

## تحلیل ژئوشیمیایی سنگهای حوضه رودخانه قره سو: بررسی نقش آن در آلودگی عناصر

### سنگین بستر خلیج گرگان

سارا سادات رضوی؛ دانشجوی دکترا، دانشکده علوم پایه، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد علوم و تحقیقات، تهران، ایران

محمد هاشم امامی\*؛ استاد دانشکده علوم پایه، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد علوم و تحقیقات، تهران، ایران

همایون خوشروان؛ دانشیار، مرکز تحقیقات ملی دریای خزر، پژوهشکده آب، وزارت نیرو، تهران، ایران

پروین فرشیچی؛ استادیار، دانشکده منابع طبیعی و محیط زیست، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد علوم و تحقیقات، تهران، ایران

سید جمال شیخ زکریایی؛ استادیار گروه زمین شناسی، دانشگاه آزاد اسلامی، دانشکده علوم و تحقیقات، تهران، ایران

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۳/۰۶/۳۱

تاریخ دریافت: ۱۴۰۳/۰۱/۱۷

### چکیده

مطالعه‌ی ژئوشیمیایی رسوبات حوضه‌های آبی مانند رودخانه‌ها، مصب‌ها و بستر دریا می‌تواند گام مؤثری برای پیدا کردن منشأ و ارزیابی مدل توزیع آلاینده‌های زیست‌محیطی در منطقه باشد. در این پژوهش، به مطالعه‌ی ژئوشیمی واحدهای سنگی حوضه‌ی آبریز رودخانه‌ی قره‌سو و سهم آن در ایجاد پتانسیل آلودگی عناصر سنگین در رسوبات بستر خلیج گرگان پرداخته شد. شیب‌های منطقه دانه‌بندی ریز تا متوسط دارند و ماهیت سنگ اولیه در بیشتر آن‌ها حفظ شده است. سازندهای کربناته-آواری خوش‌بیلاق و کربناته لار، مهم‌ترین توالی‌های رسوبی منطقه‌ی مورد مطالعه هستند. مشخصات مقاطع نازک و مشاهدات میدانی نیز این واقعیت را نشان می‌دهد که در بیشتر نمونه‌های مربوط به سازند خوش‌بیلاق، از زمینه‌ی کربناته و دانه‌های آواری مانند کوارتز و فلدسپار تشکیل شده است. سازند لار غالباً از کربناته خالص تشکیل شده است که شامل کانی‌شناسی کلسیت و دولومیت است. در نمونه‌های مورد مطالعه از این سازند، بلورهای لوزی شکل دولومیت به خوبی مشاهده می‌شود. نهایتاً، نتایج تحلیل داده‌های ژئوشیمیایی نشان داد که بین نمونه‌های رسوب و سنگ و همچنین بین فلزات سنگین در هر سه نوع نمونه (سنگ، رسوب و آب) شباهت بسیار زیادی وجود دارد، به طوری که همه فلزات سنگین در هر سه نمونه در یک خوشه قرار می‌گیرند که این نشان‌دهنده‌ی منشأ یکسان این فلزات است. مقادیر فلزات سنگین در نمونه‌های مورد مطالعه به طور تقریبی برای کبالت ۱-۲۷ (میانگین ۱۳)، کروم ۷-۱۳۴ (میانگین ۸۸)، مس ۶-۵۹ (میانگین ۳۲)، نیکل ۱-۷۶ (میانگین ۴۲)، سرب ۱-۴۹ (میانگین ۲۳)، وانادیوم ۸-۱۸۵ (میانگین ۱۰۰) و روی ۹-۱۵۷ (میانگین ۹۹) به صورت ppm می‌باشد. غلظت فلزات سنگین به تدریج با فاصله گرفتن از منبع رودخانه و به سمت سواحل خلیج گرگان افزایش می‌یابد. به طور کلی، منبع اصلی فلزات سنگین عمدتاً شیبست گرگان و تشکیل شمسک است. دخالت انسانی در غلظت فلزات سنگین در رودخانه‌ی قره‌سو و سواحل خلیج گرگان بسیار کم و نادر است.

واژه‌های کلیدی: آلاینده، محیط زیست، ژئوشیمیایی فلزات سنگین، قره سو، ایران.

## مقدمه

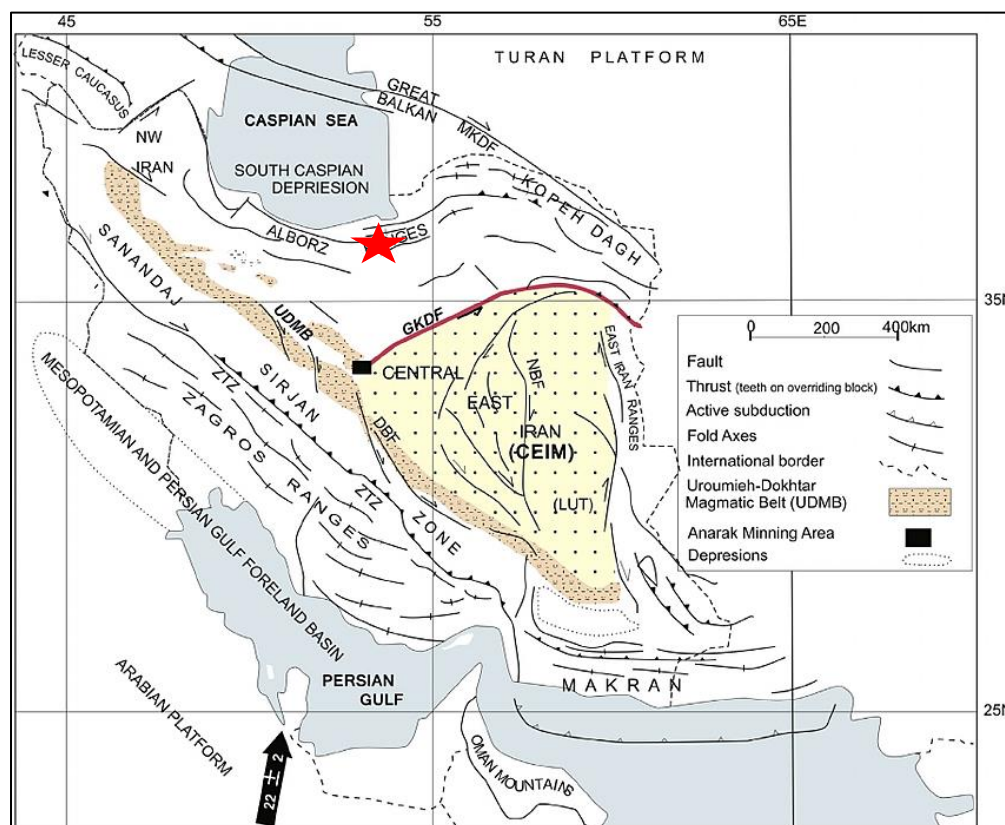
آلوده‌کننده‌های آب شامل موادی هستند که خواص فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیکی آب را تغییر می‌دهند و عمدتاً ناشی از فعالیت‌های انسانی هستند. این آلوده‌کننده‌ها به سه گروه صنعتی، شهری و کشاورزی تقسیم می‌شوند و آلودگی آب به مواد شیمیایی، به ویژه فلزات سنگین، یکی از مهم‌ترین انواع آلودگی‌هاست. این فلزات می‌توانند به مدت طولانی در محیط باقی بمانند و خطراتی برای آبزیان و انسان‌ها ایجاد کنند. مطالعات نشان می‌دهد که آلودگی آب به فلزات سنگین در محیط‌های آبی، به ویژه در تالاب‌ها، نیاز به بررسی دقیق دارد. در دریای خزر، تجمع آلاینده‌ها به دلیل بسته بودن این دریا و عدم جزر و مد، باعث آلودگی شدید می‌شود. تحقیقات مختلف نشان می‌دهد که منابع آلاینده شامل فعالیت‌های انسانی و طبیعی هستند و فلزات سنگین از طریق فرسایش سنگ‌ها و فعالیت‌های صنعتی وارد آب‌ها می‌شوند. از این رو مطالعه‌های زیادی در مورد تعیین غلظت فلزات سنگین در محیط‌های آبی در مناطق مختلفی از جهان انجام شده است (Baptista et al., 2007; Babae et al., 2007). در سال‌های اخیر، مطالعات گسترده‌ای در مورد اثرات خاک‌ها، رسوبات رودخانه‌ای، فعالیت‌های بشری و ... بر روری غلظت فلزات سنگین در محیط‌های آبی انجام شده است (Barandovski et al., 2020; Gaberšek et al., 2021; Žibret and Čeplak, 2021; Kos et al., 2022).

