



<https://jssr.ui.ac.ir/?lang=en>


Journal of Stratigraphy and Sedimentology Researches  
E-ISSN: 2423-8007  
Vol. 38, Issue 2, No. 87, Summer 2022, pp 13-34  
Received: 24.01.2022 Accepted: 15.08.2022

**Research Paper**

**Contamination assessment and chemical speciation of potentially toxic elements in surface sediments of the Karoon River, Ahwaz city district**

**Faezeh Motie Tabar**

MSc. Department of Hydrogeology and Environmental Geology, Faculty of Earth Sciences, Shahrood University of Technology, Shahrood, Iran  
faezehmotie@shahroodut.ac.ir

**Giti Forghani Tehrani** 

Assistant Professor, Department of Hydrogeology and Environmental Geology, Faculty of Earth Sciences, Shahrood University of Technology, Shahrood, Iran

forghani@shahroodut.ac.ir

**Soghra Rostami**

Khuzestan Department of Environment, Ahwaz, Iran  
Rostami\_khu@yahoo.com

**Abstract**

The present study aims to evaluate the concentration and speciation of potentially toxic elements in surface sediments of Karoon River in Ahwaz district. For these purposes, 14 surface samples were collected. The total concentration of major and trace elements was determined by an ICP-OES instrument. A five-stage sequential extraction procedure was applied to investigate the fractionation of potentially toxic elements. The pH, organic matter, carbonate content, and cation exchange capacity of the sediments vary between 7- 8.9, 0.4 to 4.9 %, and 5.4 to 12.6 meq/100 g, respectively. Geo-accumulation index values show that the studied samples are classified as non-polluted to slightly polluted sediments. The sequential extraction analysis indicates that 78 %, 77.6%, 61.8 %, 73 %, 65.8 %, 85.8 %, and 60.9% of total Cu, Pb, Cd, Zn, Ni, As, Cr content, respectively, are present in the non-residual phases; therefore, these elements are mainly from anthropogenic sources. Considering the chemical fractionation of the studied elements in the sediments of the Karoon River, Cd has the highest bioaccessibility, whereas Cu and Cr are not bioaccessible.

**Keywords:** Karoon River, Sediment, Toxic Elements, Chemical Speciation.

**Introduction**

Rivers are one of the most important aquatic ecosystems that are highly prone to be polluted through sewage discharge. Potentially toxic elements are typically considered the most significant inorganic pollutants, since they are not degradable through natural processes and, finally, are accumulated in the food chain (Nemati et al. 2011). Potentially toxic elements enter the various compartments of the environment through natural (i.e., erosion and weathering processes) and anthropogenic sources (the most important of which is the discharge of industrial, agricultural, and municipal wastewater) (Krishna and Govil 2005; Wang and Qin 2005). Bed river sediments are considered as a main pollutant sink that accumulates toxic metals, and therefore, the composition of river sediments is considered as an important index for the assessment of river pollution status (Yuan et al. 2004; Bermejo et al. 2003).

The total concentration of potentially toxic elements in

sediments is not a proper criterion for assessing the bioaccessibility, mobility, and toxicity of elements. In order to evaluate the pollution level of a river system, both total and bioaccessible concentrations of elements must be considered. For this purpose, the chemical form of elements must be determined using sequential extraction procedures (Zhang et al. 2020a) in which different forms of a target element (i.e., exchangeable, acid-soluble, reducible, oxidizable, and residual forms) are determined using successive extraction stages.

The Karoon River is the longest river flowing in Iran (950 km) that passes through Ahwaz city. During the past years, untreated wastewater from agricultural, industrial and municipal sources has been discharged into the Karoon River. The present study aims to assess the pollution of the Karoon River sediments, and to investigate the bioaccessibility of toxic elements using a sequential extraction method.

\*Corresponding author

Motie Tabar F, Forghani Tehrani G, and Rostami, S. (2022). Contamination assessment and chemical speciation of potentially toxic elements in surface sediments of the Karoon River, Ahwaz city district *Journal of Stratigraphy and Sedimentology Researches*, 38(2), 13-34.

2423-8007 / © 2022

This is an open access article under the CC BY-NC-ND 4.0 License (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).



<http://dx.doi.org/10.22108/jssr.2022.132433.1224>



<https://dorl.net/dor/20.1001.1.20087888.1401.38.2.2.7>

## Materials & Methods

Fourteen surface sediment samples (0-5 cm) were collected using a Van Veen Grab sampler. The samples were air-dried at room temperature. After sample crushing, the samples were divided into two portions: one portion was sieved through a stainless steel sieve (230 mesh) for major and trace metal extraction. The second part was kept untreated to measure some physico-chemical properties (i.e., pH, carbonate content, organic matter content, and cation exchange capacity). The pH was determined using the standard method of USEPA (USEPA 1998, METHOD 9045D) by AZ-8601 pH-meter. Organic matter content, carbonate content, and CEC were determined using oxidation with  $K_2Cr_2O_7 - H_2SO_4$  (Chopin and Alloway 2007), the reverse titration method, and the USEPA method (USEPA 1998, method 9081A), respectively.

The total concentration of major and trace elements in the studied samples was measured using an ICP-OES instrument (Model: Varian-735) after a strong acid digestion method ( $HF+HCl+HClO_4+HNO_3$ ). The detection limit of the ICP-OES instrument for Cr, Cu, Ni, Pb, Zn, As and Cd was 1, 1, 1, 1, 0.5, and 0.1 mg/kg, respectively. To evaluate the accuracy of the obtained data, international reference materials and blank samples were applied, whereas to assess the precision of data, four measurements were recorded for each element in the sediment sample.

In order to investigate the chemical form of the target elements in the sediment samples, the sequential extraction method introduced by Tessier et al. (1979) was applied in which five successive extractions were carried out to obtain exchangeable, bound to carbonates, oxides, organic matter, and silicates.

## Discussion of Results & Conclusions

Sediment's pH plays a pivotal role in the mobility and toxicity of target elements (Liang et al. 2017). The pH of the studied samples varied between 7 and 8.9 (average value of 7.6). The neutral-alkaline pH of the samples may result in lower accessibility of metals, whereas the accessible fraction of metalloids (e.g., arsenic) usually increases at higher pH values. The organic matter enhances the sorption capacity of sediments. The organic matter content of the samples varied from 0.4 to 4.9 %. The highest organic matter was recorded at sampling site S8, in which a high amount of household and agricultural wastewaters are discharged into the river. Cation exchange capacity is influenced by the presence of clay minerals, Fe-Mn oxides, and organic matter in the sediments. Higher CEC values will result in a higher concentration of bioaccessible metals. CEC values of the studied samples varied between 5.4 and 12.6 (average value of 8.7) meq/100g. The relatively low values of CEC are perhaps due to the high content of sand particles and carbonate phases. The carbonate content of the samples varied between 22.5 and 49 % (average value of 40.3 %), which is in accordance with the neutral to alkaline pH of the samples. The high content of carbonate phases may enhance the sorption of Cd, Pb, and Mn (Sungur et al. 2015).

The average content of toxic elements in the studied sediments followed a decreasing order (mg/kg): Cr (108.1) > Zn (67.1) > Ni (52.1) > Cu (31) > Pb (19.1) > As (4.7) > Cd (0.2).

In the studied sediment samples, the concentration of Cr was higher than the average concentration of crust sediment, probably due to the discharge of industrial wastewater and /or natural inputs. In order to assess the environmental risks

imposed by toxic elements in the studied sediment samples, the obtained results were compared with sediment quality guidelines (SQGs) provided by Macdonald et al. (2000). The Zn, Cd, and As content in all samples (except for sampling site S13 for Zn) was lower than Threshold Effect Concentration (TEC) and Probable Effects Concentration (PEC) values, indicating the lack of negative impacts of toxic elements on aquatic organisms (Xu et al. 2017; Zhang et al. 2020b). At all sampling sites (except S1, S10, and S14), Ni concentrations were higher than TEC at sampling sites S1, S10, and S14, and higher than PEC at sampling sites S3-S9, S11, and S13. The concentration of Cu in all sampling sites was lower than PEC, and its value was lower than TEC in sampling sites S1, S4-S6, S10-S12, and S14. The concentration of Cr in all sampling sites was higher than TCE, and in sampling sites S1, S8, S9 and S12-S14 was lower than PEC. Based on SQG values, the sediments of the Karoon River are polluted with Cr and Ni. The obtained results indicate that the sampling site S13 has the highest concentration of Cu, Zn, Ni, and As, probably due to the discharge of different industrial, municipal and agricultural wastewater into the river. Based on the geoaccumulation index values, the studied samples were classified as unpolluted with As, Cu, and Zn, and are classified as unpolluted to slightly polluted with Ni, Pb, Cd, and Cr. The Potential ecological risk index (PERI) of the samples showed that the studied sediments were classified as low levels of pollution with Cu, Pb, Zn, Cr, As and Ni, whereas they were classified as moderately polluted with Cd.

Sequential extraction analysis indicated that Cu, Cd, Zn, Ni, Pb, and As were mainly present as non-residual fractions. Therefore, the bioaccessibility of these elements was high, indicating the impact of anthropogenic sources on the pollution of sediments. Moreover, the high concentration of these elements in non-residual fractions showed that they were mainly from anthropogenic sources. The fractionation trend indicated that Cr was considerably associated with residual phases, which showed the natural source and low bioaccessibility of this metal. In general, fractionation results indicated that the chemical affinity of the studied elements, as well as their source, influenced the chemical speciation of metals and metalloids in the sediment samples of the Karoon River. Individual and Global Contamination Factors (ICF and GCF) were measured based on sequential extraction data. ICF values of the potentially toxic elements followed the decreasing trend as: As (6.5) > Pb (3.5) > Cu (3.3) > Zn (2.8) > Cd (2) > Ni (1.8) > Cr (0.6). Therefore, As and Cr have the lowest and highest pollution hazard, respectively. GCF values indicated that samples S3, S5, and S8 were the most polluted sediments in the study area. Considering the Risk Assessment Code values (Pan et al. 2013), the studied samples were classified as moderately polluted with Cr and Cu, highly polluted with Ni, Zn, Pb, and As, and extremely polluted with Cd.

In conclusion, Cr concentration in all studied samples was higher than mean sediments, crust, and shales compositions. The most polluted sampling site was located near the discharge points of industrial wastewaters into the River. The results of sequential extraction analysis indicated that the As, Cd, Ni, Cu, Pb, and Zn were mainly from anthropogenic sources, whereas Cr was dominantly from natural inputs. Based on the obtained results, Cd, Pb and Zn were mobile and bioaccessible, and may induce environmental risks to the aquatic system of the Karoon River.



مقاله پژوهشی

## ارزیابی آلودگی و بررسی فرم شیمیایی عناصر بالقوه سمی در رسوبات سطحی رودخانه کارون در محدوده شهر اهواز

فائزه مطیعی تبار، کارشناسی ارشد، گروه آب‌شناسی و زمین‌شناسی زیست‌محیطی، دانشکده علوم زمین، دانشگاه صنعتی شاهرود،

شاهرود، ایران

faezehmotie@shahroodut.ac.ir

گیتی فرقانی تهرانی\*<sup>ID</sup>، استادیار، گروه آب‌شناسی و زمین‌شناسی زیست‌محیطی، دانشکده علوم زمین، دانشگاه صنعتی شاهرود،

شاهرود، ایران

forghani@shahroodut.ac.ir

صغری رستمی، کارشناس اداره کل حفاظت محیط‌زیست خوزستان، اهواز، ایران

rostami\_khu@yahoo.com

### چکیده

هدف از انجام این پژوهش، ارزیابی غلظت و بررسی فرم شیمیایی عناصر بالقوه سمی در رسوبات رودخانه کارون در محدوده شهر اهواز است. به این منظور، ۱۴ نمونه از رسوبات سطحی (۵-۰ cm) جمع‌آوری و آماده‌سازی شد و غلظت کل عناصر اصلی و جزئی پس از هضم اسیدی قوی نمونه‌ها، با استفاده از دستگاه ICP-OES تعیین شد. برای بررسی فرم شیمیایی عناصر بالقوه سمی، از روش استخراج ترتیبی ۵ مرحله‌ای استفاده شد. نتایج به‌دست‌آمده نشان می‌دهد pH رسوبات در محدوده ۷ تا ۸/۹، میزان ماده آلی در محدوده ۰/۴ تا ۴/۹ درصد، مقدار کربنات در محدوده ۲۲/۵ تا ۴۰ درصد و ظرفیت تبادل کاتیونی نمونه‌ها در محدوده ۵/۴ تا ۱۲/۶ میلی‌اکی‌والان بر ۱۰۰ گرم متغیر است. براساس مقادیر ضریب زمین‌انباشت، رسوبات رودخانه کارون از نظر کیفیت زیست‌محیطی در رده غیرآلوده تا کمی آلوده قرار دارد. براساس نتایج به‌دست‌آمده از روش استخراج ترتیبی، ۷۸ درصد مس، ۷۷/۶ درصد سرب، ۶۱/۸ درصد کادمیم، ۷۳ درصد روی، ۶۵/۸ درصد نیکل، ۸۵/۸ درصد آرسنیک و ۶۰/۹ درصد کروم در فازهای غیرباقی‌مانده قرار دارند؛ بنابراین این عناصر منشأ عمدتاً انسان‌زاد دارند. با توجه به درصد همراهی عناصر در فازهای تبادل‌پذیر و متصل به کربنات، در رسوبات رودخانه کارون کروم و مس کمترین زیست‌دسترس‌پذیری و کادمیم بیشترین زیست‌دسترس‌پذیری را دارد.

