منشاء کلسیم نیز از انحلال کلسیت و دولومیت ناشی شده است.

آب رودخانه با توجه به نمودار شولر از نظر شرب در رده خوب بوده و از نظر مصارف کشاورزی با توجه به نمودار ویلکاکس آب آن کمی شور ولی مناسب برای آبیاری است و با توجه به میزان RSC نیز، برای آبیاری مناسب است.

غلظت فلزات در آب رودخانه کاکارضا به طور کلی پایین است به گونه‌ای که غلظت هیچ یک از فلزات بالاتر از میانگین غلظت فلزات در آب که به وسیله‌ی سازمان بهداشت جهانی (WHO, 2011) توصیه شده نمی‌باشد. علت کم بودن غلظت فلزات در نمونه‌های آب را می‌توان به بالا بودن pH آب نسبت داد چرا که در pHهای بالا، انحلال‌پذیری بسیاری از فلزات کاهش یافته و تمایل به جذب در داخل رسوبات دارند.

چنانچه غلظت هر یک فلزات را مورد بررسی قرار دهیم خواهیم دید که غلظت کادمیم از بالادست به سمت پایین‌دست رودخانه افزایش می‌یابد که دلیل آن می‌تواند به فعالیت‌های کشاورزی و استفاده از کودهای فسفاته در زمین‌های کشاورزی و باغات اطراف رودخانه به ویژه در ایستگاه‌های انتهای رودخانه مربوط باشد. غلظت نیکل نیز به علت آهکی بودن سنگهای منطقه در طول رودخانه روند تقریباً یکنواختی را نشان می‌دهد. روند افزایشی مشخصی در غلظت آرسنیک مشاهده می‌شود که علت آن استفاده از کودهای فسفاته و سموم دفع آفات در باغات و زمین‌های کشاورزی اطراف رودخانه است. روند کلی تغییرات مس تقریباً یکنواخت می‌باشد با این حال در ایستگاه‌های ابتدایی افزایشی در غلظت آن مشاهده می‌شود که دلیل آن احتمالاً رخنمون سنگهای آذرین در نزدیکی این ایستگاه است. غلظت سرب و روی در آب به دلیل قلیایی بودن آن پایین است چرا که در محیط‌های قلیایی سرب و روی از ترکیب آب حذف و جذب رسوبات می‌شوند ولی منابع انسان‌زاد (مانند تخلیه‌ی فاضلاب‌های شهری و روستایی) باعث افزایش غلظت سرب در برخی ایستگاه‌ها شده‌اند. تغییرات غلظت کروم در نمونه‌های آب به گونه‌ای است

که نمی‌توان برای آن یک روند عمومی کاهش یا افزایشی در نظر گرفت، بنابراین احتمالاً منشاء این فلز در نمونه‌های آب طبیعی (لیتوژنیک) است.

با توجه به نمودار فیکلین تمام نمونه‌های آب در بخش نزدیک به خنثی با بار پایین فلزی قرار می‌گیرند که نشان‌دهنده این است که شدت آلودگی ناشی از فلزات سنگین در نمونه‌های آب پایین است و احتمالاً فرآیند خودپالایی باعث کاهش بار فلزی در آب رودخانه کاکارضا شده است.

۴-۶- کیفیت و آلودگی رسوبات بستر رودخانه کاکارضا

نتیجه اندازه‌گیری‌های دانه‌سنجی نشان می‌دهد که رسوبات رودخانه در نقاط نمونه‌برداری دارای چهار بافت گراول ماسه‌ای (SG)، ماسه گراولی (gS)، گراول ماسه‌ای گلی (msG) و گراول (G) می‌باشند. بافت رسوبات در نقاط نمونه‌برداری عمدتاً تحت تأثیر شدت جریان آب رودخانه است، به گونه‌ای که در نقاطی که جریان کم است بافت ماسه‌ای غالب است و در نقاطی که جریان زیاد است بافت رسوبات گراولی می‌شود.

pH تمامی نمونه‌های رسوب در محدوده‌ی قلیایی (۷/۷۹-۸/۸۶) قرار می‌گیرد که علت آن گسترش سازندهای آهکی در منطقه است. تغییرات ماده آلی از بالادست به سمت پایین‌دست نقاط نمونه‌برداری تغییرات چندانی نشان نمی‌دهد. تغییرات ماده آلی در محدوده مورد مطالعه به بافت رسوبات، سرعت جریان و فعالیت‌های کشاورزی و باغبانی بستگی دارد، به گونه‌ای که در ایستگاه‌های شماره ۹ و ۱۰ که بافت رسوبات دانه‌ریز بوده و جریان آب حالت راکد دارد و همچنین میزان فعالیت‌های کشاورزی زیاد است، بیشترین میزان ماده آلی در رسوبات مشاهده می‌شود. در حالی که در ایستگاه شماره ۱۲ کمترین میزان ماده آلی دیده می‌شود که علت آن کاهش تراکم پوشش گیاهی و همچنین دانه‌درشت بودن بافت رسوبات و سرعت زیاد جریان آب است.