فلزات سنگین در آب‌های سطحی به صورت حل شده و غیرحل شده با ذرات معلق وارد می‌شوند. رسوبات کف جایی هستند که این فلزات تجمع می‌یابند و یک مانع حفاظتی برای موجودات زنده در برابر قرارگیری بیش از حد در معرض این آلاینده‌ها فراهم می‌کنند. غلظت‌های فلزات سنگین در آب‌های سطحی به طور کامل درجه واقعی آلودگی محیط آبی را منعکس نمی‌کنند، زیرا این فلزات می‌توانند در اشکال مختلفی از جمله اشکال غیرحل شده وجود داشته باشند (Ismukhanova et al., 2022; He et al., 2024). مطالعات نشان می‌دهد که دریای خزر به دلیل بسته بودن و عدم جزر و مد، آلاینده‌ها را در خود تجمع می‌دهد و این موضوع جمعیت ساکن و گردشگران را در معرض غلظت‌های بالای آلاینده‌های سمی قرار می‌دهد. اندازه‌گیری مداوم فلزات سنگین در آب و رسوب ضروری است تا غلظت آن‌ها از حد مجاز فراتر نرود. افزایش جمعیت و فعالیت‌های کشاورزی و صنعتی به افزایش آلاینده‌ها، به ویژه در خلیج گرگان، منجر شده است. فلزات سنگین به طور طبیعی در محیط وجود دارند، اما فعالیت‌های انسانی موجب افزایش آن‌ها شده و می‌توانند برای زیست‌مندان مضر باشند. این افزایش غلظت در آب و رسوب می‌تواند به تغییرات زیستی در آبزیان و تشدید بیماری‌ها در انسان منجر شود. بنابراین خصوصیات ژئوشیمیایی رسوبات می‌تواند در شناسایی و تفسیر منبع آلودگی کمک قابل توجهی نماید (Forstner and Salomons, 1980; Fedo et al., 1996). مطالعات مختلفی در مورد غلظت فلزات سنگین در سواحل دریای خزر و رودخانه قره‌سو انجام شده است. بررسی مقدماتی فلزات سنگین در دریای خزر توسط Petukho و Morozov در سال ۱۹۸۵ انجام گرفت و با توجه به نتایج حاصل، منبع اصلی Cr، Pb، Fe به میزان ۶۸-۸۷ درصد از ذرات ریز معلق، منبع اصلی Zn، Cu، Cd به میزان ۳۶-۴۸ درصد از پساب محلول رودخانه بوده و سهم پساب معلق رودخانه‌ها در انتقال فلزات Cr، Cd، Pb و Zn به ترتیب ۲۸، ۲۶، ۲۶ و ۲۴ درصد، نقش منبع اتمسفری در ورود Cd، Cu، Zn به ترتیب ۱۲، ۱۴ و ۲۷ درصد و نقش موجودات زنده در انتقال این فلزات بسیار کم و به طور کل ۰.۱ درصد و نقش جوامع انسانی نیز در ورود این فلزات به دریای خزر ناچیز برآورد گردیده است. لالوئی و همکاران (۱۳۸۳) غلظت سرب و روی را در سواحل

جنوبی دریای خزر بررسی کردند و نشان دادند که این غلظت‌ها کمتر از حد مجاز برای حفظ حیات ماهیان است. امیر نژاد (۱۳۸۴) در بررسی خود در خلیج گرگان، فلزاتی مانند روی و آلومینیوم را شناسایی کرد و میزان روی را بالاترین و آلومینیوم را پایین‌ترین گزارش کرد. محققان دیگری مانند مورا و همکاران (۲۰۰۴) و تولسا و همکاران (۲۰۰۴) نیز به بررسی آلودگی فلزات و هیدروکربن‌های نفتی در رسوبات دریای خزر پرداختند. همچنین، نجفی و محمدپور (۱۳۹۱) کیفیت آب رودخانه قره‌سو را بررسی کردند و نشان دادند که مقدار اکسیژن محلول کمتر از حد مجاز است. رزاقیان و همکاران (۱۳۹۴) و باقری و همکاران (۱۳۹۱) به بررسی کیفیت آب و پراکنش آلودگی فلزات سنگین در خلیج گرگان پرداختند و منشأ آلودگی را عمدتاً تخریبی دانستند. گراوند و همکاران (۱۳۹۱) نیز به ارزیابی ژئوشیمیایی فلزات سنگین در خاک‌های منطقه پرداختند و نتایج نشان داد که غلظت این عناصر به ترکیب شیمیایی سنگ‌ها بستگی دارد.

در نهایت، خوشروان و غفاری (۲۰۱۴) و خوشروان و ناصحی (۲۰۱۵) به عوامل طبیعی و انسانی آلودگی دریای خزر و رودخانه قره‌سو اشاره کردند. لاهیجانی و همکاران (۱۳۸۹) خولدو و لیسیتسینا (Kholodov and Lisitsina, 1989)، لبدو و همکاران (Lebedev et al., 1973)، کلنوا و همکاران (Klenova et al., 1956)، گلارزو ویسکی و همکاران (Glazovski et al., 1976) و بورسیلاوسکی و تروچکینا (Brusilovskii and Turuchkina, 1976) نیز منشأ آلودگی فلزات سنگین در خلیج گرگان و بخش‌های جنوبی خزر را مربوط به منشأ واحدهای سنگ چینه‌ای و رسوبات حاصل از آن‌ها می‌دانند. در مطالعه دیگری نیز خوشروان و غفاری (Khoshhravan and Ghafari, 2014) بیان می‌کنند که عوامل مختلفی باعث آلودگی دریای خزر شده است که یکی از آن‌ها عامل طبیعی (یا همان سنگ منشأ) است. همچنین خوشروان و ناصحی (Khoshhravan and Nasehi, 2015) نیز منشأ طبیعی را از عوامل آلوده‌کننده رودخانه قره‌سو معرفی کرده‌اند.

هدف از انجام این پژوهش، مطالعه ژئوشیمی واحدهای سنگی و رسوبات رودخانه‌ای حوضه آبریز قره‌سو و همچنین مقایسه با شیمی آب رودخانه قره‌سو بوده است، که نهایتاً مشخص شد، واحدهای سنگی منطقه نقش اصلی را در آلودگی فلزات سنگین آب این رودخانه و متعاقباً خلیج گرگان و دریای خزر دارند. روش کلی تحلیل نیز به این صورت است که در ابتدا به شناسایی انواع سنگ‌ها و رسوبات منطقه پرداخته می‌شود. سپس ویژگی‌های ژئوشیمی آب رودخانه و خلیج گرگان مورد بررسی قرار می‌گیرد. آنچه اهمیت زیادی دارد این است که تغییرات جنس رسوبات به سمت خلیج گرگان چگونه است و از کدام سازندها فراوانی بیشتری دارد. سپس نتایج شیمی سنگ، رسوب و آب با استفاده از آنالیز خوشه‌ای و دسته‌بندی ارتباط درونی بین عناصر مقایسه می‌شود. در نهایت در مورد اینکه چقدر سازندهای منطقه در شیمی آب و به خصوص آلودگی به فلزات سنگین نقش دارند، بحث می‌شود.