واژه‌های کلیدی: رودخانه کارون، رسوب، عنصر سمی، فرم شیمیایی.

\* نویسنده مسئول

مطیعی تبار، ف؛ فرقانی تهرانی، گ. و رستمی، ص. (۱۴۰۱). «ارزیابی آلودگی و بررسی فرم شیمیایی عناصر بالقوه سمی در رسوبات سطحی رودخانه کارون در محدوده شهر اهواز». پژوهش‌های چینه‌نگاری و رسوب‌شناسی، ۳۸(۲): ۱۳-۳۴.



## مقدمه

ورود به محیط آبی از طریق فرآیندهای فیزیکی، شیمیایی و یا زیستی در رسوبات نهشته می‌شوند.

اندازه‌گیری غلظت کل<sup>۳</sup> عناصر بالقوه سمی در رسوبات تنها می‌تواند برای ارزیابی شدت آلودگی محیط مناسب باشد، اما نمی‌تواند اطلاعاتی درباره زیست‌دسترس‌پذیری، تحرک و سمیت عناصر در اختیار قرار دهد. برای یک ارزیابی دقیق علاوه بر اندازه‌گیری غلظت کل عناصر بالقوه سمی، باید محتوای زیست‌دسترس‌پذیر عناصر بررسی شود تا بتوان اثر آلاینده‌ها را بر بخش‌های مختلف محیط و احتمال انتقال یا تحرک آنها را در محیط پیش‌بینی کرد. به‌منظور ارزیابی تحرک و زیست‌دسترس‌پذیری عناصر بالقوه سمی، مطالعه فرم شیمیایی عناصر الزامی و با استفاده از روش‌های استخراج ترتیبی<sup>۴</sup> قابل بررسی است (Zhang et al. 2020a). روش‌های استخراج ترتیبی به‌طور کلی بر این اصل استوارند که زیست‌دسترس‌پذیری عناصر بالقوه سمی، به نحوه حضور آنها در فاز جامد بستگی دارد (Li et al. 2009). تسیر و همکاران (Tessier et al. 1979) برای اولین بار روشی را برای بررسی فرم شیمیایی عناصر در نمونه‌های جامد ارائه داده‌اند. با وجود اینکه طی سال‌های اخیر تغییرات و تصحیحاتی بر این روش اعمال شده است، اما هنوز این روش گسترده‌ترین و پذیرفته‌ترین روش برای تعیین فرم شیمیایی عناصر در نمونه‌های خاک و رسوبات است. این روش شامل ۵ مرحله است و با استفاده از عوامل مختلف شیمیایی، ۵ گروه از شکل‌های اصلی عناصر شامل جزء متبادل‌پذیر، جزء متصل به کربنات، جزء متصل به اکسیدهای آهن و منگنز، جزء متصل به ماده آلی و جزء باقی‌مانده را استخراج می‌کند. در تفسیر نتایج آنالیزهای استخراج ترتیبی، همواره باید محدودیت‌های این روش را نیز در نظر داشت. مهم‌ترین محدودیت‌های روش استخراج ترتیبی عبارتند از: ۱- گزینشی بودن واکنشگرها؛ ۲- شرایط متغیر آزمایشگاهی؛ ۳- مشکل بودن

رودخانه‌ها از مهم‌ترین اکوسیستم‌های آبی‌اند و به دلیل دسترس‌پذیری آسان برای تخلیه انواع فاضلاب‌ها، بسیار مستعد آلودگی به انواع آلاینده‌های میکروبی، آلی و غیرآلی‌اند. عناصر بالقوه سمی<sup>۱</sup> از مهم‌ترین آلاینده‌های غیرآلی محیط‌زیست به شمار می‌روند. یکی از مهم‌ترین خواص عناصر بالقوه سمی که آنها را از دیگر آلاینده‌های زیست‌محیطی متمایز می‌کند، این است که آنها در محیط‌زیست تجزیه‌پذیر نیستند و فقط می‌توانند در اجزای مختلف یک اکوسیستم طبیعی انتقال و تجمع یابند و به این وسیله وارد زنجیره غذایی شوند و سلامت عمومی را به خطر اندازند (Nemati et al. 2011). عناصر بالقوه سمی از طریق منابع مختلف (طبیعی و انسان‌زاد) به رودخانه‌ها راه می‌یابند و در آب و رسوبات بستر رودخانه جمع می‌شوند. مهم‌ترین منابع طبیعی ورود عناصر بالقوه سمی شامل هوازدگی، فرسایش سنگ و مهم‌ترین منابع انسانی آنها شامل تخلیه فاضلاب‌های شهری، صنعتی و کشاورزی است (Krishna and Govil 2005; Wang and Qin 2005). رسوبات به‌عنوان مخزن آلاینده‌ها عمل می‌کنند و آلاینده‌های ناشی از این منابع را دریافت و جذب می‌کنند (Yuan et al. 2004)؛ از این رو یک شاخص مهم برای تعیین آلودگی رودخانه‌ها محسوب می‌شوند (Bermejo et al. 2003). از سوی دیگر رسوبات می‌توانند یک منبع بالقوه آلاینده در هنگام تغییر شرایط محیطی باشند (Demirak et al. 2006). رسوبات رودخانه‌ها معمولاً از ذرات ریز کانیایی با ظرفیت تبادل کاتیونی<sup>۲</sup> (CEC) زیاد مانند کانی‌های رسی، اکسیدهای آهن و مواد آلی تشکیل شده‌اند. تمرکز عناصر بالقوه سمی در رسوبات به ویژگی‌های فیزیکی شیمیایی رسوبات (مانند ظرفیت تبادل کاتیونی، ترکیب کانی‌شناسی، مقدار ماده آلی) و خصوصیات آب (pH، هدایت الکتریکی، پتانسیل رداکس) وابسته است. عناصر بالقوه سمی پس از

<sup>3</sup> Total Concentration

<sup>4</sup> Sequential Extraction

<sup>1</sup> Potential toxic elements

<sup>2</sup> Cation exchange capacity

و ته‌نشین شده‌اند. در محدوده شهر اهواز، بستر سنگی تناوبی از لایه‌های ماسه‌سنگ، سیلتستون و گل‌سنگ است. در بخش‌های شمال غربی و شمال شرقی دشت، ضخامت آبرفت کاهش می‌یابد و سازند آجاجاری به سن پلیوسن، به شکل رانده شده بر رسوبات جوان عهد حاضر رخمون پیدا می‌کند.

### روش انجام تحقیق

#### نمونه‌برداری و آماده‌سازی نمونه‌ها

پس از بررسی‌های میدانی و مشخص کردن مناطق تخلیه فاضلاب، ۱۴ ایستگاه انتخاب شد (شکل ۱). نمونه‌های رسوب سطحی (۵-۰ cm) از کناره کانال رودخانه با استفاده از دستگاه ون ون گرب<sup>۱</sup> در سال ۱۳۹۸ برداشته و تا زمان رسیدن به آزمایشگاه در کیسه‌های پلی اتیلن و دمای ۴ درجه سانتی‌گراد نگهداری شد. موقعیت هر ایستگاه با استفاده از دستگاه GPS ثبت شد. پس از انتقال نمونه‌ها به آزمایشگاه، نمونه‌های رسوب در معرض هوای آزاد قرار داده شدند تا کاملاً خشک شوند، سپس قطعات گیاهی و سنگی به دقت از نمونه‌ها جدا شد و پس از خرد کردن کلوخه‌ها با دست، نمونه‌ها به دو بخش تقسیم شدند. بخشی از نمونه، که برای اندازه‌گیری غلظت کل و فرم شیمیایی عناصر شد، از الک ۲۳۰مش عبور داده شد. این کسر که به‌طور کلی از ذرات سیلت و رس تشکیل شده است، از نظر شیمیایی فعال‌ترین و متحرک‌ترین فاز است و در حمل آلاینده‌ها اهمیت زیادی دارد (Gong et al. 2014)، زیرا عناصر بالقوه سمی معمولاً بر سطوح کانی‌های رسی، اکسیدهای آبدار و مواد آلی تجمع می‌یابند که همه آنها به‌طور معمول در اندازه‌های کوچک یافت می‌شوند. بخش دوم نمونه‌ها (الک‌نشده)، برای اندازه‌گیری پارامترهای فیزیکی-شیمیایی (pH، ماده آلی، ظرفیت تبادل کاتیونی و میزان کربنات کلسیم) استفاده شد. pH نمونه‌های رسوب با استفاده از روش استاندارد سازمان حفاظت محیط‌زیست آمریکا (USEPA 1998, METHOD 9045D) با pH متر مدل

جداکردن ترکیباتی که باید مطالعه شوند؛ ۴- غلظت کم عناصر در یک فاز خاص؛ ۵- توزیع مجدد و جذب سطحی مجدد عناصر رها شده در مراحل مختلف استخراج؛ ۶- فقدان مواد مرجع تأیید شده؛ ۷- ارزیابی دقت این روش‌ها؛ ۸- مشکل بودن شرایط نگهداری و آماده‌سازی نمونه‌ها، به‌ویژه رسوبات و خاک‌های غنی از مواد آلی (Tessier et al. 1979).

رودخانه کارون با طول حدود ۹۵۰ کیلومتر، پرآب‌ترین رود ایران است. مساحت حوضه آبریز کارون حدود ۶۷۰۰۰ کیلومتر است. رودخانه کارون از زردکوه بختیاری سرچشمه می‌گیرد و در نهایت به خلیج فارس منتهی می‌شود. حدود ۴۰ کیلومتر از این رودخانه در محدوده شهر اهواز جریان دارد. در طی سال‌های اخیر، رودخانه کارون تحت تأثیر فعالیت‌های کشاورزی، صنعتی و همچنین شهرنشینی قرار گرفته است. مهم‌ترین منابع آلاینده اطراف رودخانه شامل مزارع نیشکر، حوضچه‌های پرورش ماهی و کارخانه‌های پتروشیمی است (Naddafi et al. 2007). بازگشت پساب‌های کشاورزی و تخلیه فاضلاب بسیاری از صنایع به رودخانه کارون، این رودخانه را در معرض آلودگی قرار داده است. در مجموع سالانه ۳۱۵ میلیون متر مکعب فاضلاب صنعتی به کارون تخلیه می‌شود (Afkhami et al. 2007). هدف از این پژوهش، ارزیابی آلودگی رسوبات این رودخانه به عناصر بالقوه سمی و بررسی زیست‌دسترس‌پذیری این عناصر با استفاده از روش استخراج تریبی است.

#### زمین‌شناسی منطقه مطالعه شده

روخانه کارون در دشت خوزستان، که بخشی از صفحه عربستان محسوب می‌شود، جریان دارد. این دشت کاملاً به‌وسیله رسوبات آبرفتی و بادرفتی جدید (کواترنر) پوشیده شده و سازندهای قدیمی در زیر این پوشش پنهان باقی مانده است. رسوبات بادرفتی ناشی از بادهایی است که از سوی غرب (عراق و شبه‌جزیره عربستان) می‌وزد، در حالی که رسوبات آبرفتی توسط سیلاب‌های عظیم دوران چهارم، حمل

<sup>1</sup> Van Veen Grab



چهار بار اندازه‌گیری هر عنصر در هر نمونه و به دست آوردن انحراف استاندارد نسبی<sup>۵</sup> (رابطه ۱) استفاده شد.

$$\text{RSD} = (S / X_m) \times 100 \quad \text{رابطه (۱)}$$

در این رابطه RSD انحراف استاندارد نسبی، S انحراف معیار و  $X_m$  میانگین داده‌هاست که برای عناصر مطالعه‌شده، کمتر از ۱۰ درصد است. میانگین درصد بازیابی عناصر روی، نیکل، سرب، مس، کروم، آرسنیک و کادمیم در نمونه‌های مطالعه‌شده بیشتر از ۹۸ درصد است.