با اندازه‌گیری و بررسی تغییرات غلظت هر یک از فلزات در رسوبات رودخانه مشاهده شد که غلظت

کادمیم در تمام نقاط نمونه‌برداری بالاتر از میانگین جهانی رسوبات است که در این افزایش غلظت نقش فعالیت‌های انسان‌زاد (مانند کشاورزی و باغبانی) بیشتر از عوامل زمین‌زاد (واحد‌های مارنی و ماسه سنگی) می‌باشد. تغییرات سرب و آرسنیک نیز در بیشتر ایستگاه‌ها مشابه تغییرات کادمیم است، که علت آن یکسان بودن منشاء و عوامل کنترل‌کننده غلظت این فلزات است. سرب در ایستگاه شماره ۹ دارای بیشترین غلظت می‌باشد که علت آن با توجه به بالا بودن ماده آلی در این ایستگاه و در نتیجه جذب توسط ماده آلی است. غلظت مس در ایستگاه‌های شماره ۱، ۲، ۴ و ۷ بیشتر از میانگین جهانی رسوبات است، و می‌توان برای آن منشاء عمدتاً زمین‌زاد (رخنمون سنگهای آذرین) در نظر گرفت. آهن در ایستگاه‌های نمونه‌برداری دارای تغییرات کمی است و غلظت آن در تمام نقاط نمونه‌برداری پایین‌تر از میانگین جهانی رسوبات می‌باشد و منشاء آن قطعاً طبیعی است. غلظت کروم به علت آهکی بودن سنگهای منطقه، در تمام نقاط نمونه‌برداری پایین‌تر از میانگین جهانی رسوبات است. غلظت روی نیز در تمام نقاط نمونه‌برداری پایین‌تر از این است. افزایش غلظت روی در ایستگاه‌های ابتدایی احتمالاً به علت رخنمون سنگهای آذرین بوده و در سایر ایستگاه‌ها روند تغییرات آن یکنواخت است. در مورد فلز نیکل مقایسه غلظت این فلز با غلظت میانگین آن در رسوبات جهانی نشان می‌دهد که غلظت این فلز در بیشتر نقاط نمونه‌برداری (ایستگاه‌های شماره ۲، ۳، ۴، ۵، ۶، ۷، ۹ و ۱۰) کمی بالاتر از غلظت میانگین جهانی رسوبات است. در محیط‌های قلیایی نیکل تمایل به جذب در سطح رسوبات دارد لذا غلظت آن در رسوبات کمی افزایش یافته است.

با توجه به نتایج حاصل از محاسبه ضریب غنی‌شدگی برای فلزات مورد بررسی در نقاط نمونه‌برداری معلوم شد که رسوبات نسبت به کروم بدون غنی‌شدگی، نیکل بدون غنی‌شدگی تا غنی‌شدگی اندک، مس بدون غنی‌شدگی تا غنی‌شدگی اندک، روی غنی‌شدگی اندک، کادمیم غنی‌شدگی متوسط تا نسبتاً شدید، سرب بدون غنی‌شدگی تا غنی‌شدگی اندک و آرسنیک غنی‌شدگی متوسط تا نسبتاً شدید می‌باشند. علت

غنی‌شدگی نسبتاً شدید دو عنصر کادمیم و آرسنیک احتمالاً به ورود آنها به وسیله رواناب‌های کشاورزی یا فاضلاب‌های شهری و روستایی به داخل رودخانه مربوط می‌باشد.

محاسبه ضریب زمین‌انباشت نیز نشان داد که فلزات کروم، آهن، نیکل، مس، سرب و آرسنیک در تمام ایستگاه‌های نمونه‌برداری دارای شاخص زمین‌انباشت منفی هستند که طبق طبقه‌بندی ضریب زمین‌انباشت (Igeo) در رده غیر آلوده قرار می‌گیرند. کادمیم در ایستگاه شماره ۲ در رده غیر آلوده، در ایستگاه شماره ۴ در رده کمی آلوده و در سایر ایستگاه‌ها در رده غیر آلوده تا کمی آلوده قرار می‌گیرد.

بررسی ضریب همبستگی به روش کندال (Kendall's) بین داده‌های اندازه‌گیری شده نشان داد که فلزات آهن، کروم، روی، مس و نیکل دارای همبستگی معنادار و بالایی هستند که نشان‌دهنده منشأ یکسان و عمدتاً زمین‌زاد این فلزات در رسوبات است. سرب، آرسنیک و کادمیم نیز دارای همبستگی معناداری با یکدیگر می‌باشند که یکسان بودن منشأ و احتمالاً انسان‌زاد این فلزات را نشان می‌دهد. ماده آلی و pH به علت بازه کم تغییرات خود با هیچ یک از فلزات همبستگی نشان نمی‌دهند.

نتایج حاصل از تحلیل خوشه‌ای نیز مؤید نتایج همبستگی داده‌ها است به طوری که بر طبق این روش فلزاتی چون مس، آهن، نیکل، کروم و روی در یک خوشه قرار می‌گیرند و در مقابل آرسنیک، کادمیم و سرب نیز تشکیل یک خوشه جداگانه را می‌دهند که منشأ متفاوت این فلزات را مورد تأکید قرار می‌دهد. با انجام روش تحلیل مؤلفه‌ای اصلی، تعداد دو مؤلفه اصلی از ساختار اولیه داده‌ها استخراج شد. مؤلفه اول دارای بارگذاری مثبت و بالایی از آهن، نیکل، مس، روی و کروم می‌باشد. مؤلفه دوم نیز شامل آرسنیک، کادمیم و سرب است که نشان‌دهنده‌ای منشأ مشترک این فلزات می‌باشد. بنابراین می‌توان گفت نتایج حاصل از تحلیل مؤلفه اصلی با تحلیل خوشه‌ای و همبستگی مطابقت دارد، و بر اساس آن می‌توان نتیجه گرفت که غلظت بیشتر فلزات در نمونه‌های رسوب دارای منشأ زمین‌زاد بوده ولی در برخی ایستگاه‌ها منابع انسان‌زاد بر غلظت برخی از آنها اثر گذاشته‌اند.

۴-۶- پیشنهادها

به منظور بررسی بیشتر و دقیق‌تر آب و رسوبات رودخانه کاکارضا از نظر زیست محیطی، چندین راهکار می‌توان پیشنهاد داد که به شرح زیر می‌باشند.

۱- نمونه‌برداری فصلی و سیستماتیک از آب و رسوبات رودخانه و تعیین شدت آلودگی شیمیایی و بیولوژیک رودخانه.