شکل ۱: زون‌های زمین‌ساختی ایران (Ramezani and Tucker, 2003) و موقعیت منطقه مورد مطالعه.

### ویژگی‌های منطقه مورد مطالعه

منطقه‌ای که بخش مورد مطالعه در آن قرار دارد از لحاظ زمین‌شناسی بخش کوچکی از البرز شمالی و خاوری بشمار می‌رود که از لحاظ چین‌ها و واحدهای سنگی موجود در اطراف از تنوع چندانی برخوردار نمی‌باشد ولی به دلیل موقعیت خاص تکتونیکی و زمین‌ساخت این بخش از البرز منطقه‌ای پیچیده و فعال از منظر ساختاری و تکتونیکی محسوب می‌گردد. خلیج گرگان بین عرض‌های  $36^{\circ}$ ،  $37^{\circ}$ ،  $45^{\circ}$  و طول جغرافیایی  $53^{\circ}$ ،  $54^{\circ}$ ،  $55^{\circ}$  واقع شده است. این خلیج دارای ۵۴ کیلومتر طول، حدود ۱۲ کیلومتر عرض (حداکثر)، ۳۶۰ کیلومتر مساحت و در عمیق‌ترین بخش آن ۲.۵ کیلومتر عمق دارد (Khoshrovan et al., 2019). بستر خلیج در قسمت‌های شرقی-جنوبی و غربی باتلاقی است و رودخانه‌های کوچک زیادی که از کوه‌های جنوبی سرچشمه می‌گیرند به آن می‌ریزد مهم‌ترین رودخانه‌هایی که به خلیج گرگان می‌ریزند عبارت‌اند از: قره‌سو در شرق گز، نوکنده، باغو در جنوب شرقی، خورشید کلاه، پاسنده سار و غیر از رودخانه‌های قره‌سو و گز. آب شیرین وارده به خلیج در کل به میزان  $72520000$  مترمکعب می‌باشد که از رودخانه‌های قره‌سو و گز در طول زمستان (فصل بارندگی) وارد خلیج می‌شوند و فقط ۱۲٪ از کل آب خلیج را تشکیل می‌دهد. در حال حاضر آب خلیج گرگان مطابق سطح آب دریای خزر تغییر می‌یابد (کیابی و همکاران، ۱۳۷۸ و Khoshrovan et al., 2019).

حوضه آبریز رودخانه قره سو در بخش شرقی رشته کوه البرز با وسعتی حدود ۱۳,۰۶۱ کیلومتر مربع واقع شده است. جلگه ساحلی گلستان یکی از وسیع ترین جلگه های کشور است که در دامنه شرقی ارتفاعات البرز با وسعتی حدود ۴,۷۲۷ کیلومتر مربع گسترده شده و مساحت دشت های داخل ارتفاعات به ۵,۰۳۵ کیلومتر مربع می رسد. رودخانه قره سو از شمال غربی در ارتفاعات البرز شروع و به حوضه آبریز رودخانه اترک در شرق و شمال ختم می شود. این حوضه آبریز عمدتاً در استان گلستان واقع است و بخش هایی از آن در استان های خراسان و سمنان قرار دارد. سطح عمده حوضه آبریز قره سو به ویژه در جنوب و شرق با جنگل پوشیده شده و در شمال و غرب آن، جلگه آبرفتی با کاربری زراعی و مسکونی وجود دارد. رودخانه های مهم تشکیل دهنده این حوضه شامل کردکوی، شصت کلاته، زیارت و گرمابدشت هستند که پس از الحاق به یکدیگر، به خلیج گرگان می ریزند. رودخانه قره سو در بیشتر مناطق دارای سیستم بریده بریده است، اما به تدریج با نزدیک شدن به مصب، به شکل مئاندری تغییر می کند. حداقل و حداکثر ارتفاع آب دریا به ترتیب ۲۴- و ۲۸- است (Kroonenberg, 2008 and Mamedov 2007; Khoshhravan and Khoshhravan, 2014). و شرق در ارتفاعات توسط جنگل پوشیده شده و در شمال و غرب حوضه، جلگه آبرفتی با کاربری زراعی و مسکونی و تا حدودی مرتع سطح حوضه را تشکیل می دهد. در شکل (۲) شاخه های اصلی و فرعی حوضه رودخانه قره سو مشاهده می شود رودخانه قره سو در بیشتر مناطق دارای سیستم انواع رودخانه ای بریده بریده است؛ اما به هر حال با نزدیک شدن به مصب رودخانه، به تدریج شبیه به رودخانه های با سیستم مئاندری می شود.



تجمع دانه‌های ریز کوارتز و یا دانه‌های ریز کوارتز به همراه آلیت هستند که بر اثر دگرگونی ایجاد شده‌اند. زمینه معمولاً بسیار دانه ریز است به طوری که تیره به نظر می‌رسد. پیریت به صورت پراکنده در زمینه بعضی مقاطع دیده می‌شود. کلریت به صورت دانه‌ریز و نواری در زمینه حضور دارد صالحیان (۱۳۹۰). دگرسانی غالب در این شیست‌ها، دگرسانی کلریتی و سریستی است که حاصل هوازدگی پلاژیوکلاز و کانی‌های آهن‌دار زمینه می‌باشد. بر اثر دگرسانی کانی‌های آهن‌دار، اکسید آهن نیز در زمینه بعضی شیست‌ها دیده می‌شود. در منطقه مورد مطالعه، میلونیت‌ها عموماً از زمینه دانه ریز تشکیل شده‌اند. کانی‌های اصلی موجود در زمینه انواع متابازیتی شامل کلریت و میکروولیت‌های پلاژیوکلاز هستند که دارای جهت یافتگی می‌باشند. سازندهای کربناته-آواری خوش‌بیلاق و کربناته لار مهم‌ترین توالی‌های رسوبی منطقه مورد مطالعه است. مشخصات مقاطع نازک و مشاهدات میدانی نیز این واقعیت را نشان می‌دهد. به طوری که در بیشتر نمونه‌های مربوط به سازند خوش‌بیلاق از زمینه کربناته و دانه‌های آواری مانند کوارتز و فلدسپار تشکیل شده است. سازند لار غالباً از کربناته خالص تشکیل شده است که شامل کانی‌شناسی کلسیت و دولومیت است. در نمونه‌های مورد مطالعه از این سازند بلورهای لوزی شکل دولومیت به خوبی مشاهده می‌شود (Abdolmaleki et al. 2016). نتایج مشابه در مطالعات اصغری و همکاران (۱۳۹۳) گرفته شده است. در رسوبات قره سو در نمونه‌های مورد مطالعه از سازند لار فسیل‌های براکیوپودا، دوکفه‌ای و اکینودرم فراوانی بیشتری دارند. منشأ ولکانیکی دانه‌های کوارتز در خرده سنگ‌های رسوبی می‌توان گفت که دانه‌های کوارتز از رسوبات آواری و یا ولکانیکی سازندهای قدیمی‌تر در زمان رسوب‌گذاری سازند خوش‌بیلاق منشأ گرفته است.