### استخراج ترتیبی نمونه‌های رسوب

در مطالعات مربوط به ارزیابی آلودگی رسوبات علاوه بر تعیین غلظت کل فلزات، از روش‌های استخراج ترتیبی استفاده می‌شود؛ زیرا تعیین غلظت کل عناصر، ارزیابی دقیقی از آثار احتمالی زیست‌محیطی به دست نمی‌دهد. همچنین پتانسیل در دسترس بودن فلزات در شرایط طبیعی محیط و فرآیندهای کنترل‌کننده تحرک عناصر و خطر بالقوه ناشی از آنها، با داده‌های غلظت کل بررسی‌شدنی نیست (Yuan et al. 2004). بنابراین تعیین فازهای ژئوشیمیایی عناصر بالقوه سمی در رسوبات برای ارزیابی پتانسیل سمیت، رفتار آنها در اکوسیستم و منشأ آنها (انسان‌زاد یا طبیعی) مهم است (Najamuddin et al. 2016). در روش استخراج ترتیبی، متحرک‌ترین فلزات در مرحله اول استخراج می‌شوند و در مراحل بعدی به ترتیب عناصر با تحرک کمتر استخراج می‌شوند.

AZ- 8601 اندازه‌گیری شد. برای اندازه‌گیری مقدار ماده آلی نمونه‌های رسوب، از روش اکسیداسیون با  $K_2Cr_2O_7$  -  $H_2SO_4$  استفاده شد (Chopin and Alloway 2007). ظرفیت تبادل کاتیونی (CEC) از طریق محاسبه جذب و رهاکردن یون‌های آمونیم در یک محلول آمونیم استات یک مولار در  $pH = 7$  اندازه‌گیری شد (USEPA 1998, method 9081A). درصد کربنات کلسیم نمونه‌های رسوب با استفاده از محلول‌های اسیدی به روش تیتراسیون برگشتی تعیین شد.

### اندازه‌گیری غلظت کل<sup>۱</sup> عناصر بالقوه سمی در نمونه‌های رسوب

غلظت کل عناصر در نمونه‌های رسوب پس از هضم با اسیدهای قوی ( $HF+HCl+HClO_4+HNO_3$ ) با استفاده از دستگاه ICP- OES مدل 735 - Varian آزمایشگاه شرکت زرآما اندازه‌گیری شد. در این روش ابتدا یک گرم نمونه عبور کرده از الک ۲۳۰مش، توسط ترازوی دیجیتال با دقت چهار رقم اعشار در لوله‌های تفلونی توزین شد. از مخلوط  $HF+HCl+HClO_4+HNO_3$  در دمای ۲۲۰ درجه سانتی‌گراد به مدت چهار ساعت برای هضم نمونه‌ها استفاده شد تا نمونه‌ها به‌طور کامل هضم شوند. محلول حاصل از هضم با کاغذ صافی ۰/۴۵ میکرون فیلتر و به حجم رسانده شد و با دستگاه ICP-OES تجزیه شیمیایی شد. حد آشکارسازی دستگاه برای عناصر کروم، مس، نیکل، سرب و روی، ۱ میلی‌گرم بر کیلوگرم و برای آرسنیک و کادمیم به ترتیب ۰/۵ و ۰/۱ میلی‌گرم بر کیلوگرم است. برای ارزیابی صحت<sup>۲</sup> داده‌ها، از مواد مرجع بین‌المللی ( SPEX series, SPEX CertiPrep, Metuchen, NJ, CLAS2-2Y, CLCA2-2Y, CLPB2-2Y, CLZN2-2Y ) و نمونه‌های تهی<sup>۳</sup> و برای ارزیابی دقت<sup>۴</sup>، از

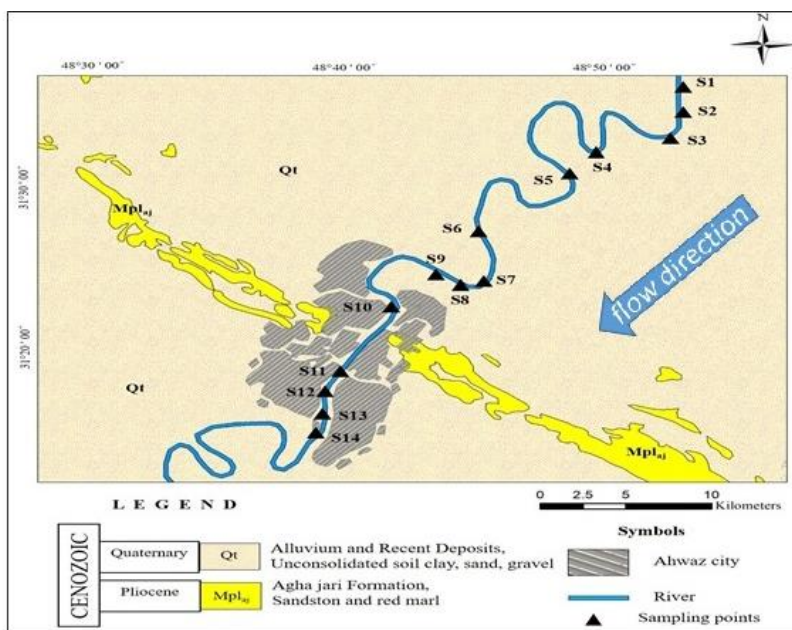
<sup>1</sup> Total concentration

<sup>2</sup> Accuracy

<sup>3</sup> Blank

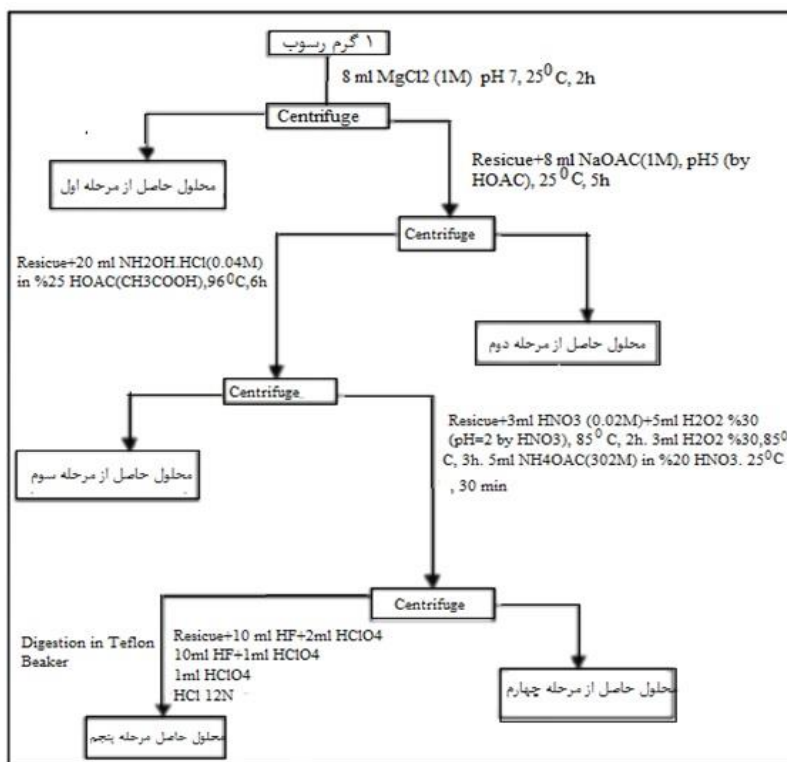
<sup>4</sup> Precision

<sup>5</sup> Relative standard deviation



شکل ۱- موقعیت ایستگاه‌های نمونه‌برداری بر نقشه زمین‌شناسی

Fig 1- Location of the sampling sites on the geology map



شکل ۲- مراحل، مواد شیمیایی استفاده شده و شرایط استخراج تریبی به روش تسیر و همکاران (Tessier et al. 1979)

Fig 2- Different stages and applied reagents in sequential extraction analysis (Tessier et al. 1979)

ماده آلی رسوب زیاد است، غلظت بیشتری از عناصر بالقوه سمی از طریق واکنش‌های جذب سطحی یا شیمیایی جذب شوند. میزان ماده آلی در نمونه‌های رسوب مطالعه‌شده در محدوده ۰/۴ تا ۴/۹ درصد (مقدار متوسط ۱/۳ درصد) تغییر می‌کند. ماده آلی از طریق رواناب‌های کشاورزی، پسماندهای خانگی و پساب‌های صنعتی می‌تواند وارد محیط شود. با توجه به این موضوع بیشترین میزان ماده آلی در منطقه بررسی شده مربوط به ایستگاه شماره ۸ است، این امر می‌تواند به دلیل کاربری مسکونی-کشاورزی این منطقه و ورود رواناب‌های کشاورزی و پساب‌های خانگی به محیط باشد.

ظرفیت تبادل کاتیونی (CEC)، تابعی از حضور رس، اکسیدهای آهن و منگنز و ماده آلی در رسوبات است و مقدار آن به عنوان تابعی از pH، اندازه ذرات و حضور دیگر یون‌های در حال تبادل تغییر می‌کند. CEC هنگامی ایجاد می‌شود که سطح یک کانی دارای بار خالص منفی است. کانی‌های رسی معمولاً سطح بار منفی دارند، مگر در pH بسیار کم (کمتر از ۲ تا ۳). بنابراین با افزایش CEC، که ناشی از افزایش بارهای سطحی مواد آلی و رس است، توانایی رسوب در نگهداری عناصر بالقوه سمی در شکل‌هایی افزایش می‌یابد که زیست‌دسترس‌پذیری زیادی دارند. از این رو CEC یک عامل کلیدی در کنترل مقدار زیست‌دسترس‌پذیری عناصر بالقوه سمی به شمار می‌آید که افزایش آن باعث افزایش احتمال جذب عناصر بالقوه سمی می‌شود. ظرفیت تبادل کاتیونی نمونه‌های رسوب مطالعه‌شده در بازه ۵/۴ تا ۱۲/۶ (میانگین ۸/۷) میلی‌اکی‌والان بر ۱۰۰ گرم قرار می‌گیرد. براساس رده‌بندی مقادیر CEC (جدول ۲)، تمام ایستگاه‌ها (به‌جز ایستگاه S۱۳ که در رده CEC متوسط قرار دارد) در رده بسیار کم تا کم CEC قرار دارند. درصد زیاد ماسه و زیاد بودن میزان کربنات کلسیم در نمونه‌ها، باعث کاهش CEC آنها می‌شود (Kabata-Pendias 2011). درصد کربنات عمدتاً تابع اقلیم (مناطق خشک و نیمه‌خشک کربنات کلسیم زیادی

در این پژوهش برای بررسی فرم شیمیایی عناصر موجود در ۵ نمونه انتخابی (نمونه‌های شماره S۳، S۵، و S۸ در خارج از محدوده شهر و نمونه‌های S۱۱ و S۱۳ در محدوده شهر)، از روش استخراج ترتیبی تسیر و همکاران (Tessier et al. 1979) استفاده شد. در شکل ۲، مراحل انجام آزمایش تسیر و همکاران نشان داده شده است. پس از هر مرحله هضم، برای شست‌وشوی نمونه ۸ میلی‌لیتر آب مقطر به نمونه اضافه و به مدت ۱۰ تا ۱۵ دقیقه سانتی‌فیوژ و محلول رویی دور ریخته شد. در نهایت غلظت عناصر در محلول‌های حاصل از هضم در هر مرحله، با استفاده از دستگاه ICP-MS اندازه‌گیری شد.