۲- انجام روش استخراج ترتیبی جهت ارزیابی دسترس‌پذیری عناصر و تعیین منشأ دقیق عناصر.

۳- طراحی شبکه پایش و تعیین منابع آلاینده ورودی به رودخانه.

۴- نمونه‌برداری از شاخه‌های فرعی وارد شونده به رودخانه به منظور تعیین سهم آنها در تغییرات کیفی رودخانه و همچنین تعیین مقدار زمینه محلی.

منابع

منابع فارسی

افشاریان زاده، ع.م.، صهبائی، م.، (۱۳۷۱)، "نقشه زمین‌شناسی ۱:۲۵۰۰۰۰ خرم آباد"، سازمان زمین‌شناسی کشور، تهران.

آفاقی، آ.، افشاریانزاده، م.، جمشیدی، خ.، (۱۳۷۰)، "نقشه زمین‌شناسی ۱:۱۰۰۰۰۰ بروجرد"، وزارت معادن و فلزات سازمان زمین‌شناسی کشور، تهران.

آقابات، ع.، (۱۳۸۳)، "زمین‌شناسی ایران"، سازمان زمین‌شناسی و اکتشافات معدنی کشور، تهران، ۵۸۶ ص.

جعفری سلیم، ب.، (۱۳۸۸)، "شناسایی منابع آلاینده و تعیین بار آلودگی رودخانه قشلاق"، پایان نامه ارشد، دانشکده محیط زیست، گروه مهندسی عمران - محیط زیست، دانشگاه تهران، ۱۷۳ ص.

جوادی پیربازاری، س.، محمدی، ک.، خدادادی، ا.، (۱۳۸۵)، "بررسی اثرات منابع آلاینده بر کیفیت آب رودخانه کارون در منطقه گتوند - شوشتر"، هفتمین سمینار بین‌المللی مهندسی رودخانه، اهواز، ۱۰ ص.

حیدرپور، ف.، دهرآزما، ب.، قاسمی، ح.، (۱۳۹۲)، "بررسی غلظت روی و سرب بر آب رودخانه حبله‌رود (از سرشاخه نم‌رود تا دلیچای)، استان سمنان"، هشتمین همایش انجمن زمین‌شناسی مهندسی محیط‌زیست ایران، دانشگاه مشهد، ۸ ص.

خسروتهرانی، خ.، (۱۳۸۴)، "زمین‌شناسی ایران (مزوزوئیک و سنوزوئیک)" جلد دوم، انتشارات کلیدر، ۴۵۶ ص.

رستمی، ش.، قشلاقی، ا.، (۱۳۹۱)، " بررسی آلودگی فلزات سنگین در رسوبات بستر رودخانه سیاهرود (منطقه قائمشهر، استان مازندران)"، شانزدهمین همایش انجمن زمین‌شناسی ایران، دانشگاه شیراز، ۷ ص.

زارعی، ح.، بهنیا، ع.، (۱۳۸۸)، "کیفیت آب رودخانه زهره و تاثیر سازندهای زمین‌شناسی بر آن"، هشتمین همایش بین‌المللی مهندسی رودخانه، اهواز، دانشگاه شهید چمران، ۹ ص.

عصمت ساعتلو، س.ج.، (۱۳۸۷)، "بررسی رودخانه‌های غرب دریاچه ارومیه به عنوان اصلی‌ترین منابع انتقال آلاینده به دریاچه از نظر فلزات سنگین"، دومین همایش و نمایشگاه تخصصی مهندسی محیط‌زیست، دانشگاه تهران، ۱۰ ص.

کرباسی، ع.، بیاتی، نبی بیدهندی، غ.، غضبان، ف.، کوبی، ش.، (۱۳۸۹). "نفیک شیمیایی عناصر و بررسی شدت آلودگی در رسوبات رودخانه سیاهرود"، **مجله محیط‌شناسی**، شماره ۳۵، ۱۱-۲۰ ص.

کریمی، م.، اشرفی‌نای جهرمی، م.، قطمیری، ح.، (۱۳۹۱)، "اثرات پتروشیمی شیراز بر هیدروژئوشیمی و کیفیت آب رودخانه کر"، ششمین همایش ملی و نمایشگاه تخصصی مهندسی محیط‌زیست" تهران، ۹ ص.

کریمیان، آ.، جعفرزاده، ن.، نبی‌زاده، ر.، افخمی، م.، (۱۳۸۶)، "پهنه‌بندی کیفی آب رودخانه براساس شاخص WQI مطالعه موردی: رودخانه زهره"، دهمین همایش ملی بهداشت محیط، همدان، ۸ ص.

لیاقت، س.، اردبیلی، ا.، زراسوندی، ع.، (۱۳۸۰)، "پراکندگی و منشاء احتمالی فلزات سنگین در رسوبات دریاچه بختگان، استان فارس"، بیستمین گردهمایی علوم زمین، ۸ ص.

مر، ف.، سلاطی، س.، (۱۳۸۵)، "زمین شیمی شهری رودخانه خشک، شیراز"، ایران، دهمین همایش انجمن زمین‌شناسی ایران، دانشگاه تربیت مدرس، ۱۱ ص.

مطیعی، ه.، (۱۳۸۲)، "زمین‌شناسی ایران - چینه‌شناسی زاگرس"، انتشارات سازمان زمین‌شناسی کشور، تهران، ۵۸۳ ص.

مقیم، ه.، (۱۳۸۴)، "هیدروژئوشیمی"، چاپ اول، انتشارات دانشگاه پیام نور، تهران، ۲۱۳ ص.

موسوی حرمی، ر.، (۱۳۸۶)، "رسوب شناسی" چاپ یازدهم، انتشارات آستان قدس رضوی، مشهد، ۴۷۴ ص.