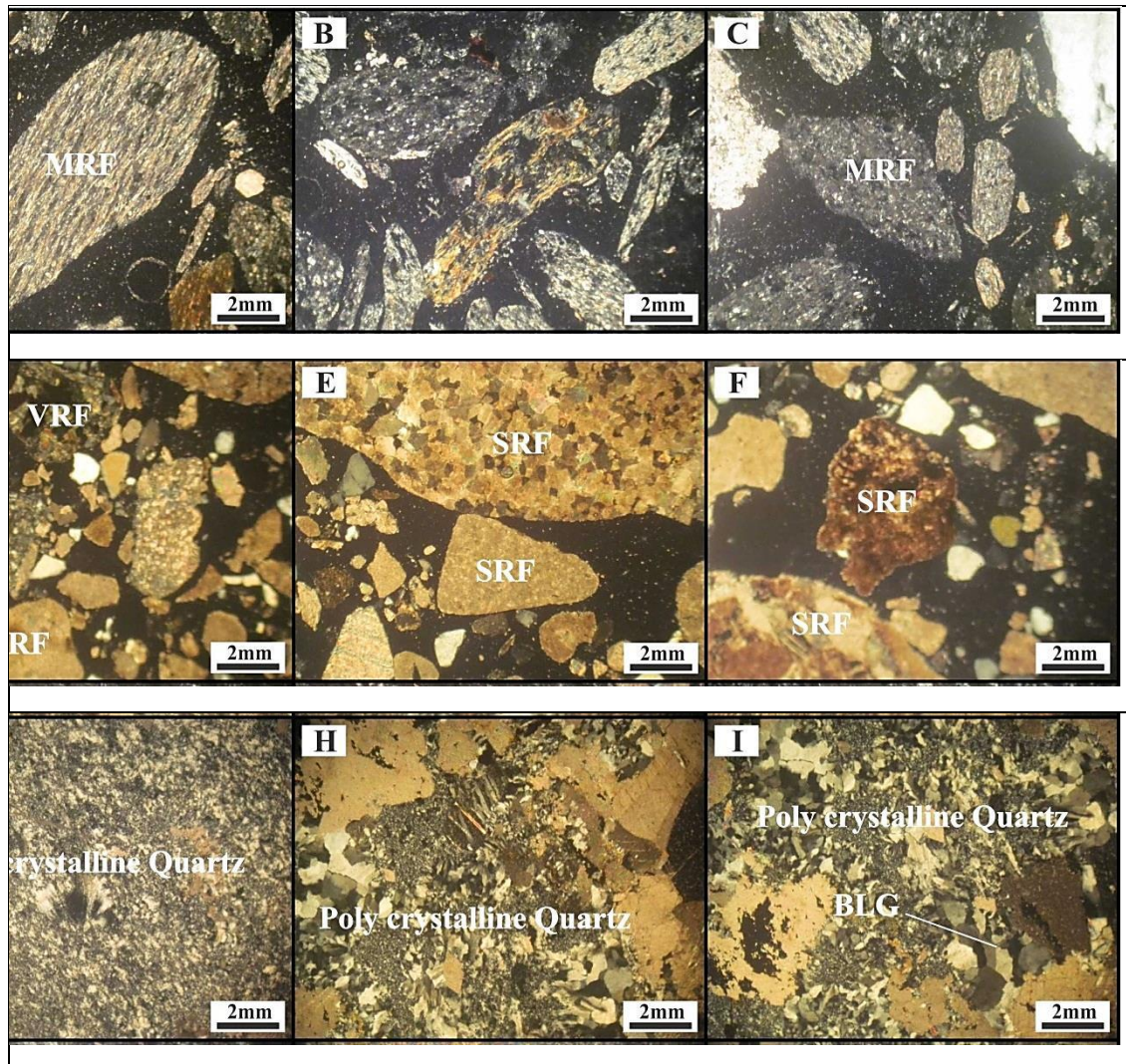
جدول ۱: گسترش سازندهای زمین‌شناسی در منطقه مورد مطالعه و مساحت آبراهه‌های گذری از آنها

سازند، سری یا رسوبات	مساحت در منطقه (کیلومتر مربع)	در صد مساحت نسبت به کل (درصد)	اینترسکت با رودخانه (کیلومتر)
شیست گرگان	۱۴۳۶	۱۱	۷۱
سازند خوش بیلاق	۱۱۱۰	۸.۵	۳۸
سازند لار	۱۸۲۸	۱۴	۶۸
دیگر سازندها	۴۵۷	۳.۵	۱۹
رسوبات آبرفتی	۸۲۲۸	۶۳	۳۹۰

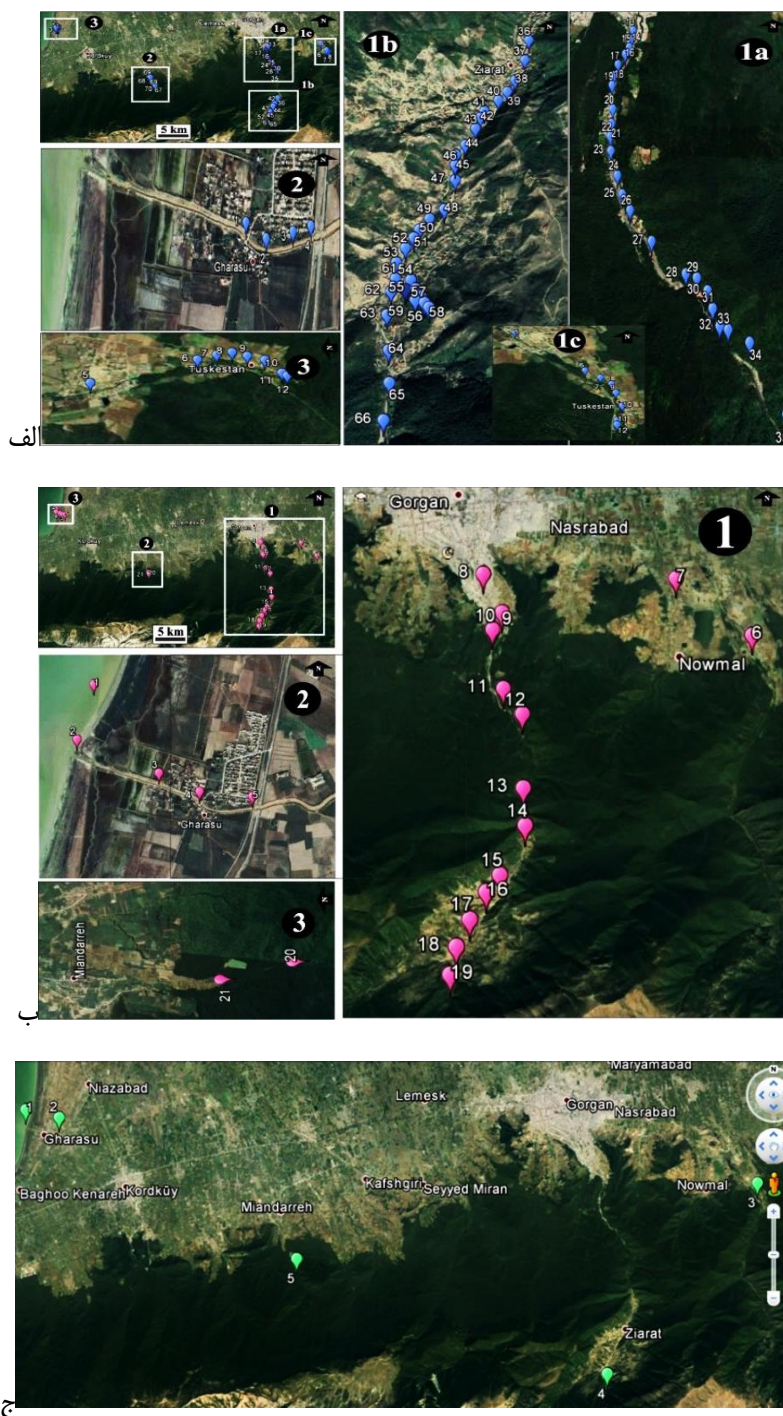
چنانچه در جدول (۱) مشاهده می شود، سازند لار بیشترین مساحت منطقه را در بر گرفته است، اما دارای اینترسکت کمتری نسبت به شیست گرگان با رودخانه دارد. شیست گرگان علیرغم داشتن رتبه دوم از نظر مساحت منطقه ای، بیشترین اینترسکت را با رودخانه قره سو دارد. بنابراین سازندهای کربناته خوش بیلاق و لار به دلیل ترکیب کربناته (رسوبات شیمیایی) تشکیل دهنده اجزای محلول رسوبات و آب است در حالی که شیست گرگان که از انواع سنگ های کربناته است، اجزای بار بستر رودخانه را تشکیل داده است.