## نتایج و بحث

### ویژگی‌های فیزیکی - شیمیایی رسوبات

در جدول ۱، ویژگی‌های فیزیکی - شیمیایی رسوبات رودخانه کارون ارائه شده است. pH رسوبات نقش مهمی در تعیین سمیت و تحرک‌پذیری عناصر بالقوه سمی ایفا می‌کند (Liang et al. 2017). در pH اسیدی به علت مثبت بودن بار سطح رسوبات، جذب فلزات کاهش و انحلال‌پذیری آنها افزایش می‌یابد. در pH قلیایی به علت منفی بودن بار سطح، میزان جذب فلزات افزایش و در نتیجه انحلال‌پذیری آنها کاهش می‌یابد. شایان ذکر است که رفتار شبه‌فلزات در pH‌های اسیدی و قلیایی، کاملاً برعکس رفتار فلزات است. pH نمونه‌های رسوب بین ۷ تا ۸/۹ (میانگین ۷/۶) متغیر است. pH نمونه‌های مطالعه‌شده در محدوده خنثی تا قلیایی قرار دارد که احتمالاً به حضور ماسه‌سنگ‌های آهکی سازند آغاچاری مرتبط است. pH قلیایی رسوبات می‌تواند باعث کاهش دسترس‌پذیری فلزات و افزایش زیست‌دسترس‌پذیری شبه‌فلزات (مانند آرسنیک) شود. ماده آلی رسوب از عواملی است که باعث جذب عناصر بالقوه سمی و در نتیجه افزایش غلظت آنها در رسوبات می‌شود. بنابراین با فرض یکسان بودن دیگر عوامل ژئوشیمیایی، انتظار می‌رود در نقاطی که مقدار

منطقه سازگار است. حضور کربنات کلسیم در نمونه‌های رسوب باعث جذب فلزاتی مانند کادمیم، سرب و منگنز می‌شود (Sungur et al. 2015).

دارند)، ترکیب سنگ‌شناسی و زمین‌شناسی منطقه است. میزان کربنات کلسیم در نمونه‌های رسوب مطالعه‌شده از ۲۲/۵ تا ۴۹ (میانگین ۴۰/۳) درصد متغیر است که با pH خنثی تا قلیایی نمونه‌ها و حضور ماسه‌سنگ‌های آهکی سازند آجاجاری در

#### جدول ۱- مقادیر پارامترهای فیزیکی-شیمیایی نمونه‌های رسوب رودخانه کارون

**Table 1- Physico-chemical properties of Karun River sediments**

EC ( $\mu\text{s}/\text{cm}$ )	CaCO <sub>3</sub> (%)	CEC (meq/100g)	OM (%)	pH	شماره نمونه
۲۵۰۰	۴۹	۵/۴	۱/۴	۷/۳	S <sub>۱</sub>
۵۸۰۰	۳۸/۵	۸/۷	۱/۳	۸/۲	S <sub>۲</sub>
۷۵۰۰	۴۳/۵	۹/۲	۱/۶	۸/۲	S <sub>۳</sub>
۴۲۰۰	۳۲/۴	۸/۹	۰/۹	۷/۲	S <sub>۴</sub>
۳۲۰۰	۴۱	۸/۶	۱/۱	۷/۳	S <sub>۵</sub>
۴۱۰۰	۴۰/۵	۹/۵	۱/۱	۷/۴	S <sub>۶</sub>
۶۶۰۰	۴۶/۵	۱/۵	۰/۴	۸/۱	S <sub>۷</sub>
۱۰۰۰۰	۲۲/۵	۱۰/۴	۴/۹	۷	S <sub>۸</sub>
۴۹۰۰	۲۷/۵	۱۱/۲	۱/۲	۸/۹	S <sub>۹</sub>
۳۱۰۰	۴۹	۷/۶	۱/۴	۷/۳	S <sub>۱۰</sub>
۵۶۰۰	۴۶/۵	۶	۱/۲	۸/۳	S <sub>۱۱</sub>
۵۹۰۰	۴۲	۸/۳	۱/۳	۷/۱	S <sub>۱۲</sub>
۵۳۰۰	۳۸	۱۲/۶	۰/۷	۷/۴	S <sub>۱۳</sub>
۴۵۰۰	۴۸	۶/۵	۰/۷	۷/۷	S <sub>۱۴</sub>
۲۵۰۰	۲۲/۵	۵/۴	۰/۴	۷	حداقل
۱۰۰۰۰	۴۹	۱۲/۶	۴/۹	۸/۹	حداکثر
۵۲۲۸	۴۰/۳	۸/۷	۱/۳	۷/۶	میانگین

#### جدول ۲- رده‌بندی ظرفیت تبادل کاتیونی (Metson 1956)

**Table 2- Classification of cation exchange capacity (Metson 1956)**

مقدار CEC	رده CEC
<۶	بسیار کم
۶-۱۲	کم
۱۲-۲۵	متوسط
۲۵-۴۰	زیاد
>۴۰	بسیار زیاد

## غلظت عناصر اصلی و جزئی در رسوبات

رودخانه‌های ایران ارائه شده است. میانگین غلظت عناصر

بالقوة سمی در رسوبات منطقه مطالعه شده (برحسب mg/kg)،

به ترتیب زیر کاهش می‌یابد:

در جدول ۳، غلظت کل عناصر اصلی و جزئی در ۱۴ نمونه

رسوب مطالعه شده در مقایسه با ترکیب رسوبات برخی از

جدول ۳- غلظت کل فلزات در نمونه‌های رسوب مطالعه شده (مقادیر برحسب mg/kg)

Table 3- Total concentration of metals in studied sediments (mg/kg)

شماره نمونه	Zn	Ni	Pb	Cu	Cr	As	Cd	مرجع
S <sub>1</sub>	<1	7	51	11	43	4/2	0/2	
S <sub>2</sub>	51	42	11	34	124	3/7	0/3	
S <sub>3</sub>	115	88	40	45	132	7/3	0/3	
S <sub>4</sub>	56	62	12	27	124	5/2	0/2	
S <sub>5</sub>	86	79	12	25	122	5/9	0/2	
S <sub>6</sub>	71	68	10	22	125	4/9	0/3	
S <sub>7</sub>	47	24	11	41	115	3/2	0/2	
S <sub>8</sub>	73	97	31	42	108	4/5	0/2	
S <sub>9</sub>	53	46	10	34	99	3/4	0/2	
S <sub>10</sub>	6	10	6	14	137	4/3	0/2	
S <sub>11</sub>	62	68	23	29	135	3/2	0/2	
S <sub>12</sub>	48	28	12	27	96	2/7	0/2	
S <sub>13</sub>	197	97	34	71	100	7/8	0/2	
S <sub>14</sub>	8	14	5	12	54	5/6	0/3	
میانگین	67/1	52/1	19/1	31	108/1	4/7	0/2	
حداکثر	197	97	40	63	137	33	0/3	
حداقل	<1	7	5	11	43	15	0/2	
غلظت آستانه اثر <sup>۱</sup>	121	22/7	35/8	31/6	34/4	9/7	0/9	
غلظت احتمالی اثر <sup>۲</sup>	459	48/6	128	149	111	33	4/9	
رودخانه گرگان رود	70/2	35/4	13/5	21/5	65/6	6/2	0/2	Forghani Tehrani et al. (2014)
رودخانه سیاه رود	63/6	29/6	25	25	86/6	9/7	0/3	Qishlaqi and Rostami (2016)
رودخانه زاینده رود	205	47	37	53	74	5	0/2	Hemmasian Etefagh et al. (2019)
رودخانه بادآور	83	73	20/6	50/2	150/4	3	0/3	Hasanvand and Forghani Tehrani (2020)

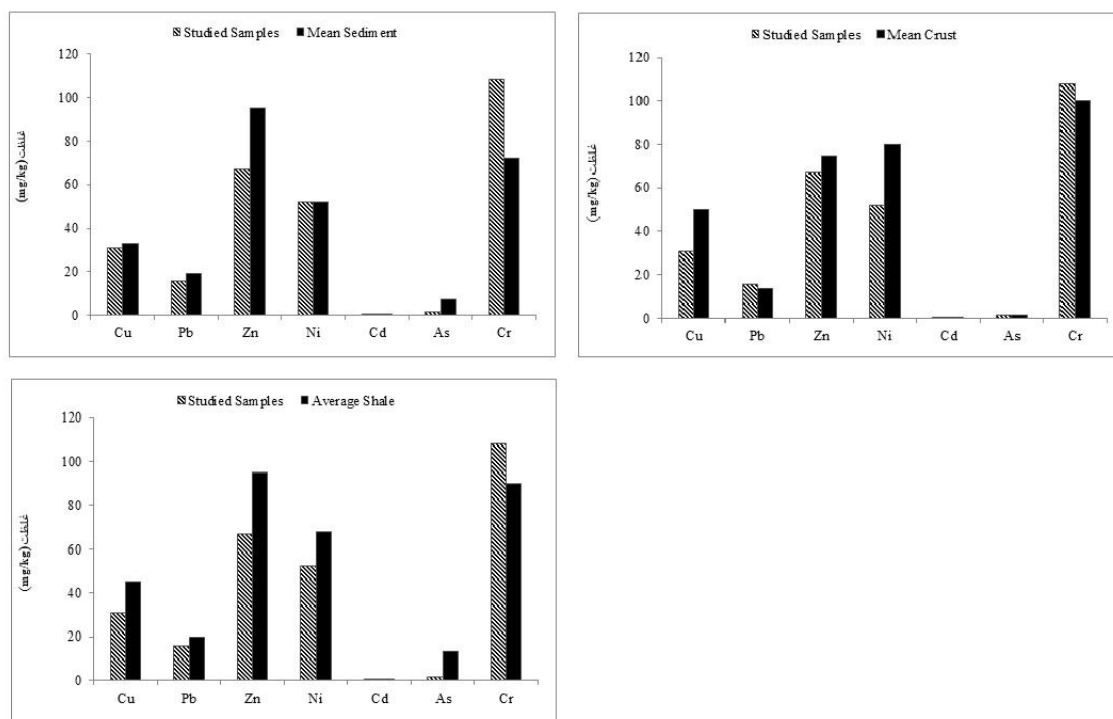
$$\text{Cr (108/1)} > \text{Zn (67/1)} > \text{Ni (52/1)} > \text{Cu (31)} > \text{Pb (19/1)} > \text{As (4/7)} > \text{Cd (0/2)}$$

<sup>1</sup> Threshold Effect Concentration: TEC; Macdonald et al. 2000

<sup>2</sup> Probable Effects Concentration: PEC; Macdonald et al. 2000

در نمونه‌های رسوب مطالعه‌شده در مقایسه با ترکیب رسوبات میانگین است. بیشتر بودن مقادیر کروم در رسوبات می‌تواند به علت ورود پساب‌های کشاورزی (حاوی کودهای شیمیایی، آفت‌کش‌ها و سموم استفاده‌شده در زمین‌های کشاورزی)، تخلیه فاضلاب‌های ناشی از صنایع رنگرزی، آلیاژهای فلزی و صنایع مربوط به کاغذ و لاستیک در محیط و یا از منابع طبیعی باشد. کروم عمدتاً در شبکه‌های کانی‌های رسی حضور دارد (Yuan et al. 2004).

مقادیر میانگین غلظت عناصر مطالعه‌شده در رسوبات رودخانه کارون، با غلظت این عناصر در رسوبات بستر دیگر رودخانه‌های ایران (جدول ۳)، که از مناطق شهری عبور می‌کنند، قابل مقایسه است. به منظور ارزیابی کیفیت رسوبات رودخانه کارون، میانگین غلظت عناصر با استانداردهای جهانی شامل رسوبات میانگین (Bowen 1979) (شکل ۳ الف)، میانگین پوسته زمین (Bowen 1979) (شکل ۳ ب) و ترکیب شیل میانگین (Turekian and Wedepohl 1961) (شکل ۳ ج) مقایسه شد. این مقایسه‌ها نشان‌دهنده بیشتر بودن غلظت کروم



شکل ۳ - مقایسه میانگین غلظت عناصر بالقوه سمی در نمونه‌های رسوب مطالعه‌شده با رسوبات میانگین (Bowen 1979) (الف)، پوسته میانگین (Bowen 1979) (ب) و شیل میانگین (Turekian and Wedepohl 1961) (ج)

**Fig 3-** The average concentration of potentially toxic elements in study sediments compared with average sediments (Bowen 1979) (a), average crust (Bowen 1979) (b), and average shale (Turekian and Wedepohl 1961) (c) composition

زنده خواهد گذاشت. در این مطالعه، به منظور ارزیابی خطر زیست‌محیطی بالقوه فلزات مطالعه‌شده، نتایج به‌دست‌آمده با دستورالعمل‌های کیفی رسوب (SQGs) تعریف‌شده توسط

اگرچه بعضی از عناصر بالقوه سمی مانند مس و روی ریزمغذی‌های ضروری برای حیوانات و گیاهانند، اما مقادیر زیاد آنها خطرناک است و آثار نامطلوبی بر سلامت موجودات

## ارزیابی کمی شدت آلودگی رسوب به عناصر بالقوه سمی

### شاخص زمین‌انباشت

شاخص زمین‌انباشت را اولین بار مولر (Muller 1969) برای تعیین و توصیف آلودگی رسوبات و ارزیابی خطر زیست‌محیطی عناصر بالقوه سمی ارائه کرد. این ضریب از رابطه (۳) محاسبه می‌شود:

$$I_{geo} = \log_2 (C_n / 1.5 B_n)$$

که در آن  $C_n$  غلظت عنصر در نمونه‌های رسوب مطالعه‌شده و  $B_n$  غلظت فلز در ماده زمینه (ترکیب شیل میانگین) است. ضریب ۱/۵، ضریب تصحیح اثر احتمالی ماتریکس زمینه است (Muller 1969). مولر براساس این شاخص، شدت آلودگی رسوبات را به عرده تقسیم کرده است (جدول ۴). براساس جدول ۵، تمام ایستگاه‌ها نسبت به آرسنیک، مس و روی در رده غیرآلوده و نسبت به نیکل، سرب، کادمیم و کروم در رده غیرآلوده تا کمی‌آلوده قرار دارند.