موسوی، ر.، میرگلوی بیات، ر.، معروفی، ص.، زارع ابیانه، ح.، (۱۳۸۸)، "ارزیابی کیفیت آب و تیپ هیدروشیمیایی رودخانه نکا، تجن، سفید رود از نظر شرب و کشاورزی"، همایش ملی بحران آب در کشاورزی و منابع طبیعی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد شهر ری، ۷ ص.

مهندسین مشاور سازه آب شفق، (۱۳۹۰)، "گزارش تلفیق مطالعات منابع آب حوضه آبریز رودخانه کرخه: جلد سوم- بیان آب در محدوده مطالعاتی چغلوندی"، ۶۵ ص.

مهندسین مشاور سامان آبراه، (۱۳۹۰)، "مطالعات نیمه تفصیلی آبهای زیرزمینی محدوده مطالعاتی چغلوندی: جلد دوم- گزارش زمین شناسی"، ۷۲ ص.

منابع لاتین

Adamo P., Arienzo M., Imperato M., Naimo D., Nardiet G., and Stanzione, D. (2005).

"Distribution and partition of heavy metals in surface and sub-surface sediments of Naples city port." **Chemosphere.**, Vol. 61, pp. 800–809.

Adriano D.C. (2001). " **Trace Elements in Terrestrial Environments.**" Springer, Berlin , Hei –delberg, university of Georgia Aitken, USA, P.867.

- Ahipathy M.V., Puttaiah E.T. (2006). "Ecological characteristics of Vrishabhavathy River in Bangalore (India)." **Environment Geology.**, Vol. 49, pp. 1217–1222.
- Akcay H., Oguz A., Karapire C. (2003). "Study of heavy metal pollution and speciation in BuyakMenderes and Gediz river sediments." **Water Research.**, Vol. 37, pp. 813–822.
- Alloway B.J. (1995). "**Soil processes and the behavior of heavy metals, in, heavy metal in soils.**" second Edition (B.J. Alloway. Ed.) Blackie, New York. pp. 11-37.
- Arvidson J.D. (2006). "Relationship of Forest Thinning and Selected Water Quality Parameters in the Santa Fe Municipal Watershed, New Mexico", Hydroscience Concentration Water Resources Program, University of New Mexico, p 57.
- Atgin R.S., El-Agha O., Zararsiz A., Kocatas A., Parlak H., Tuncel G. (2000). "Investigation of the sediment pollution in Izmir Bay: trace elements." **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy.**, Vol. 55, pp. 1151-1164.
- Bartarya S.K. (1993). "Hydrochemistry and rockweathering in a sub-tropical Lesser Himalayan river basin in Kumaun, India." **Journal of Hydrology.**, Vol. 146, PP. 149-174.
- Besnard E., Chenu C., Balesdent J., Puget P., Arrouays D. (1996). "Fate of particulate organic matter in soil aggregates during cultivation." **European Journal of Soil Science.**, Vol. 47, pp. 495–503.
- Bhardwaj V., Singh D.S., Singh A.K. (2010). "Water quality of the Chhoti Gandak River using principal component analysis, Ganga Plain, India." **Earth System Science.**, Vol. 119, pp. 117-127.
- Bhattacharya P, Jacks G, Ahmed K.M, Khan A.A, Routh J. (2002). "Arsenic in groundwater of the Bengal Delta Plain aquifers in Bangladesh." **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology.**, vol. 69, Vol. 538–545.
- Bhuiyan M.A.H., Parvez L., Islam M.A., Dampare S.B., Suzuki S. (2010). "Heavy metal pollution of coal mine-affected agricultural soils in the northern part of Bangladesh." **Journal of Hazardous Materials.**, Vol. 173, pp. 384–392.
- Bowen H.J.M. (1979). "**Environmental Chemistry of the Elements.**" Academic, London, New York, Toronto, pp. 333.

- Bradl H.B. (2005). “**Heavy metals in the environment. Interface science and technology.**” Vol. 6, series editor: A. Hubbard. Elsevier, p. 269.
- Chen C.W., Kao C.M., Chen C.F., Dong C.D. (2007). “Distribution and accumulation of heavy metals in the sediments of Kaohsiung Harbor, Taiwan.” **Chemosphere.**, Vol. 66, pp.1431–1440.
- Chen K., Jiao J., Huang J., Huang R. (2007). “Multivariate statistical evaluation of trace elements in groundwater in a coastal area in Shenzhen, China.” **Environmental Pollution.**, Vol. 147, pp. 771–780.
- Cheung K.C., Poon B.H.T., Lan C.Y., Wong M.H. (2003). “Assessment of metal and nutrient concentrations in river water and sediment collected from the cities in the Pearl River Delta, South China.” **Chemosphere.**, Vol. 52, PP. 1431–1440.
- Chopin E.I.B., Alloway B.J. (2007). “Distribution and mobility of trace elements in soils and vegetation around the mining and smelting areas of tharsis riotinto and Huelva, Iberian Pyrite Beltosw Spain.” **Water, Air and Soil pollution.**, Vol. 182, pp. 245-261.
- Davide V., Pardos M., Diserens J., Ugazio G., Thomas R., Dominik J. (2003). “Characterisation of bed sediments and suspension of the river Po (Italy) during normal and high flow conditions.” **Water Research.**, Vol. 37, pp. 2847–2864.
- Deutsch W.J. (1997). “**Groundwater geochemistry: fundamentals and application to contamination.**” CRC, Boca Raton, p. 232.
- Drever J.I. (1988). ”**The geochemistry of natural waters.**” (2nd ed.). Englewood Cliffs: Prentice-Hall, pp. 437.
- Dudkin O.B., Sandimirov S.S. (2007).” Geochemistry of Water–Rock Interaction in the Area of the Khibiny Alkaline Massif.” **Geochemistry International.**, Vol. 45, pp. 1103–1110.
- Eaton F.M. (1950). “Significance of carbonates in irrigation waters.” **Soil Science.**, Vol. 69, pp. 123– 133.
- Eby G.N. (2004). “**Principles of Enviromental Geochemistry , university of Massachussts.**” University Of Massachusetts, Lowell, THOMSON, PP.514.
- El Kashouty M., El Sayed E., Aly Kamel A. (2012). “The hydrochemical characteristics and evolution of groundwater and surface water in the western part of the River Nile,