## مواد و روش ها

بعد از بررسی نقشه حوضه آبریز و نقشه های زمین شناسی و ماهواره ای منطقه مورد مطالعه، اقدام به نمونه برداری از سنگ، رسوب و آب رودخانه قره سو از منشأ تا مصب آن در خلیج گرگان شد. تعداد ۷۰ نمونه سنگ از واحدهای سنگ چینه ای، تعداد ۳۰ نمونه رسوب، که نمونه برداری رسوب بیشتر متمرکز در محل زیارت تا موقعیت شهری، توسکستان و میان دره و همچنین نزدیکی روستای قره سو است، تعداد ۵ نمونه آب نیز از رودخانه قره سو منطقه مورد مطالعه برداشت گردید. نمونه های برداشت شده به گونه ای است که تلاش شده است تا حد امکان شاخه های اصلی رودخانه را تحت پوشش قرار دهد. به نحوی که یک نمونه در دره توسکستان واقع در جنوب غرب منطقه مطالعاتی، یک نمونه از منطقه زیارت، یک نمونه از منطقه میاندره و یکی از بخش های انتهایی و مصب رودخانه قره سو و یک نمونه از بخش ساحلی خلیج گرگان تهیه شده است. که مشخصات ظاهری آن ها ثبت شد. به منظور بررسی پتروگرافی و مشخصات کانی های تشکیل دهنده سنگ، مقاطع نازک تهیه شده است که با استفاده از میکروسکوپ پلاریزان مورد مطالعه قرار گرفته اند (شکل ۳). همچنین از تعدادی از این نمونه ها آنالیز ژئوشیمیایی گرفته شده است. آنالیز ژئوشیمیایی نمونه ها که با روش ICP برای سنگ، رسوب و آب در شرکت زرآزما (کشور ایران) انجام شده است. روش های ICP دارای قابلیت اندازه گیری کمی محتوای عنصری یک ماده از مقیاس ppt تا درصد وزنی (wt%) می باشد.



شکل ۳: A تا C- خرده سنگ‌های دگرگونی (MRF) مربوط به شیست گرگان در نمونه‌های رسوب مورد مطالعه. D تا F- خرده سنگ‌های رسوبی (SRF) و تا حدودی ولکانیکی (VRF) در نمونه‌های رسوب مورد مطالعه. G تا I- انواع کوارتزهای چند بلوری (Poly crystalline) موجود در خرده سنگ‌های دگرگونی. در کوارتز با منشأ سنگ رسوبی اغلب بلورها حاشیه خلیجی ( bay shape) دارند و در کوارتز با منشأ سنگ دگرگونی کوارتز پلی کریستالین بوده و بالجینگ (BLG) نشان می‌دهد.



شکل ۴: الف- موقعیت نمونه‌های سنگی برداشت شده در تصویر ماهواره‌ای گوگل ارث. ب- موقعیت نمونه‌های رسوب برداشت شده در تصویر ماهواره‌ای گوگل ارث. ج- موقعیت نمونه‌های آب برداشت شده از رودخانه قره‌سو و خلیج گرگان در تصویر ماهواره‌ای گوگل ارث.

همچنین برای به دست آوردن مقادیر اکسیدها در سنگ و رسوب از پروسه ذوب قلیایی لیتیم و از دستگاه ICP استفاده شده است. پروسه ذوب قلیایی با به کارگیری کمک ذوب لیتیم متابورات بیشتر عناصر دیرگداز (Refractory Elements) را تجزیه می نماید. این روش قابلیت تجزیه اکسیدهای اصلی را دارد. تلفیق این روش با LOI ترکیب کلی سنگ را مشخص می نماید. در این روش نمونه با استفاده از لیتیوم متابورات ذوب می شود. محصول ذوب شده با استفاده از اسید نیتریک رقیق حل شده و سپس محلول نهایی با استفاده از دستگاه ICP-OES خوانش شده و عیار اکسیدهای اصلی مشخص می گردد که در آزمایشگاه زر آزما انجام شده است. به منظور آنالیز ژئوشیمیایی آب نیز از روش ICP-MS استفاده شده است. طیف سنجی پلاسمای جفت شده القایی از جمله روش های طیف سنجی اتمی است که در آن اتمی شدن عناصر (Atomization) به کمک محیط گرم پلازما صورت می پذیرد. منبع ICP اتم های عناصر را در یک نمونه به یون ها تبدیل می کند. این یون ها سپس جدا شده و بوسیله طیف سنج جرمی کشف و پیدا می شود. در این روش از یونیزاسیون الکتریکی، شیمیایی و بمباران سریع اتمی استفاده نمی شود بلکه تکنیک یونیزاسیون پلازما به کار گرفته می شود. این روش تقریباً عاری از آلودگی است زیرا الکترودها کاملاً در خارج از محفظه ی واکنش می باشد. از این تکنیک تحلیلی برای تعیین عناصر استفاده می شود. این روش در مقایسه با روش های دیگر، روشی حساس تر، با حد تشخیص بهتر و تکرارپذیری بالاتر است. تنها عناصری که توسط روش های ICP قابل اندازه گیری نیستند، C، H، O، N و هالوژن ها می باشند. نمونه های جامد باید در مایع، به طور معمول محلول آبی اسیدی، حل شده و یا تجزیه شوند. دستگاه ICP-MS جرم یون های عنصر تولید شده توسط پلاسمای آرگون دما بالا را اندازه گیری می کند. یون های ایجاد شده در پلازما از طریق نسبت جرم به بار خود جدا شده و امکان تشخیص و کمی سازی مواد ناشناخته را ایجاد می کند ICP-MS.

#### - مطالعات ژئوشیمی

روش کلی تحلیل به این صورت است که، نتایج شیمی سنگ، رسوب و آب با استفاده از آنالیز خوشه ای و دسته بندی ارتباط درونی بین عناصر مقایسه می شود. بررسی ارتباط میان فلزات سنگین با استفاده از آنالیزهای چند متغیره بر اساس داشتن توزیع نرمال داده هاست. برای بررسی نرمال بودن داده ها از نرم افزار ۱۶ Spss و آزمون کلموگروف-اسمیرنوف استفاده شد. برای بررسی ارتباط زمین شیمیایی میان فلزات و عوامل کنترل کننده منشأ ورودی آن ها از تحلیل عاملی نیز استفاده می شود. در مرحله اول، به منظور بررسی مناسب بودن داده ها برای تحلیل عاملی (FA) از آزمون Olkin-Meyer-Kaiser یا KMO و بارتلت استفاده شد. مقدار KMO برابر ۰.۰۶۸۵ است که نشان دهنده غلظت مناسب فلزات سنگین رسوبات برای تحلیل عاملی است (Varol and Sen, 2009; Chen et al., 2012). علاوه بر مقادیر عددی، برای ارزیابی کمی و کیفی آلودگی فلزات سنگین و منشأ آن ها، در محیط های آبی و ساحلی، در این مطالعه از دو شاخص زمین انباشت ژئوشیمیایی و فاکتور آلودگی استفاده شد. یک روش متداول برای تخمین آلودگی رسوبات به فلزات سنگین، به دست آوردن غلظت فلزات سنگین در رسوب به غلظت زمینه فلز، استفاده از شاخص Igeo است که توسط مولر (Muller, 1969) ارائه گردید.