### شاخص خطر اکولوژیکی بالقوه

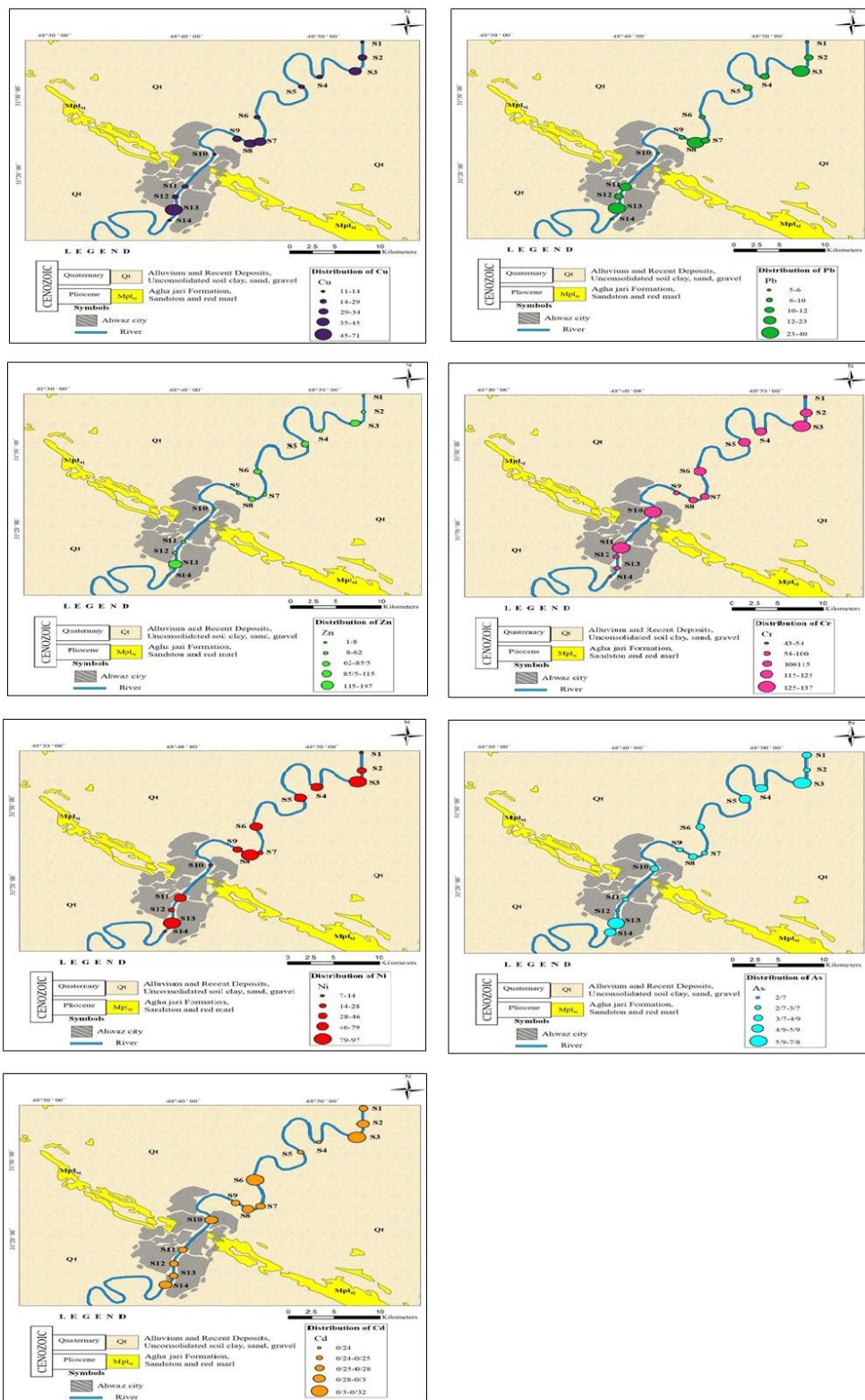
ارزیابی خطر اکولوژیکی بالقوه<sup>۱</sup>، به صورت فراگیر محتوای عناصر بالقوه سمی در محیط، سمیت عناصر، تحرک و تغییر شکل آنها را در محیط زیست و ارزیابی سطوح آلودگی عناصر بالقوه سمی را در محیط بررسی می‌کند. این شاخص را هاکانسون (Hakanson 1980) و به منظور ارزیابی شدت آلودگی نمونه‌های رسوب ارائه کرده است که به صورت زیر محاسبه می‌شود:

مک‌دونالد و همکاران (Macdonald et al. 2000) مقایسه شد. مقادیر SQGs شامل دو شاخص غلظت آستانه اثر و غلظت احتمالی اثر است و مبنای مطمئنی را برای ارزیابی شرایط کیفیت رسوب در اکوسیستم‌های آبی ارائه می‌دهد. TEC غلظت‌هایی را نشان می‌دهد که کمتر از آن احتمال مشاهده آثار مضر برای آبزیان وجود ندارد؛ در حالی که PEC، غلظت‌هایی را نشان می‌دهد که بیشتر از آن احتمال مشاهده آثار جانبی آلاینده‌ها بر آبزیان وجود دارد (Xu et al. 2017; Zhang et al. 2020b). با توجه به جدول ۳، مقدار روی در تمام ایستگاه‌ها (به جز ایستگاه S۱۳) کمتر از مقدار TEC (غلظت آستانه اثر) و PEC (غلظت احتمالی اثر) است. مقدار نیکل برای ایستگاه‌های S۱، S۱۰ و S۱۴ کمتر از TEC است و اثر مضر در این ایستگاه‌ها وجود ندارد، ولی در دیگر ایستگاه‌ها می‌تواند دارای اثر مضر برای آبزیان باشد، در حالی که مقدار آن در ایستگاه‌های S۳، S۴، S۵، S۶، S۸، S۱۱ و S۱۳ بیشتر از PEC است. غلظت عنصر مس در ایستگاه‌های S۱، S۴، S۵، S۶، S۱۰، S۱۱، S۱۲ و S۱۴ کمتر از TEC و در تمام ایستگاه‌ها کمتر از PEC است. غلظت آرسنیک، سرب و کادمیم در تمام ایستگاه‌ها کمتر از TEC و PEC است. غلظت کروم در تمام ایستگاه‌ها بیشتر از TEC و غلظت آن در ایستگاه‌های S۱، S۸، S۹، S۱۲، S۱۳ و S۱۴ کمتر از PEC است. پس می‌توان چنین نتیجه گرفت که رسوبات رودخانه کارون نسبت به نیکل و کروم در بعضی ایستگاه‌ها، می‌توانند دارای آثار مضر باشند.

### بررسی توزیع عناصر بالقوه سمی در نمونه‌های رسوب

در شکل ۴، تغییرات غلظت عناصر بالقوه سمی در رسوبات بستر رودخانه کارون نشان داده شده است. نتایج به دست آمده نشان می‌دهد ایستگاه شماره S۱۳ بیشترین غلظت عناصر مس، روی، نیکل و آرسنیک را دارد که این امر احتمالاً ناشی از تخلیه حجم پساب‌های صنعتی، شهری و کشاورزی است.

<sup>1</sup> Potential Ecological Risk Index, PERI



شکل ۴- تغییرات مکانی غلظت عناصر بالقوه سمی در ایستگاه‌های مطالعه‌شده

Fig 4- Spatial distribution of potentially toxic elements concentration in the studied area

## جدول ۴- رده‌بندی شاخص زمین‌انباشت (Muller 1969)

Table 5- Classification of geoaccumulation index (Muller 1969).

شاخص زمین‌انباشت ( $I_{geo}$ )	شدت آلودگی
۰	غیرآلوده
۱	غیرآلوده تا کمی آلوده
۲	کمی آلوده
۳	کمی آلوده تا خیلی آلوده
۴	خیلی آلوده
۵	خیلی آلوده تا شدیداً آلوده
۶	شدیداً آلوده

## جدول ۵- مقادیر شاخص زمین‌انباشت عناصر بالقوه سمی در نمونه‌های رسوب مطالعه شده

Table 5- Geoaccumulation index values of potentially toxic elements in studied sediment samples

	Cu	Pb	Zn	Ni	Cd	As	Cr
S1	-۲/۲	-۲/۵	۰	-۳/۵	-۰/۴	-۱/۵	-۱/۴
S2	-۰/۵	-۱/۴	-۱/۵	-۰/۹	۰/۲	-۱/۶	۰/۲
S3	-۰/۱	۰/۵	-۰/۳	۰/۲	۰/۳	-۰/۷	۰/۳
S4	-۰/۹	-۱/۲	-۱/۳	-۰/۳	-۰/۱	-۱/۲	۰/۲
S5	-۱	-۱/۲	-۰/۷	-۰/۰۱	-۰/۰۲	-۱	۰/۲
S6	-۱/۲	-۱/۶	۱-	-۰/۲	۰/۳	-۱/۲	۰/۲
S7	-۰/۳	-۱/۴	-۱/۶	-۱/۷	-۰/۴	-۱/۹	۰/۱
S8	-۰/۲	۰/۱	-۱	۰/۳	۰/۲	-۱/۴	۰
S9	-۰/۵	-۱/۵	-۱/۴	-۰/۸	-۰/۴	-۱/۸	-۱/۱
S10	-۱/۸	-۲/۲	-۴/۶	-۳	-۰/۴	-۱/۴	۰/۳
S11	-۰/۸	-۰/۳	-۱/۲	-۰/۲	۰/۱	-۱/۹	۰/۳
S12	-۰/۹	-۱/۲	-۱/۶	-۱/۵	-۰/۴	-۲/۱	-۰/۲
S13	۰/۵	۰/۳	۰/۵	۰/۳	۰/۱	-۰/۶	-۰/۱
S14	-۲	-۲/۵	-۴/۲	-۲/۵	۰/۲	-۱	-۱
میانگین	-۰/۹	-۱/۲	-۱/۵	-۱	-۰/۰۲	-۱/۴	-۱/۰

As=10, Cd=30, Cr=2, Cu=5, Ni=6, Pb=5, Zn=1

در جدول ۶ رده‌بندی شاخص خطر اکولوژیکی (PERI)

و شاخص خطر برای هر عنصر ( $E_R^i$ ) ارائه شده است. براساس طبقه‌بندی شاخص خطر اکولوژیکی، رسوبات رودخانه کارون نسبت به عناصر مس، سرب، روی، کروم، آرسنیک و نیکل در رده آلودگی کم و نسبت به کادمیم در رده آلودگی متوسط ( $40 \leq E_R^i < 80$ ) قرار دارند. از طرف دیگر، با توجه به شاخص خطر برای هر عنصر، شاخص خطر اکولوژیکی بالقوه در رده یا درجه خطر اکولوژیکی بالقوه کم ( $PERI < 150$ ) قرار دارد.

$$C_f^i = \frac{C_i}{C_n} \quad (4)$$

$$E_R^i = T_R^i \times C_f^i \quad (5)$$

$$PERI = \sum E_R^i = T_R^i C_F^i \quad (6)$$

که در آن  $C_f^i$  شاخص آلودگی عناصر بالقوه سمی،  $C_i$  غلظت عنصر اندازه‌گیری شده در نمونه و  $C_n$  مقادیر زمینه مربوطه است. در این مطالعه از ترکیب پوسته میانگین به عنوان مقدار زمینه استفاده شد.  $E_R^i$  شاخص خطر اکولوژیکی بالقوه تک‌عنصری و  $T_R^i$  فاکتور سمیت هر عنصر است که مقادیر آن برای عناصر مطالعه شده به این صورت است (Feng et al. 2017; Xuming et al. 2017):