- El Minia district, Upper Egypt.” **Arabian Journal of Geosciences.**, Vol. 5, pp. 637–652.
- EPA (2006). **Urban storm water preliminary data summary water.**”
epa.gov/scitech/.../2006_10_31_guide_stormwater_usw_b.pdf.
- Fan X., Cui B., Zhao H., Zhang Z., Zhang H. (2010). “Assessment of river water quality in Pearl River Delta using multivariate statistical techniques.” **Procedia Environmental Sciences.**, Vol. 2, pp. 1220–1234.
- Ficklin W.H., Plumlee G.S., Smith K.S., Mchugh J.B. (1992). “Geochemical classification of mine drainages and natural drainages in mineralized areas.” In: Kharaka Y. K. and Maest A. S. (eds), *Water-rock interaction*, Balkema, Rotterdam, Vol. 7, pp. 381-384.
- Folk R.L. (1954). “ The distinction between grain size and mineral composition in sedimentary rock nomenclature.” **The Journal of Geology.**, Vol. 62, pp. 344-359.
- Gaillardet J., Viers J., Dupre B. (2003). “Trace elements in river waters. In: Drever JI (ed) *Surface and ground water, weathering and soils* In: Holland HD, Turekian KK (eds) *Treatise on geochemistry.*” **Elsevier,Oxford.**, Vol. 5, pp. 225–227.
- Gibbs R.J. (1970). “Mechanism controlling world water chemistry.” **Science.**, vol. 17, pp. 1088–1090.
- Gupta S.A., Mahato P., Roy J.K., Datta R.N. (2008). “Geochemistry of groundwater, Burdwan District, West Bengal.” **Environment Geology.**” Vol. 53, pp. 1271–1282.
- Han G., Liu, C.Q. (2004).” Water geochemistry controlled by carbonate dissolution: a study of the river waters draining karst-dominated terrain, Guizhou Province, China .”**Chemical Geology.**, Vol. 204, pp. 1 – 21
- He Z.L., Yang X.E., Stoffella P.J. (2005). “Trace elements in agroecosystems and impacts on the environment.” **Trace Elements in Medicine and Biology.**, Vol. 19, pp. 125–140.
- Hem J.D. (1985). “**Study and Interpretation of the Chemical Characteristics of Natural Water.**” U.S. Geological Survey, Water Supply Paper 2254. Third Edition, P. 272.
- Hhuizenga J.M. (2004). “**Natural and anthropogenic influences on water quality: an example from rivers draining the Johannesburg Granite Dome.**” MS. Thesis, Rand Afrikaans University, P.83.

- Hoque R.R., Goswami K.G., Kusre·B.C., Sarma K.P. (2011). “Distribution and solid-phase speciation of toxic heavy metals of bed sediments of Bharali tributary of Brahmaputra River.” **Environmental Monitoring and Assessment.**, Vol. 177, pp.:457–466.
- Hounslow A. (1995). “**Water Quality Data: Analysis and Interpretation.**” CRC-Press, 1st edition, pp.416.
- Huang K.M., Lin S. (2003). “Consequences and implication n of heavy metal spatial variations in sediments of the Keelung River drainage basin, Taiwan.” **Chemosphere.**, Vol. 53, pp.1113–1121.
- Issa B.R., Arimoro F.O., Ibram M., Birma G.I., Fadairo E.A. (2011). “Assessment of Sediment Contamination by Heavy Metals in River Orogo (Agbor, Delta State, Nigeria).” **Current World Environment.**, Vol. 6, pp. 29-38.
- Jarup L., Akesson A. (2009). “Current status of cadmium as an environmental health problem.” **Toxicology and Applied Pharmacology.**, Vol. 238, pp. 201–8.
- Judova p., Jansky B. (2005). “Water quality in rural areas of the Czech Republic: Key study Slapanka River catchment.” **Limnologica.**, Vol. 35, pp.160–168.
- Kabata-Pendias A. (2011).“**Trace elements in soils and plants.**” 4rd ed. CRC Press. LLC, Boca Raton, pp 534.
- Kabata-Pendias A., Mukherjee A. B. (2007).“**Trace elements from soils to Human.**” Springer-Verlag Berlin Heidelberg, pp 561.
- Kabata-Pendias A., Pendias H. (2001).“**Trace elements in soils and plants.**” 3rd ed. CRC Press, Boca Raton, pp 413.
- Karrickhoff S.W. (1981). Semi-empirical estimation of sorption of hydrophobic pollutants on natural sedi-ments and soils.” **Chemosphere.**, Vol. 10, pp. 833 – 46.
- Kaushik A., Kansal A., Kumari S.M., Kaushik C.P. (2009). “Heavy metal contamination of river Yamuna, Haryana, India: Assessment by Metal Enrichment Factor of the Sediments.” **Journal of Hazardous Materials.**, Vol. 164, pp. 265–270.
- Kazi T.G., Arain M.B., Jamali M.K., Jalbani N., Afridi H.I., Sarfraz R.A. (2009). “Assessment of water quality of polluted lake using multivariate statistical techniques: A case study.” **Ecotoxicology and Environmental Safety.**, Vol. 72, pp. 301-309.