این شاخص بر پایه رابطه زیر استوار است:

$$I_{geo} = \log_2 \left( \frac{C_n}{1.5B_n} \right) \quad \text{رابطه (۱)}$$

که در آن:

$I_{geo}$ : شاخص انباشت ژئوشیمیایی یا شاخص شدت آلودگی

$C_n$ : غلظت فلز سنگین در رسوب

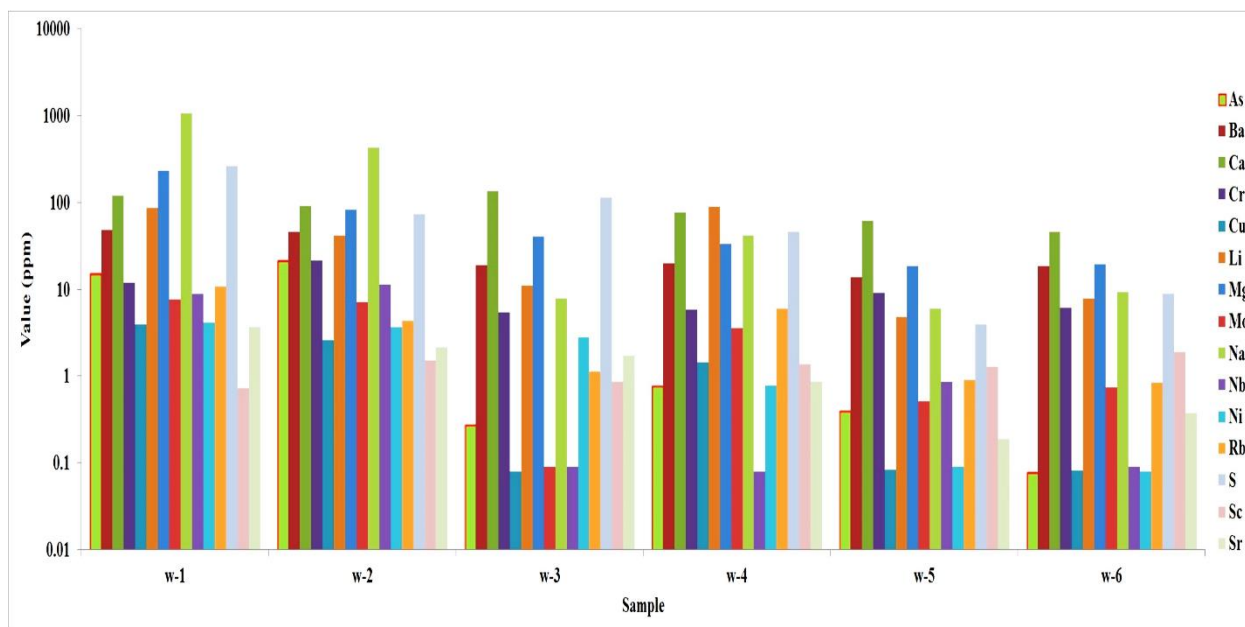
$B_n$ : غلظت زمینه (غلظت عنصر در شیل)

ضریب ۱/۵ به منظور کمینه کردن اثر تغییر احتمالی در غلظت‌های زمینه که عموماً به تغییرات سنگ‌شناسی رسوبات و تأثیر عوامل زمینی نسبت داده می‌شود، منظور شده است.

نتایج این تحقیق نشان می‌دهد که اگرچه رسوبات در محل نهایی خود در محیط آبی قرار دارند، اما تحت شرایط خاص می‌توانند به عنوان منبع آلودگی در آب عمل کنند. (Berkowitz et al., 2008; Yu et al., 2001) آلودگی ناشی از فلزات سنگین اکنون به یک مشکل جهانی تبدیل شده است. (Nriago and Pasyna, 1998) آلودگی یکی از مهم‌ترین مسائل در حفاظت از دریاها و حفظ تعادل بوم‌شناختی آب‌ها به شمار می‌آید. مطالعات ژئوشیمیایی رسوبات در آب‌های مختلف مانند رودخانه‌ها، مصب‌ها و بستر دریاها می‌تواند گام مؤثری در شناسایی منشأ رسوبات، الگوی پراکنش عناصر و ارزیابی وضعیت آلودگی محیط زیستی در یک منطقه باشد (Shajan, 2001). اگرچه آلودگی‌ها برای مدت طولانی در رسوبات باقی می‌مانند، اما به دلیل فعالیت‌های زیست‌شناختی و تغییر شرایط فیزیکی و شیمیایی، می‌توانند به آب‌های فوقانی وارد شوند. بنابراین، اندازه‌گیری غلظت کل عناصر سنگین می‌تواند تصویری واقعی از آلودگی یک محیط آبی ارائه دهد (Karbassi, 1998; Helling et al., 1990; Chester & Hughes, 1967; Karbassi et al., 2010; Gupta and Chen, 1975). نتایج آنالیز شیمی آب و مقادیر عناصر و فلزات سنگین در جدول (۲) ارائه شده است. از انحلال ۴ اسید (HF-Multi Acid Digest)، مشتمل بر اسیدهای هیدروفلوئوریک، پرکلریک، نیتریک و هیدروکلریک، استفاده شده است که بیشتر عناصر در این روش به صورت کمی حل میشوند. اگرچه در برخی موارد خاص، از روش‌های تکمیلی مانند ذوب، جهت انحلال کامل عناصر استفاده می‌شود. در این روش عناصری که غلظت آنها در نمونه فراتر از ۱٪ باشد را نمی‌توان به طور کامل آنالیز نمود. مقادیر آلودگی با توجه به مقدار استاندارد (NOAA, Long et al., 1995) بررسی و مقایسه شده است.