جدول ۶- رده بندی شاخص خطر اکولوژیکی و درجه خطر (Hakanson 1980)

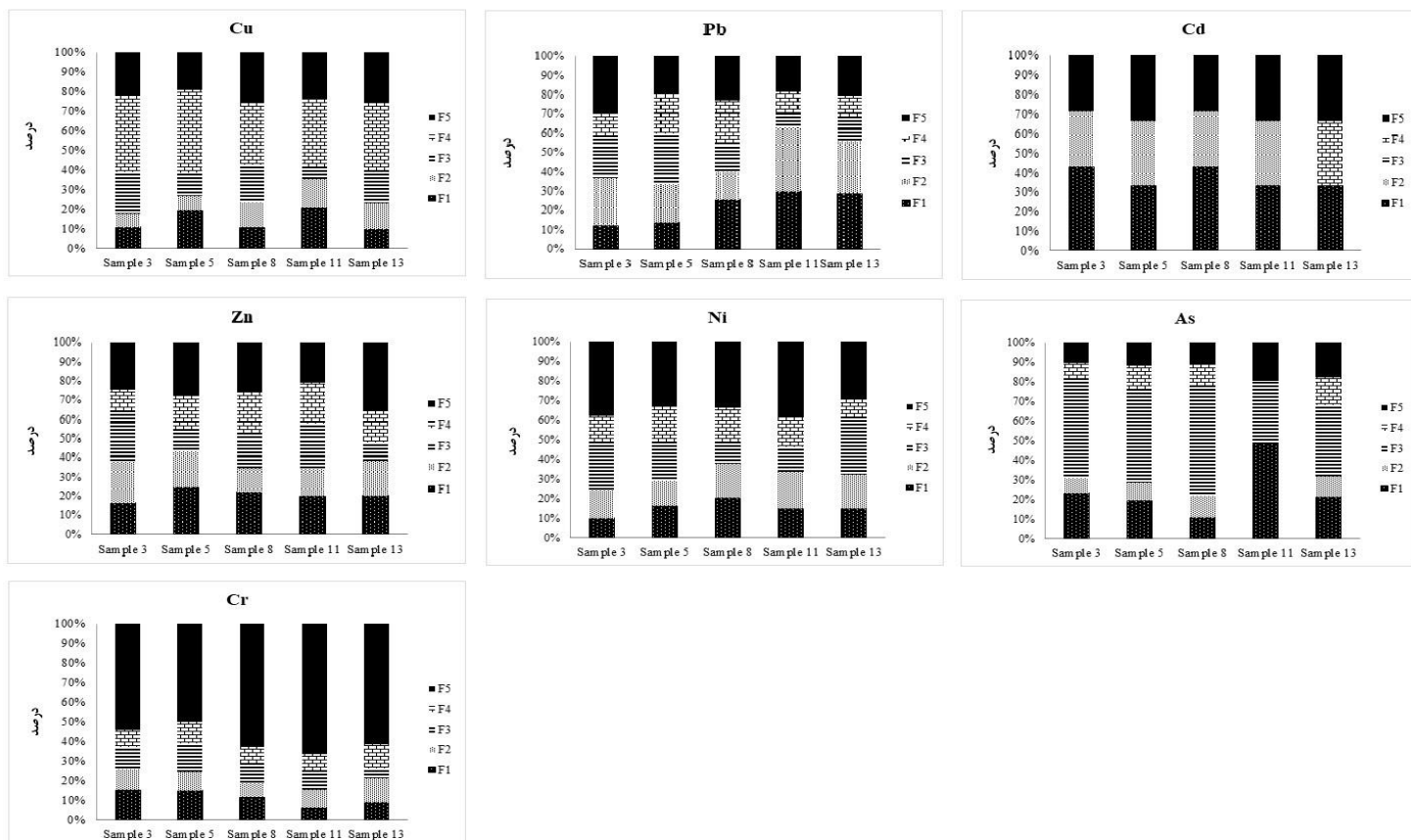
Table 6- Classification of ecological risk index and pollution degree (Hakanson 1980).

درجه خطر اکولوژیکی بالقوه	شاخص خطر اکولوژیکی بالقوه PERI	درجه خطر برای هر عنصر	شاخص خطر $E_R^i$ برای هر عنصر
کم	$PERI < 150$	کم	$E_R^i < 40$
متوسط	$150 \leq PERI < 300$	متوسط	$40 \leq E_R^i < 80$
زیاد	$300 \leq PERI < 600$	زیاد	$80 \leq E_R^i < 160$
بسیار زیاد	$600 \leq PERI$	بسیار زیاد شدیداً زیاد	$160 \leq E_R^i < 320$ $320 \leq E_R^i$

باقی مانده ( $F_5$ ) در نمونه های  $S_3$ ،  $S_5$ ،  $S_8$ ،  $S_{11}$  و  $S_{13}$  در شکل ۵ و غلظت عناصر در فازهای مختلف مطالعه شده، در جدول ۷ آورده شده است.

### فرم شیمیایی عناصر در نمونه های رسوب

درصد همراهی عناصر مطالعه شده در فازهای تبادل پذیر ( $F_1$ )، متصل به کربنات ( $F_2$ )، کاهش پذیر ( $F_3$ )، اکسایش پذیر ( $F_4$ ) و



شکل ۵- توزیع ژئوشیمیایی عناصر بالقوه سمی بین فازهای مختلف رسوبات مطالعه شده

Fig 5- Geochemical distribution of potentially toxic elements in different fractions of studied sediments



جدول ۷- غلظت عناصر بالقوه سمی در فازهای مختلف رسوبات مطالعه شده (b.d.l.: زیر حد آشکارسازی).

**Table 7- Concentration of potentially toxic elements (mg/kg) in different fractions of studied sediments (b.d.l.: below detection limit)**

ایستگاه	F1 (تبادل پذیر)	F2 (متصل به کربنات)	F3 (متصل به اکسیدها)	F4 (متصل به ماده آلی)	F5 (متصل به سیلیکات‌ها)
As					
S3	۱/۸	۰/۶	۴	۰/۶	۰/۸
S5	۱/۳	۰/۶	۳/۲	۰/۸	۰/۸
S8	۰/۶	۰/۶	۳/۱	۰/۶	۰/۶
S11	۱/۵	b.d.l.	۱	b.d.l.	۰/۶
S13	۱/۸	۰/۹	۳/۱	۱/۲	۱/۵
Cd					
S3	۰/۱۵	۰/۱	b.d.l.	b.d.l.	۰/۱
S5	۰/۱	۰/۱	b.d.l.	b.d.l.	۰/۱
S8	۰/۱۵	۰/۱	b.d.l.	b.d.l.	۰/۱
S11	۰/۱	۰/۱	b.d.l.	b.d.l.	۰/۱
S13	۰/۱	b.d.l.	b.d.l.	۰/۱	۰/۱
Cr					
S3	۲۱	۱۵	۱۶	۱۲	۷۵
S5	۱۹	۱۲	۱۸	۱۴	۶۳
S8	۱۳	۸	۱۲	۹	۷۱
S11	۶	۹	۱۰	۸	۶۵
S13	۹	۱۲	۵	۱۲	۶۱
Cu					
S3	۵	۳	۱۰	۱۸	۱۰
S5	۵	۲	۳	۱۱	۵
S8	۵	۶	۹	۱۵	۱۲
S11	۷	۵	۲	۱۲	۸
S13	۷	۹	۱۲	۲۴	۱۸
Ni					
S3	۱۰	۱۴	۲۵	۱۴	۳۸
S5	۱۵	۱۲	۱۸	۱۷	۳۱
S8	۲۱	۱۸	۱۲	۱۸	۳۵
S11	۱۲	۱۵	۱۰	۱۲	۳۱
S13	۱۸	۲۱	۳۵	۱۲	۳۵
Pb					
S3	۵	۱۰	۹	۵	۱۲
S5	۲	۳	۴	۳	۳
S8	۹	۵	۵	۸	۸
S11	۸	۹	۲	۳	۵
S13	۱۱	۱۰	۵	۴	۸
Zn					
S3	۲۱	۲۸	۳۵	۱۵	۳۲
S5	۲۵	۱۹	۱۲	۱۸	۲۸
S8	۱۸	۱۰	۱۵	۱۸	۲۱
S11	۱۴	۱۰	۱۷	۱۵	۱۵
S13	۳۹	۳۵	۱۹	۳۲	۶۹

**مس**

میانگین درصد همراهی مس در ۵ فاز استخراج شده به ترتیب زیر است:

$$F_4 (36/5) > F_5 (23/1) > F_3 (15) > F_1 (14/2) > F_2 (10/9)$$

مس عمدتاً در پیوند با مواد آلی (۳۶/۵٪) حضور دارد. فاز باقی مانده (۲۳/۱٪) و اکسیدهای Fe - Mn (۱۵٪) نیز در تجمع مس اهمیت دارند. حضور بخش عمده مس در فاز چهارم ناشی از تمایل شیمیایی زیاد این عنصر به سولفیدها یا ماده آلی و به علت تشکیل کمپلکس‌های پایدار آلی Cu- است. حضور مس در جزء باقی مانده می‌تواند به علت جایگزینی یونی این عنصر در کانی‌های رسی باشد (Yuan et al. 2004). حضور مس در فاز اکسید آهن و منگنز نشانگر نقش بسیار مهم اکسی‌هیدروکسیدهای آهن و منگنز در تثبیت مس است. مطابق شکل ۵، در ایستگاه‌های S۵ و S۱۱ غلظت مس تبادل پذیر زیاد است که نشان دهنده تأثیر بیشتر منابع انسانی بر آلودگی رسوبات در این ایستگاه‌هاست. با توجه به اینکه بخش عمده مس در فاز غیرباقی مانده (۷۸٪) حضور دارد، می‌توان چنین نتیجه گرفت که این فلز عمدتاً منشأ انسان‌زاد داشته و زیست‌دسترس پذیر است.

**سرب**

براساس نتایج حاصل از آنالیز استخراج ترتیبی، میانگین درصد همراهی سرب در ۵ فاز استخراج شده به ترتیب زیر است:

$$F_2 (23/6) > F_5 (22/3) > F_1 (21/9) > F_3 (16/6) > F_4 (15/3)$$

با توجه به میانگین درصدهای به دست آمده، مقدار سرب در فاز متصل به کربنات‌ها، فاز باقی مانده و تبادل پذیر به طور یکنواخت توزیع شده است. همراهی سرب با فاز کربنات، به دلیل تمایل ژئوشیمیایی زیاد سرب به کربنات‌ها به ویژه در pH قلیایی است. شباهت شعاع یونی این عنصر با کلسیم، جایگزینی این عنصر در کانی‌های کربناتی از قبیل کلسیت را امکان پذیر می‌کند. بنابراین کلسیم کربنات ممکن است یک جاذب قوی برای این عنصر باشد (Korfali and Davies 2004). فرم‌های شیمیایی کربنات واکنش پذیری و تحرک پذیری سرب را در رسوبات آلوده کنترل می‌کند، در حالی که مطالعات بر رسوبات غیرآلوده نشان داده‌اند که سرب عمدتاً در جزء

باقی مانده حضور می‌یابد (Morera et al. 2001). سرب در فاز باقی مانده در ساختارهای بلوری کانی‌ها قرار می‌گیرد. عناصر یافت شده در فاز باقی مانده از لحاظ ژئوشیمیایی پایدار و از لحاظ زیستی غیرفعال‌اند (Singh et al. 2005) و حضور عناصر در این فاز خطری برای محیط زیست نخواهد داشت. مطابق شکل ۵، از ایستگاه S۳ به سمت ایستگاه S۱۳، غلظت فاز تبادل پذیر سرب افزایش می‌یابد. این مشاهده نشان دهنده تأثیر منابع انسانی بر آلودگی رسوبات است. به طور کلی حضور بخش درخور توجه فلز سرب (۷۷/۴٪) در فازهای غیرباقی مانده، نشان می‌دهد این فلز می‌تواند در صورت تغییر شرایط محیط (مانند تغییر pH و تغییرات شرایط اکسیداسیون و احیا)، در دسترس موجودات زنده در رسوبات رودخانه قرار گیرد.