- Keskin T.E. (2010). "Nitrate and heavy metal pollution resulting from agricultural activity: a case study from Eskipazar (Karabuk, Turkey)." **Environment Earth Science.**, Vol. 61, pp. 703–721.
- Kohusova K., Havel L., Vlasak P., Tonika J. (2011). "A long-term survey of heavy metals and specific organic compounds in biofilms, sediments, and surface water in a heavily affected river in the Czech Republic." **Environmental Monitoring and Assessment.**, Vol. 174, pp.555–572.
- Kumpiene J., Lagerkvist A., Naurice C. (2008). "Stabilization of As, Cr, Cu, Pb and Zn in soil using amendements—a review." **Waste Management.**, Vol. 28, pp. 215–225.
- Li S., Gu S., Tan X., Zhang Q. (2009). "Water quality in the upper Han River basin, China: The impacts of land use/land cover in riparian buffer zone." **Journal of Hazardous Materials.**, Vol. 165, pp. 317–324.
- Li S., Li J., Zhang Q. (2011). "Water quality assessment in the rivers along the water conveyance system of the Middle Route of the South to North Water Transfer Project (China) using multivariate statistical techniques and receptor modeling." **Journal of Hazardous Materials.**, Vol. 195, pp. 306– 317.
- Li S., Zhang Q. (2010). "Spatial characterization of dissolved trace elements and heavy metals in the upper Han River (China) using multivariate statistical techniques." **Journal of Hazardous Materials.**, Vol. 176, pp. 579–588.
- Liu W.X., Li X.D., Shen Z.G., Wang D.C., Wai O.W.H., Li Y.S. (2003). "Multivariate statistical study of heavy metal enrichment in sediments of the Pearl River Estuary." **Environmental Pollution.**, Vol. 121, pp. 377–388.
- Lloyd J.W., Heathcote J.A. (1985). "**Natural inorganic hydrochemistry in relation to groundwater, an introduction.**" Clarendon Press, New York: Oxford University, Clarendon Press, p. 296.
- Luo L., Ma Y.B., Zhang S.Z., Wei D.P., Zhu Y.G. (2009). "An inventory of heavy metal inputs to agricultural soils in China." **Environmental Management.**, Vol. 90, pp. 2524–2530.
- Lustig S., Zang S., Beck W., Schramel P. (1998). "Dissolution of metallic platinum as water soluble species by naturally occurring complexing agents." **Microchimica Acta**, Vol. 129, pp.189–194.

- McKenna J.E. (2003). "An enhanced cluster analysis program with bootstrap significance testing for ecological community analysis." **Environmental Modelling and Software.**, Vol. 18, pp. 205-220.
- Mico C., Recatala L., Peris M., Sanchez J. (2006). "Assessing heavy metal sources in agricultural soils of an European Mediterranean area by multivariate analysis." **Chemosphere.**, Vol. 65, pp.863–872.
- Miguel E.D., Charlesworth S., Ordonez A., Seijas E. (2005). "Geochemical fingerprints and controls in the sediments of an urban river: River Manzanares, Madrid (Spain)." **The Science of The Total Environment.**, Vol.340, pp.137–148.
- Miller J. (2007) "**contaminated rivers.**" springer verlag., p.418.
- Mitchell R.L. (1974). "Trace element problems in Scottish soils." **Netherlands Journal of Agricultural Science.**, Vol. 22, pp. 295–304
- Muller G. (1979). "Index of geoaccumulation in the sediments of the Rhine River." **Journal of Geology.**, Vol. 2, pp. 108-118.
- Navas A., Lindhorfer H. (2003). "Geochemical speciation of heavy metals in semiarid soils of the central Ebro Valley (Spain)." **Environment International.**, Vol. 29, pp. 61–68.
- Neal C., Neal M., Hill L., Wickham H. (2006). "The water quality of the River Thames Basin of south/south-eastern England." **Science of the Total Environment.**, Vol. 360, pp. 254–271.
- Nicholson F.A., Smith S.R., Alloway B.J., Carlton-Smith C., Chambers B.J. (2003). "An inventory of heavy metals inputs to agricultural soils in England and Wales." **Science Total Environment.**, Vol. 311, pp. 205–219.
- Nriagu J O., Pacyna J.M. (1988). "Quantitative assessment of worldwide contamination of air, water and soils by trace metals." **Nature.**, Vol. 333, pp. 134–139.
- Oinam J.D., Ramanathan A.L., Singh G. (2012). "Geochemical and statistical evaluation of groundwater in Imphal and Thoubal district of Manipur, India." **Journal of Asian Earth Sciences.**, Vol. 48, pp. 136–149.