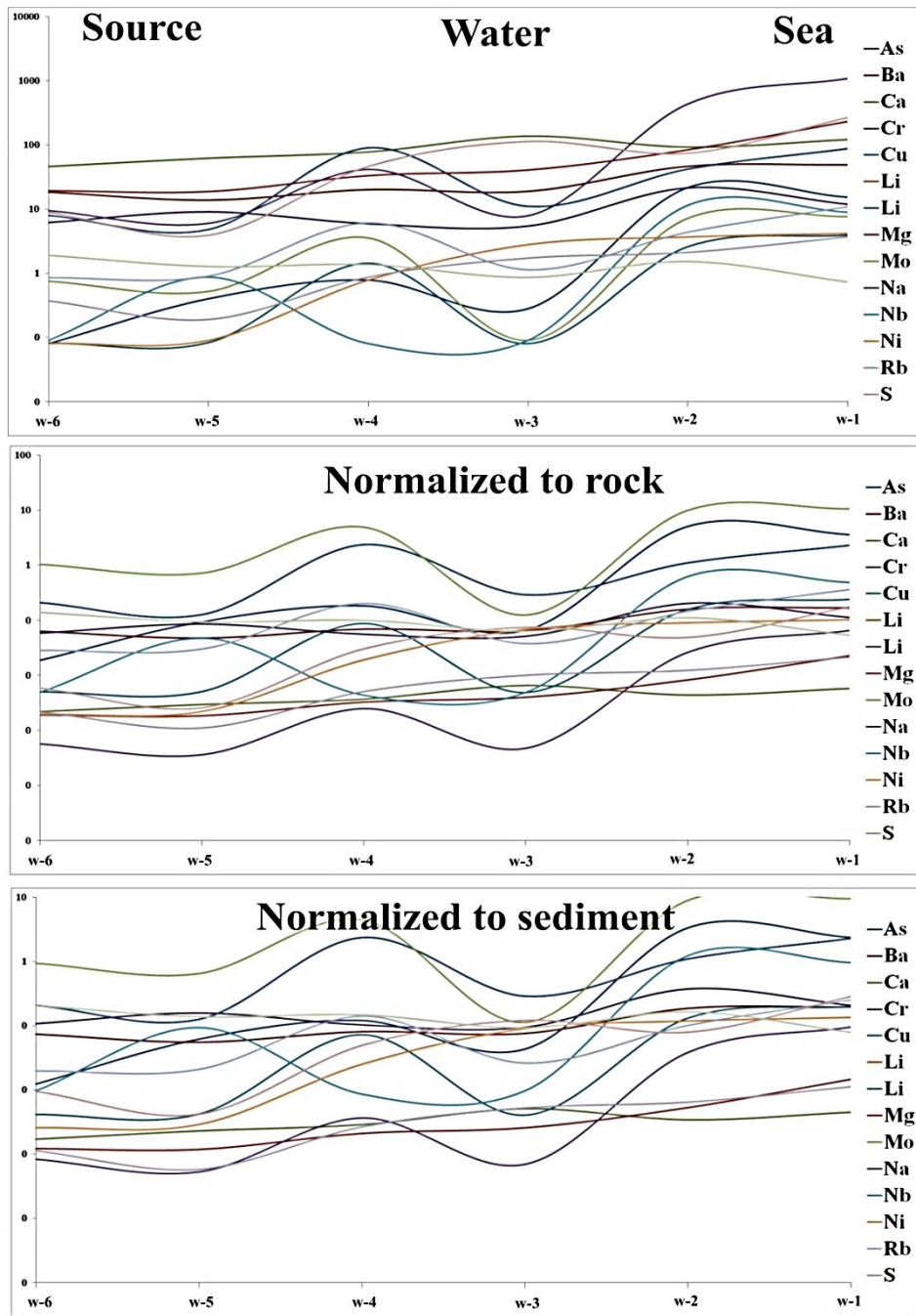
جدول ۲: نتایج آنالیز شیمی و مقادیر عناصر و فلزات سنگین نمونه آب رودخانه قره سو

	w-1	w-2	w-3	w-4	w-5	w-6
As	15.29	21.6	0.28	0.78	0.4	0.08
Ba	48.81	46.31	18.86	20.07	13.76	18.36
Ca	121	92	137	77.6	61.9	46
Cr	11.86	21.38	5.43	5.9	9.04	6.17
Cu	3.93	2.59	0.08	1.43	0.083	0.082
Li	87.21	41.91	11.01	89.87	4.8	7.93
Mg	231	83.8	40.6	33.2	18.7	19.3
Mo	7.62	7.18	0.09	3.55	0.52	0.75
Na	1081	434	7.86	41.39	5.98	9.42
Nb	8.93	11.43	0.09	0.08	0.87	0.09
Ni	4.17	3.67	2.79	0.78	0.09	0.08
Rb	10.84	4.36	1.13	6.06	0.9	0.85
S	266	74.06	113	46.13	3.91	8.88
Sc	0.73	1.52	0.86	1.36	1.27	1.9
Sr	3.68	2.11	1.72	0.87	0.19	0.37



شکل ۵: نتایج آنالیز شیمی آب رودخانه قره سو

در شکل (۶) نمودار فلزات سنگین موجود در آب رودخانه قره‌سو به طرف دریا، سنگ و رسوب را نشان می‌دهند. همان‌گونه که در شکل دیده می‌شود هم در مقادیر فلزات سنگین در آب، و هم در مقادیر نرمالیزه شده آن با میانگین سنگ و رسوب علاوه بر شباهت و ارتباط نزدیک بین عناصر، غالباً افزایش مقدار به سمت خلیج گرگان را نشان می‌دهد که گواه بر این واقعیت است که با افزایش هوازدگی و انحلال و فرسایش بر مقادیر فلزات سنگین در آب نسبت به سنگ و رسوب افزوده می‌شود. این به این معنی است که فلزات سنگین از سنگ‌ها و رسوبات (که خود حاصل فرسایش سنگ‌ها هستند) به آب منتقل می‌شوند (Anazawa, 2004; Baeyens et al., 2005).



شکل ۶: منحنی تغییرات فلزات سنگین نمونه‌های سنگ، رسوب و آب و الگوی مشابه در آنها

در جدول (۳) نتایج تحلیل عاملی برای نمونه رسوب آورده شده است. با توجه به نتایج آنالیز، دو عامل بیشتر واریانس داده‌ها را کنترل می‌کند.

همان گونه که در جدول مشخص است عامل اول که عامل اصلی نیز می باشد، بیشتر عناصر و فلزات سنگین را تحت تأثیر قرار داده است. عامل دوم با اینکه اثرات کمی روی همه فلزات سنگین داشته است، اما عامل اصلی واریانس در دو عنصر آرسنیک و سرب بوده است. با توجه به تفاسیر دیگر و اینکه دو عنصر آرسنیک و سرب بیشتر متأثر از آلودگی های شهری باشند، می توان نتیجه گرفت که در آلودگی رسوبات به فلزات سنگین در درجه اول واحدهای سنگ چینه ای منطقه و در درجه دوم آلودگی ها و پساب های شهری نقش دارند (Davis, 1986).

جدول ۳: ماتریس چرخش برای فلزات سنگین در نمونه های رسوب رودخانه قره سو

	Component	
	1	2
As	.166	.492
Co	.924	-.346
Cr	.886	.224
Cu	.976	.157
Ni	.951	.172
Pb	-.086	.932
V	.664	-.648
Zn	.723	-.354

در جدول (۴) نیز تحلیل عاملی فلزات سنگین موجود در نمونه های آب آورده شده است. همان گونه که در این نمودار نیز مشاهده می شود همه عناصر و فلزات سنگین به شدت مؤثر از یک منشأ می باشند به جز آرسنیک که تأثیر زیادی از عامل دوم نیز پذیرفته است. بنابراین در نمونه های آب نیز همچون نمونه های رسوب می توان منشأ اصلی آلودگی فلزات سنگین را واحدهای سنگ چینه ای منطقه دانست و عامل آلودگی های شهری را در مرتبه دوم اهمیت در نظر گرفت.

جدول ۴: ماتریس چرخش برای فلزات سنگین در نمونه های آب رودخانه قره سو

	Component	
	1	2
As	.776	.627
Cr	.948	.312
Cu	.857	.384
Ni	.886	.325

چنین رویکرد تحلیل برای اینگونه مطالعات را می توان در بسیاری از مطالعات سالای اخیر در نقاط مختلف دنیا مشاهده کرد (Hsu et al., 2016; Yalcin et al., 2016; Benson et al., 2016; Yang et al., 2016; Paladino et al., 2017; Shao et al., 2018; Shen et al., 2019).