**کادمیم**

میانگین درصد همراهی کادمیم در ۵ فاز استخراج شده به ترتیب زیر است:

$$F_1 (37/1) > F_5 (31/4) > F_2 (24/7) > F_4 (0/06) > F_3 (0)$$

همان‌طور که مشاهده می‌شود کادمیم عمدتاً در فاز تبادل پذیر و سپس در فازهای باقی مانده و متصل به کربنات حضور دارد. کادمیم در فاز کاهش پذیر حضور ندارد و مقدار آن در فاز اکسایش پذیر نیز بسیار کم است. به طور کلی کادمیم پیوند قوی با فاز اکسایش پذیر برقرار نمی‌کند. حضور بخش درخور توجه کادمیم در فاز تبادل پذیر ناشی از شباهت شعاع یونی بین کادمیم و پتاسیم موجود در کانی‌های رسی است (Singh et al. 2005). حضور کادمیم در فاز کربنات احتمالاً به علت شباهت شعاع یونی کادمیم (۰/۹۷ آنگستروم) و کلسیم (۰/۹۹ آنگستروم) است؛ زیرا کادمیم تمایل به هم‌نشینی با کربنات‌ها را دارد (Korfali and Davies 2004). به طور کلی به رغم غلظت کل کم عنصر کادمیم در نمونه‌ها، دسترسی زیستی آن به دلیل همراهی این عنصر با فازهای غیرباقی مانده در رسوبات رودخانه کارون زیاد است.

**روی**

میانگین درصد همراهی روی در ۵ فاز استخراج شده به ترتیب زیر است:

$$F_2(۷/۹) > F_4(۱۴) > F_5(۲۴/۵) > F_1(۴۴/۸) > F_3$$

بنابراین آرسنیک عمدتاً در فاز متصل به اکسیدهای آهن و منگنز (۴۴/۸٪) حضور دارد. در نتیجه با تغییر شرایط اکسیداسیون-احیا، این عنصر می‌تواند از سطح رسوبات آزاد و وارد فاز محلول شود. ارتباط قوی آرسنیک با  $F_3$ ، احتمالاً به علت ویژگی‌های ژئوشیمیایی این عنصر با اکسیدهای آهن و منگنز در خاک و رسوبات با  $pH > 7$  است (Kabata-Pendias 2011)، سپس بیشترین مقدار آن در فاز تبادل‌پذیر (۲۴/۵٪) قرار دارد. مقدار آرسنیک در فاز باقی‌مانده چندان زیاد نیست (۱۴٪) که می‌تواند نشان‌دهندهٔ تحرک زیاد این عنصر و منشأ انسان‌زاد آن باشد.

### کروم

میانگین درصد همراهی کروم در ۵ فاز استخراج‌شده به ترتیب زیر است:

$$F_5(۵۸/۹) > F_1(۱۱/۳) > F_3(۱۰/۳) > F_2(۹/۷) > F_4(۹/۶)$$

عنصر کروم عمدتاً در جزء باقی‌مانده (۵۸/۹٪) حضور دارد. همراهی کروم با فاز باقی‌مانده به دلیل این است که کروم عمدتاً در شبکه‌های کانی‌های رسی حضور دارد (Yuan et al. 2004)؛ زیرا در کانی‌های سیلیکاتی، به‌خصوص رس‌ها،  $Cr^{3+}$  جایگزین  $Al^{3+}$  و  $Fe^{3+}$  می‌شود (Chen et al. 2005). فلزات در ارتباط با جزء باقی‌مانده احتمالاً در مواد معدنی یا کانی‌های آلومینوسیلیکات قرار می‌گیرند و بعید است که از طریق جداکردن یا تفکیک به محیط آبرگین رها شوند. میزان کم کروم در فازهای تبادل‌پذیر و کربنات همراه با غلظت زیاد آن در فاز باقی‌مانده نشان‌دهندهٔ تحرک و زیست‌دسترس‌پذیری کم این عنصر در رسوبات رودخانهٔ کارون است، هرچند غلظت این عنصر در مقایسه با استانداردهای جهانی بیشتر از دیگر عناصر مطالعه‌شده است.

### ضریب آلودگی انفرادی و کلی

در ارزیابی آلودگی رسوبات با استفاده از نتایج آنالیز استخراج ترتیبی، می‌توان از ضریب آلودگی انفرادی<sup>۱</sup> و ضریب آلودگی کلی<sup>۲</sup> استفاده کرد. ضریب آلودگی انفرادی از مجموع غلظت

<sup>1</sup> Individual Contamination Factor: ICF

<sup>2</sup> Global Contamination Factor: GCF

$$F_5(۲۶/۸) > F_1 > F_3(۱۸/۱) > F_4(۱۷/۷) > F_2(۱۶/۸)$$

روی عمدتاً در فازهای غیرباقی‌مانده حضور دارد و بنابراین در رسوبات رودخانهٔ کارون، روی زیست‌دسترس‌پذیری زیادی دارد. حدود ۲۷ درصد روی در ارتباط با جزء باقی‌مانده است، این می‌تواند به حضور این عنصر در ساختارهای بلوری کانی‌های اولیه و ثانویه ارتباط داشته باشد. ارتباط روی با فاز کربنات، احتمالاً به دلیل شباهت شعاع یونی این عنصر با کلسیم است. قرارگرفتن روی در جزء متصل به اکسیدهای آهن و منگنز در رسوبات و خاک‌ها، به علت تمایل شیمیایی روی به این جزء است (Kabata-Pendias 2011). مجموع درصدهای فلز روی در دو فاز  $F_2$  و  $F_3$  نشان می‌دهد با تغییر pH و شرایط اکسیداسیون-احیا، این فلز می‌تواند از سطح رسوبات آزاد و وارد فاز محلول شود.

### نیکل

براساس نتایج به‌دست‌آمده، میانگین درصد همراهی نیکل در ۵ فاز استخراج‌شده به ترتیب زیر است:

$$F_5(۳۵/۴) > F_3(۲۰) > F_2(۱۶) > F_1(۱۵) > F_4(۱۴/۸)$$

طبق نتایج به‌دست‌آمده، درصد نیکل در فاز باقی‌مانده (۳۵/۴٪) است. ارتباط نیکل با فاز باقی‌مانده ممکن است به این علت باشد که  $Ni^{2+}$  در مقایسه با دیگر فلزات دو ظرفیتی متداول، دارای پتانسیل زیاد غنی‌شدگی در کانی‌های رسی است. بعد از فاز باقی‌مانده، بیشترین درصد روی در فاز کاهش‌پذیر حضور دارد که عمدتاً به دلیل تمایل شیمیایی زیاد نیکل با اکسی‌هیدروکسیدهای آهن و منگنز است (Zhou et al. 2011). مقدار کم نیکل در فازهای تبادل‌پذیر و کربنات، احتمالاً به دلیل pH خنثی تا قلیایی نمونه‌هاست؛ زیرا نیکل در شرایط بسیار اسیدی قادر به تحرک است. با توجه به میانگین غلظت نیکل در فازهای مختلف، درصد آن در فازهای غیرباقی‌مانده بیشتر از فاز باقی‌مانده است که نشان‌دهندهٔ زیست‌دسترس‌پذیری زیاد نیکل در رسوبات رودخانهٔ کارون است.

### آرسنیک

میانگین درصد همراهی آرسنیک در ۵ فاز استخراج‌شده به ترتیب زیر است:



این روند نشان می‌دهد آرسنیک بیشترین و کروم و نیکل کمترین خطر آلودگی را نشان می‌دهند. شکل (۶ ب) نشان می‌دهد ایستگاه‌های S۳، S۵ و S۸ بیشترین مقدار ضریب آلودگی کلی (GCF) را دارند و همچنین به سمت پایین دست رودخانه مقدار آنها کاهش می‌یابد که ممکن است به سبب خودپالایی رودخانه در طول مسیر باشد.

### کد ارزیابی خطر

کد ارزیابی خطر (RAC) یک روش متداول برای ارزیابی سمناکی عناصر براساس فرم شیمیایی آنهاست (Christophoridis et al. 2009; Pan et al. 2013). کد ارزیابی خطر براساس محاسبه مجموع درصد جزء تبادل پذیر و کربنات در رسوبات تعیین می‌شود (Sundaray et al. 2011):

$$\text{RAC} = \sum F_1 + F_2 \quad \text{رابطه (۶)}$$

هر عنصر در هر نمونه در چهار فاز اول (فازهای غیرباقی مانده با زیست‌دسترس پذیری و تحرک بیشتر)، تقسیم بر غلظت همان عنصر در جزء باقی مانده همان نمونه به دست می‌آید و منعکس کننده آلودگی توسط یک آلاینده است (Ikem et al. 2003):

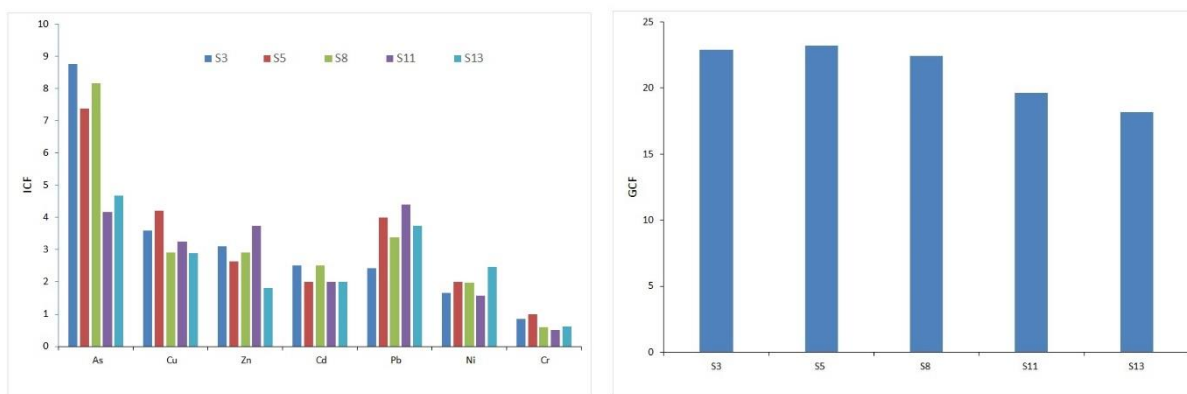
ضریب آلودگی کلی از مجموع ضریب آلودگی انفرادی عناصر مطالعه شده در هر ایستگاه نمونه برداری به دست می‌آید و منعکس کننده خطرهای بالقوه کلی ایجاد شده توسط عناصر سمی در محیط زیست است:

$$\text{ICF} = \frac{F_1 + F_2 + F_3 + F_4}{F_5} \quad \text{رابطه (۴)}$$

$$\text{GCF} = \sum \text{ICF}_s \text{ for each sampling site} \quad \text{رابطه (۵)}$$

براساس شکل ۶ الف، ضریب آلودگی انفرادی (ICF) عناصر بالقوه سمی در رسوبات رودخانه به ترتیب زیر کاهش می‌یابد:

As(۶/۵) > Pb(۳/۳) > Cu(۳/۳) > Zn(۲/۸) > Cd(۲) > Ni(۱/۸) > Cr(۰/۶)

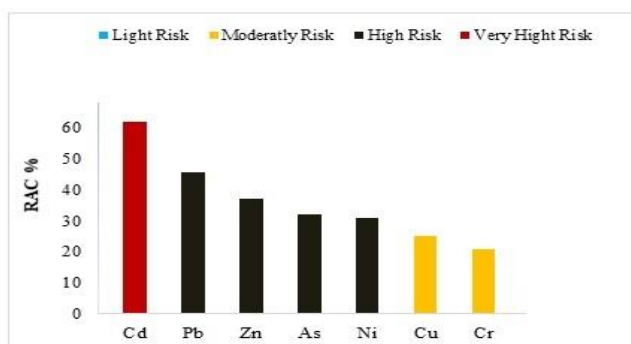


شکل ۶- مقادیر ICF عناصر بالقوه سمی (الف) و GCF ایستگاه‌های مختلف نمونه برداری (ب)

Fig 6- ICF values of potentially toxic elements (a) and GCF values for different sampling sites

نشان دهنده خطر زیاد و مقادیر بیشتر از ۵۰ بیانگر خطر بسیار زیاد است (Sundaray et al. 2011). براساس شکل ۷، کروم و مس در رده خطر متوسط، نیکل، روی، سرب و آرسنیک در رده خطر زیاد و کادمیم در رده خطر بسیار زیاد قرار می‌گیرند.

در این رابطه  $F_1$  فاز تبادل پذیر و  $F_2$  فاز کربنات است. این شاخص در پنج رده تعریف می‌شود: مقادیر کمتر از ۱ نشان دهنده فقدان خطر؛ مقادیر بین ۱-۱۰ نشانگر خطر کم؛ مقادیر بین ۱۱-۳۰ نشانگر خطر متوسط؛ مقادیر بین ۳۱-۵۰



شکل ۷- میانگین مقادیر کد ارزیابی خطر عناصر در نمونه‌های رسوب رودخانه کارون

Fig 7- Average values of risk assessment code in sediment samples of Karun River

### نتیجه

عمدتاً انسان‌زادند. براساس کد ارزیابی خطر، کادمیم، سرب و روی بیشترین خطر و تحرک را دارند.