- Perry C., Taylor K. (2007). “**Environmental Sedimentology.**” Department of Environmental and Geographical Sciences, Manchester Metropolitan University, p. 452.
- Phiri O, Mumba P., Moyo B.H.Z., Kadewa W. (2005). “Assessment of the impact of industrial effluents on water quality of receiving rivers in urban areas of Malawi, Int.” **Environment Science Technology.**, Vol. 2, pp. 237–244.
- Piper A.M. (1944). “A graphical procedure in the geochemical interpretation of water-analysis.” **American Geophysical Union Transactions.**, Vol. 25, pp. 914-923.
- Praveena S.M., Aris A.Z., Radojevic M. (2010). “Heavy Metals Dyanamics and Source In Intertidal Mangrove Sediment of Sabah, Borneo Island.” **Environment Asia.**, Vol. 3, pp. 79-83.
- Rasouli F., Kiani Pouya A., Cheraghi S.A.M. (2011). “Hydrogeochemistry and water quality assessment of the Kor– Sivand Basin, Fars province, Iran.” **Environmental Monitoring and Assessment.**, Vol. 184 , pp. 4861-4877.
- Richards L.A. (1954). “**Diagnosis and improvement of saline and alkali soils.**” USDA handbook, No 60, pp. 166.
- Romic M., Romic D. (2003). “Heavy metal distribution in agricultural top soils in urban area, Environ.” **Journal of Geology.**, Vol. 43, pp. 795–805.
- Rose A.W., Hawkes H.E., Webb J.S. (1979). “**Geochemistry in mineral Exploration.**” Acaemic Press, London, Newyork, Toronto, Sydniy, p. 657.
- Rubio B., Nombela M.A., Vilas F. (2000). “Geochemistry of major and trace elements in sediments of the Ria de Vigo (NW Spain): an assessment of metal contamination.” **Marine Pollution Bulletin.**, Vol. 40, pp. 968–980.
- Salomons W., De Groot A.J. (1978). ”Pollution history of trace elements in sediments, as affected by the Rhine River.” **Environmental Biochemistry.**, Vol. 1, pp. 149 – 62.
- Salomons W., Forstner U. (1984). “**metal in the hydrocycle.**” Springer verlage, Newyork., p 349.
- Sawyer C.N., McCarty P.I. (1967). ”**Chemistry for sanitary engineers.**” 2nd ed, New York: McGraw-Hill, p. 518.
- Sawyer G.N., McMcartly D.L., Parkin G.F. (2003) “**Chemistry for environmental engineering and science.**” New York: McGraw Hill. P.752.

- Schoeller H. (1965). "Hydrodynamique dans le karst Hydrodynamics of karst." Actes du Colloques de Doubronik. IAHS/UNESCO, Wal-lingford, pp. 3–20 .
- Shajan K.P. (2001)."Geochemistry of Bottom Sediments from a River-Estuary-Shelf Mixing Zone on the Tropical Southwest Coast of India." **Bulletin of the Geological Survey of Japan.**, Vol. 52, pp. 371-382.
- Shanmugam p., Ambujam N.K. (2012). "A hydrochemical and geological investigation on the Mambakkam mini watershed, Kancheepuram District, Tamil Nadu." **Environmental Monitoring and Assessment.**, Vol. 184, pp. 3293– 3306.
- Shrestha S., Kazama F. (2007). "Assessment of surface water quality using multivariate statistical techniques: a case study of the Fuji river basin, Japan." **Environment Modelling and Softwater.**, Vol. 22, pp. 464-475.
- Siebielec G., Chaney R.L. (2006). "Manganese fertilizer requirement to prevent manganese deficiency when liming to remediate Ni-phytotoxic soils." **Communications in Soil Science and Plant Analysis.**, Vol. 37, pp.1–17
- Singh K.p., Malik A., Mohan D., Sinha S. (2004). "Multivariate statistical techniques for the evaluation of spatial and temporal variations in water qualityof Gomti River (India)—a case study." **Water Research.**, Vol. 38, pp. 3980–3992.
- Six j., Conant R.T., Paul E.A., Paustian K. (2002). "Stabilization mechanisms of soil organic matter: Implications for C-saturation of soils." **Plant and Soil.**, Vol. 241, pp. 155–176.
- Soares H.M.V.M., Boaventura R.A.R., Machado A.A.S.C., Esteves da Silva J.C.G. (1999). "Sediments as monitors of heavy metal contamination in the Ave river basin (Portugal): multivariate analysis of data." **Environmental Pollution.**, Vol. 105, pp. 311-323.
- Song Y., Junfeng J.I., Yang Z., Yuan X., Mao C., Frost R.L., Ayoko G.A. (2012). "Geochemical behavior assessment and apportionment of heavy metal contaminants in the bottom sediments of lower reach of Changjiang River." **Catena.**, Vol, 85. pp. 73– 81.

- Sonkamble S., Sahya A., Mondal N.C., Harikumar P. (2012). "Appraisal and evolution of hydrochemical processes from proximity basalt and granite areas of Deccan Volcanic Province (DVP) in India." **Journal of Hydrology.**, Vol. 438–439, pp. 181–193.
- Srinivasamoorthy K., Vasanthavigar M., Vijayaraghavan K., Sarathidasan R., Gopinath S. (2013). "Hydrochemistry of groundwater in a coastal region of Cuddalore district, Tamilnadu, India: implication for quality assessment." **Arabian Journal of Geosciences.**, Vol. 6, pp. 441-454.
- Subba Rao N. (2006) "Seasonal variation of groundwater quality in a part of Guntur district, Andhra Pradesh, India." **Environmental Geology.**, vol. 49, pp. 413–429.
- Subramanian V., Saxena K. (1983). "Hydrogeochemistry of groundwater in the Delhi region of India." **Relation of Groundwater Quality and Quantity (Proceedings of the Hamberg Symposium).**, vol. 146, pp. 307– 316.
- Sundaray S.K., Nayak B.B., Bhatta D. (2009). "Environmental studies on river water quality with reference to suitability for agricultural purposes: Mahanadi river estuarine system, India – a case study." **Environmental Monitoring and Assessment.**, Vol. 155, pp. 227–243.
- Suthar S., Nema A.K., Chabukdhara M., Gupta S.K. (2009) "Assessment of metals in water and sediments of Hindon River, India: Impact of industrial and urban discharges." **Journal of Hazardous Materials.**, Vol. 171, pp. 1088-1095.
- Tank D.K., Chandel C.P.S. (2010). "A hydrochemical elucidation of the groundwater composition under domestic and irrigated land in Jaipur City." **Environmental Monitoring and Assessment.**, Vol. 166, pp. 69–77.
- Tanrıverdi C., Alp A., Demirkıran A. R., Uckarde F. (2010). "Assessment of surface water quality of the Ceyhan River basin, Turkey." **Environmental Monitoring and Assessment.**, Vol.167, pp. 175–184.
- Tatawat R.K. (2008). "Quality of ground water of Jaipur-city, Rajasthan, (India) and its suitability for domestic and irrigation purposes." **Applied geology and environmental research.**, Vol. 6, pp. 79-88.
- Tian Y.H., Ying B., Yang L.Z., Yin S.X., Zhu Z.L. (2007). "Nitrogen runoff and leaching losses during rice-wheat rotation in Taihu Lake Region, China." **Pedosphere.**, Vol. 17, pp. 445-456.

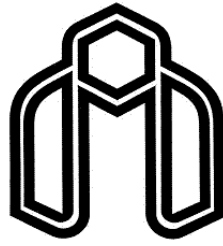
- Valdes J., Vargas G., Sifeddine A., Ortlieb L., Guinez M. (2005). "Distribution and enrichment evaluation of heavy metals in Mejillones Bay (23 S), Northern Chile: Geochemical and statistical approach." **Marine Pollution Bulletin.**, Vol. 50, pp. 1558–1568.
- Varol M. (2011). "Assessment of heavy metal contamination in sediments of the Tigris River (Turkey) using pollution indices and multivariate statistical techniques." **Journal of Hazardous Materials.**, Vol. 195, pp.355– 364.
- Varol, M., Sen, B. (2012). "Assessment of nutrient and heavy metal contamination in surface water and sediments of the upper Tigris River, Turkey." **Catena.**, Vol. 92, pp. 1-10.
- Wardas M., Budek L., Rybicka E.H. (1996). "Variability of heavy metals content in bottom sediments of the Wilga River, a tributary of the Vistula River (Krakow area, Poland)." **Applied Geochemistry.**, Vol. 11, pp. 197-202.
- WHO. (2004). "In: Guidelines for Drinking-Water Quality third edition World Health Organization." **Geneva.**, Vol. 1—Recommendations.
- WHO. (2011) "**Guidelines for Drinking– Water Quality**" World Health Organization, 4rd ed, pp. 564.
- Wilcox L.V. (1955). "**Classification and Use of Irrigation Waters.**" US Department of Agriculture. Cire. 969, Washington D.C. USA. pp. 19.
- Wong C.S.C., Li X.D. (2004). "Pb contamination and isotopic composition of urban soils in Hong Kong." **Science Total Environment.**, Vol. 319, pp. 185–195.
- Wu M.L., Wang Y.S., Sun C.C., Wang, H.L., Dong, J.D., Yin, J.P. (2010). "Identification of coastal water quality by statistical analysis methods in Daya Bay, South China Sea." **Marine Pollution Bulletin.**, Vol. 60, pp. 852-860.
- Xiao J., Jin Z.D. Ding H., Wang J., Zhang F. (2012). "Geochemistry and solute sources of surface waters of the Tarim River Basin in the extreme arid region, NW Tibetan Plateau." **Journal of Asian Earth Sciences.**, Vol. 54–55, pp. 162–173.
- Yang L., Song X., Zhang Y., Yuan R., Ma Y., Han D., Bu H. (2012). "A hydrochemical framework and water quality assessment of river water in the upper reaches of the Huai River Basin, China." **Environment Earth Science.**, Vol. 67, pp. 2141–2153.

Zhang J., Huang W.W. (1993). "Dissolved trace metals in the Huanghe: the most turbid large rive in the World." **Water Resources Research.**, Vol. 27, pp. 1–8.

Abstract

Ka-Ka Reza river is one of the major rivers flowing in the Chaghlvandi catchment Lorestan province. The purpose of this study is to assess water quality and geochemistry of river sediments and their possible pollution. For this purpose, 15 water samples and bed sediment samples were collected along the river. In order to evaluate the hydrochemical quality of water samples concentration of main anions and cations, also nitrates and heavy metals were measured. The concentrations of heavy metals and some physicochemical parameters (organic matter content, texture and pH) of sediment samples were also determined using standard methods. The results of hydrochemical analyses showed that the quality of Ka-Ka Reza river is mainly influenced by lithological units out cropped around the river. Concentration of major ions in the river water exhibited a decreasing trend, which is due to increased discharge of water along the river. Interpretation of water quality data reveals that main hydrochemical type of water samples is calcic bicarbonate, hard and alkaline in nature. Processes such as dissolution, ion exchange, and human inputs lead to changes in concentrations of anions, cations and water quality. Based on calculation of saturation Indexes, the water samples are under-saturated with regard to halite, anhydrite and gypsum while are saturated relative to calcite and dolomite. It was also found that the river water is generally suitable for drinking purposes and slightly saline for irrigation purposes. In terms of heavy metals concentration, the river water is not yet contaminated, concentration of all metals are lower the permissible limits recommended by WHO. Granulometric analysis revealed that the sediment samples are texturally sandy gravel, gravel sandy, sandy gravel mud and gravel. Results of geochemical analyses also showed that sediment samples have low content of As, Cr, Zn, Cu and Ni compared to their corresponding concentrations in world mean sediments whereas Cd concentration in all sediment samples is higher than its limit. Calculation of geoaccumulation indexes for metals revealed that the sediment samples are not contaminated by heavy metals such as Cr, Fe, Ni, Cu and Pb and Cd concentration in same sampling points leads to low contamination. Based on the results of the multivariate statistical analyses it was found that Fe, Ni, Zn and Cr are mainly from natural origin whereas Pb, Cd and As in sediments are likely to be from anthropogenic source (Agricultural and urban runoff).

Keywords: Ka-Ka Reza river, pollution, Sediment, Water, Lorestan



Shahrood University of Technology
Faculty of Earth Sciences

Water chemistry and geochemical characteristics of bed
sediments of the Ka-Ka Reza stream, Lorestan Province

Seyyede Maryam Hayatolgheyb

Supervisor

Dr. A. Qishlaqi

Advisor

Dr. H. Jafari

January 2014