### تشکر و قدردانی

نویسندگان مقاله مراتب سپاس خود را از معاونت محترم پژوهشی دانشگاه صنعتی شاهرود و اداره کل حفاظت محیط زیست استان خوزستان برای فراهم کردن امکانات انجام این پژوهش ابراز می‌دارند. همچنین از هیئت تحریریه محترم نشریه و داوران مقاله قدردانی می‌شود.

### References

- Afkhami M. Shariat M. Jaafarzadeh N. Ghadiri H. and Nabizadeh R. 2007. Developing a water quality management model for Karun and Dez rivers. *Journal of Environmental Health Science & Engineering*. 4(2): 99-106.
- Bermejo J.C.S. Beltran R. and Ariza J.L.G. 2003. Spatial variations of heavy metals contamination in sediments from Odiel river (Southwest Spain). *Environment International*. 29(1): 69-77.
- Bowen H.J.M. 1979. *Environmental chemistry of the elements*. Academic Press, New York, 333p.
- Chen T.B. Zheng Y.M. Lei M. Huang Z.C. Wu H.T. Chen H. Fan K.K. Yu K. Wu X. and Tian Q.Z. 2005. Assessment of heavy metal pollution in surface soils of urban parks in Beijing, China. *Chemosphere*. 60(4): 542-551.
- Chopin E.I.B. and Alloway B.J. 2007. Distribution and Mobility of trace elements in soils and vegetation around the mining and smelting areas of Tharsis, Río Tinto and Huelva, Iberian Pyrite

در مطالعه حاضر آلودگی و فرم شیمیایی عناصر بالقوه سمی در رسوبات رودخانه کارون بررسی شد. بررسی پارامترهای فیزیکوشیمیایی رسوبات نشان داد pH رسوبات در محدوده خنثی تا قلیایی قرار دارد. بیشترین میزان ماده آلی مربوط به ایستگاه شماره ۵۸، به دلیل کاربری مسکونی-کشاورزی است. همچنین مقدار CEC کم رسوبات با میزان زیاد کربنات کلسیم نمونه‌ها سازگار است. با توجه به مقایسه غلظت عناصر بالقوه سمی با استانداردهای جهانی (رسوبات میانگین، Bowen 1979؛ پوسته میانگین، Bowen 1979؛ و شیل میانگین، Turekian and Wedepohl 1961)، تنها میانگین غلظت کروم زیادتر از استانداردهای جهانی است. همچنین مطابق نقشه‌های پراکندگی غلظت، برای بیشتر عناصر ایستگاه شماره ۱۳ بیشتر غلظت را دارد و این با تخلیه پساب‌های صنعتی ارتباط دارد. محاسبه شاخص زمین‌انباشت نیز نشان می‌دهد رسوبات رودخانه کارون از نظر کیفیت زیست‌محیطی برای تمام عناصر در ایستگاه‌های مختلف در رده غیرآلوده تا کمی آلوده قرار دارند. با توجه به نتایج SQGs، نیکل و کروم به‌عنوان فلزات دارای آثار بیولوژیکی شناسایی شد و می‌تواند نگرانی‌هایی را در ارتباط با تأثیر سوء بر حیات آبزیان در پی داشته باشد. براساس نتایج استخراج ترتیبی، بیشتر عناصر در رسوبات رودخانه کارون زیست‌دسترس‌پذیر و دارای منشأ

- purification capacity of rivers. *Advances in Environmental Research*. 8(3-4): 599–612.
- Krishna A.K. and Govil P.K. 2005. Heavy metal distribution and contamination in soils of Thane-Belapur industrial development area, western Indian. *Environmental Geology*. 47: 1054–1061.
- Li M.S. Luo Y.P. and Su Z.Y. 2007. Heavy metal concentrations in soils and plant accumulation in a restored manganese mineland in Guangxi, South China. *Environmental Pollution*. 147(1): 168–175.
- Li F. Fan ZH. Xiao P. Oh K. Ma M. and Hou W. 2009. Contamination, chemical speciation and vertical distribution of heavy metals in soils of an old and large industrial zone in Northeast China. *Environmental Geology*. 57: 1815–1823.
- Liang G. Mao Lin B.Z. Wu S. Hou H. Zhang J. Qian G. Huang X. and Zhou J. 2017. Evaluation of heavy metal mobilization in creek sediment influence of RAC values and ambient environmental factors. *Science of the Total Environment*. 607–608: 1339–1347.
- MacDonald. D.D. Ingersoll C.G. and Berger T.A. 2000. Development and evaluation of consensus- based sediment quality guidelines for freshwater ecosystems. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*. 39: 20–31.
- Metson A.J. 1956. Methods of chemical analysis for soil survey samples. New Zealand Department of Scientific and Industrial Research Soil Bureau. (12): 165-175.
- Morera M.T. Echeverria J.C. Mazkieran C. and Garrido J.J. 2001. Isotherms and sequential extraction procedures for evaluation sorption and distribution of heavy metals in soils. *Environmental Pollution*. 113(2): 135–144.
- Muller G. 1969. Index of geoaccumulation in sediments of the Rhine River. *Geojournal*. 2: 108–118.
- Naddafi K. Honari H. and Ahmadi M. 2007. Water quality trend analysis for the Karoon River in Iran. *Environmental Monitoring and Assessment*. 134: 305-312.
- Najamuddin Prartono T. Sanusi H.S. and Nurjaya I.W. 2016. Seasonal distribution and geochemical fractionation of heavy metals from surface sediment in a tropical estuary of Jeneberang River, Indonesia. *Marine Pollution Bulletin*. 111(1-2): 456–462.
- Nemati K. Abu Bakar N.K. Radzi Abas M. and Sobhanzadeh E. 2011. Speciation of heavy metals by modified BCR sequential extraction procedure in different depths of sediments from Sungai Buloh, Selangor, Malaysia. *Journal of Hazardous Materials*. 192(1): 402–410.
- Belt, SW Spain. *Water, Air, and Soil Pollution*. 182: 245-261.
- Christophoridis C. Dedepsidis D. and Fytianos K. 2009. Occurrence and distribution of selected heavy metals in the surface sediments of Thermaikos Gulf, N. Greece. Assessment using pollution indicators. *Journal of Hazardous Materials*. 168(2-3): 1082–1091.
- Demirak A. Yilmaz F. Tuna A.L. and Ozdemir N. 2006. Heavy metals in water, sediment and tissues of *Leuciscus cephalus* from a stream in southwestern Turkey. *Chemosphere*. 63(9): 1451–1458.
- Feng Sh. Renmei L. Ali A. Mahar A. Guo D. Li R. Xining S. Awasthi M.K. Wang Q. and Zhang Z. 2017. Spatial distribution and risk assessment of heavy metals in soil near a Pb/Zn smelter in Feng County, China. *Ecotoxicology and Environmental Safety*. 139: 254-262.
- Forghani Tehrani G. Jafari H. Qishlaqi A. and Teimori A. 2014. Environmental contamination of Gorganrood water and sediment in district of Gonbad-Kavoos City. *Journal of Stratigraphy and Sedimentology Researches*. 30 (3): 81-94.
- Gong C. Ma L. Cheng H. Liu Y. Xu D. Li B. Liu F. Ren Y. Liu Z. Zhao C. Yang K. Nie H. and Lang C. 2014. Characterization of the particle size fractions associated heavy metals in tropical arable soils from Hainan Island, China. *Journal of Geochemical Exploration*. 139: 109–114.
- Hakanson L. 1980. An ecological risk index for aquatic pollution control. A sedimentological approach. *Water Research*. 14(8): 975- 1001.
- Hasanvand N. and Forghani Tehrani G. 2020. Geochemical study of water and sediments in the Badavar River, Lorestan Province: environmental Implications. *Journal of Stratigraphy and Sedimentology Researches*. 35 (4): 105-128.
- Hemmasian Etefagh R. Khorasanipour M. and Radfar Sh. 2019. Assessment of contamination and mobility potential of potentially toxic elements in the Zayanderud sediments, Isfahan metropolis. *Journal of Natural Environment*. 72 (2): 213-226.
- Ikem A. Egiebor N. O. and Nyavor K. 2003. Trace elements in water, fish and sediment from Tuskegee Lake, southeastern U.S.A. *Water Air and Soil Pollution*. 149: 51–75.
- Kabata-Pendias A. 2011. *Trace Elements in Soils and Plants*, 4th ed. CRC Press, Boca Raton, FL, pp. 413.
- Korfali S.I. and Davies B.E. 2004. Speciation of metals in sediment and water in a river underlain by limestone: role of carbonate species for



- Wang X.S. and Qin Y. 2005. Accumulation and sources of heavy metals in urban topsoils: a case study from the city of Xuzhou, China. *Environmental Geology*. 48: 101–107.
- Xu F. Liu Z. Cao Y. Qio L. Feng J. Xu F. and Tian X. 2017. Assessment of heavy metal contamination in urban river sediments of the Jiaozhou Bay catchment, Qingdao, China. *Catena*. 150: 9–16.
- Xuming K. Jinming S. Huamao Y. Liqin D. Xuegang L. Ning L. Xianmeng L. and Baoxiao Q. 2017. Speciation of heavy metals in different grain sizes of Jiaozhou Bay sediments: Bioavailability, ecological risk assessment and source analysis on a centennial timescale. *Ecotoxicology and Environmental Safety*. 143: 296-306.
- Yuan C.G. Shi J.B. He B. Liu J.F. Liang L.N. and Jiang G.B. 2004. Speciation of heavy metals in marine sediments from the East China Sea by ICP-MS with sequential extraction. *Environment International*. 30(6): 769–783.
- Zhang T. Li L. Xu F. Chen X. Du L. Wang X. and Li Y. 2020a. Assessing the remobilization and fraction of cadmium and lead in sediment of the Jialing River by sequential extraction and diffusive gradients in films (DGT) technique. *Chemosphere*. 257: 127181.
- Zhang T. Li L. Xu F. Chen X. Du L. Wang X. and Li Y. 2020b. Evaluation of the environment risk, fractions and mobilization of nickel (Ni) in sediments of the Jialing River by sediment quality guidelines, sequential extraction and Chelex-Agl gel DGT probe. *Applied Geochemistry*. 118: 104634.
- Zhou Y.W. Peng Y.Sh. Li X.L. and Chen G.Z. 2011. Accumulation and partitioning of heavy metals in mangrove rhizosphere sediments. *Environmental Earth Sciences*. 64: 799–807.
- Pan Y. Wu Z. Zhou J. Zhao J. Ruan X. and Liu J. 2013. Chemical characteristics and risk assessment of typical municipal solid waste incineration (MSWI) fly ash in China. *Journal of Hazardous Materials*. 261: 269–276.
- Qishlaqi A. and Rostami Sh. 2016. Contamination and fractionation of heavy metals in bedload sediments of the Siahrood River (Qaem-Shar area-Mazandaran Province). *Journal of Stratigraphy and Sedimentology Researches*. 32 (2): 73-90.
- Singh K.P. Mohan D. Singh V.K., and Malik A. 2005. Studies on distribution and fractionation of heavy metals in Gomti river sediments-a tributary of the Ganges, India. *Journal of Hydrology*. 312 (1-4): 14-27.
- Sungur A. Soylak M. Yilmaz E. Yilmaz S. and Ozcan H. 2015. Characterization of heavy metal fractions in agricultural soils by sequential extraction procedure: the relationship between soil properties and heavy metal fractions. *Soil and Sediment Contamination: An International Journal*. 24(1): 1-15.
- Sundaray S.K. Nayak B.B. Lina S. and Bhatta D. 2011. Geochemical speciation and risk assessment of heavy metals in the river estuarine sediments-a case study: Mahanadi basin, India. *Journal and Hazardous Materials*. 186(2-3): 1837–1846.
- Tessier A. Campbell P.G.C. and Bisson M. 1979. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analytical Chemistry*. 51: 844-851.
- Turekian K.K. and Wedepohl K.H. 1961. Distribution of the elements in some major units of the earth's crust. *Geological Society of America Bulletin*. 72(2): 175-192.
- US EPA. 1998. Test Methods for Evaluating Solid Waste, Method 9045D EPA, Washington, D.C.
- US EPA. 1998. Test Methods for Evaluating Solid Waste, Method 9081A. EPA, Washington, D.C.