در جدول (۵) مقادیر Igeo برای نمونه‌های رسوب آمده است. با توجه به مقادیر به دست آمده و مقایسه آن به مقادیر اعلام شده مولر (Muller, 1969) می‌توان گفت که نمونه‌های رسوب رودخانه قره‌سو و ورودی آن به خلیج گرگان آلوده نیست. این در حالی است که برای رسوبات آلوده در منطقه Huixian چین، مقدار این شاخص تا حدود ۲+ (Huang et al., 2020) و رسوبات رودخانه Korotoa در بنگلادش به حدود ۴+ هم می‌رسد (Saiful Islam et al., 2015).

جدول ۵: مقادیر Igeo برای نمونه‌های رسوب

	1SEDIMENT	2SEDIMENT	3SEDIMENT	4SEDIMENT	5SEDIMENT	7SEDIMENT	8SEDIMENT	14SEDIMENT	19SEDIMENT	20SEDIMENT	21SEDIMENT
AS	-1.12	-2.05	-0.61	-0.77	-1.75	-2.96	-1.91	-1.48	-1.93	-1.93	-2.32
CO	-0.21	-0.50	-0.70	-0.96	-0.88	-2.98	-1.40	-0.28	-3.51	-3.51	-3.20
CR	-0.40	-0.27	-0.48	-0.89	-1.08	-2.91	-1.62	-0.65	-3.91	-3.91	-3.49
CU	-0.43	-1.43	-0.95	-1.49	-1.68	-3.75	-1.62	-1.83	-3.75	-3.75	-3.75
NI	-0.40	-0.77	-0.58	-0.91	-1.14	-2.64	-1.47	-0.53	-3.42	-3.42	-3.06
PB	-0.05	-2.58	-0.32	-1.21	-2.10	-2.10	-0.74	-2.58	2.42	2.42	-3.32
V	-0.62	-0.66	-0.61	-0.92	-1.15	-2.45	-1.30	-0.63	-2.91	-2.91	-2.63
ZN	-0.19	-1.05	-0.68	-0.91	-0.98	-2.45	-1.48	-0.43	-2.15	-2.15	-2.03

#### - فاکتور آلودگی (Cf)

مقادیر به دست آمده برای شاخص فاکتور آلودگی (Cf) از نمونه‌های رسوب مورد مطالعه در جدول (۶) آورده شده است. با توجه به مقادیر استاندارد (Loska et al., 1980; Hakanson et al., 2004) نتایج محاسبات Cf نیز تأیید کننده نتایج شاخص انباشت ژئوشیمیایی یا شاخص شدت آلودگی است. این مقادیر برای بیشتر نمونه‌ها یا بدون آلودگی و یا آلودگی کم را نشان می‌دهند. این فاکتور در برخی مناطق آلوده در جهان به مقدار حدودا بالای ۴ هم می‌رسد مانند رسوبات رودخانه Ciliwung در جاگارتای اندونزی (Mulyaningsih et al., 2020) و خاکهای کشاورزی Agricultural Soils در جنوب چین (Yang et al., 2014).

جدول ۶: مقادیر Cf برای نمونه‌های رسوب

	1sediment	2sediment	3sediment	4sediment	5sediment	7sediment	8sediment	14sediment	19sediment	20sediment	21sediment
<b>AS</b>	0.69	0.36	0.98	0.88	0.45	0.19	0.40	0.54	0.39	0.32	0.30
<b>CO</b>	1.29	1.06	0.92	0.77	0.82	0.19	0.57	1.23	0.13	0.21	0.16
<b>CR</b>	1.13	1.24	1.08	0.81	0.71	0.20	0.49	0.96	0.10	0.18	0.13
<b>CU</b>	1.11	0.56	0.78	0.53	0.47	0.11	0.49	0.42	0.11	0.16	0.11
<b>NI</b>	1.14	0.88	1.00	0.80	0.68	0.24	0.54	1.04	0.14	0.22	0.18
<b>PB</b>	1.45	0.25	1.20	0.65	0.35	0.35	0.90	0.25	8.00	0.25	0.15
<b>V</b>	0.98	0.95	0.98	0.79	0.68	0.28	0.61	0.97	0.20	0.26	0.24
<b>ZN</b>	1.32	0.73	0.94	0.80	0.76	0.27	0.54	1.12	0.34	0.35	0.37

## بحث

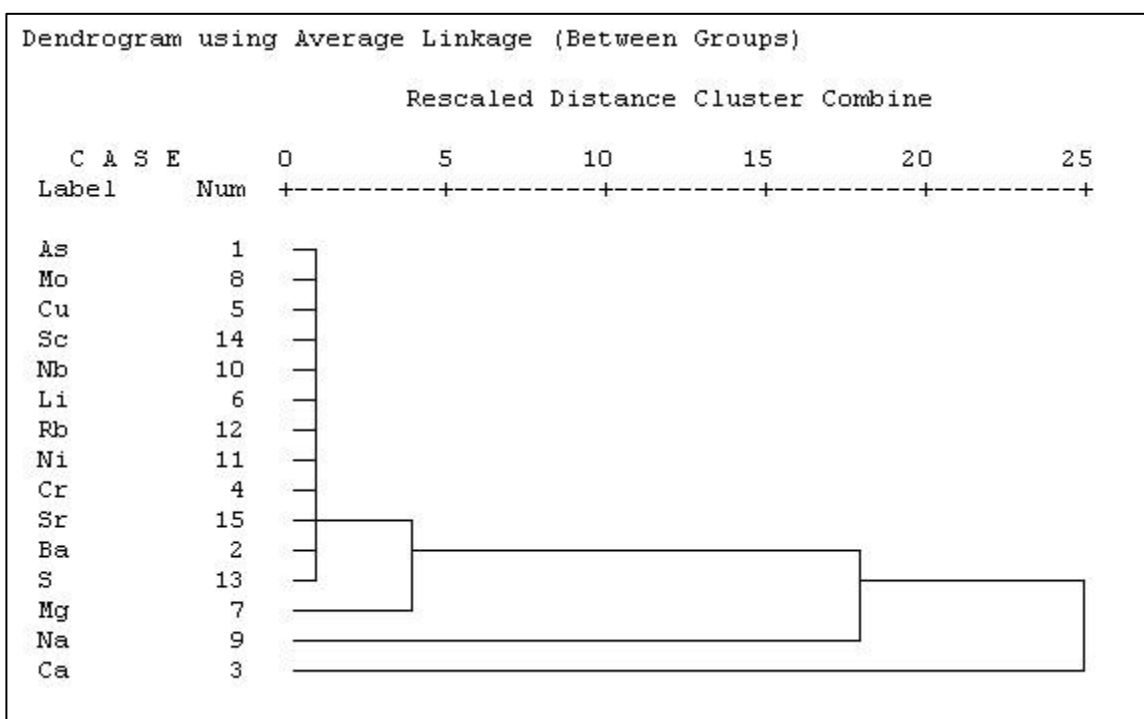
مشخصات شیمی آب با تأکید بر عناصر و فلزات سنگین مورد بررسی قرار گرفت، و نقش واحدهای سنگ چینه‌ای در آلودگی عناصر و فلزات سنگین در رودخانه قره‌سو (که متعاقباً آلودگی خلیج گرگان را سبب می‌شود) پرداخته شده است. در شکل (۷) نمودار درختی (Dendritic) برای نمونه‌های سنگی ترسیم شده است. با توجه به نمودار مشخص است که به جز کلسیم، می‌توان عناصر را به ۳ گروه تقسیم کرد. منیزیم و سدیم هر کدام در یک گروه تک عضوی قرار می‌گیرند. اما در مهم‌ترین و بزرگ‌ترین گروه، بیشتر عناصر سنگین با هم در یک گروه مشاهده می‌شوند. این واقعیت به خوبی منشأ مشترک برای بیشتر این عناصر را نشان می‌دهد (Olatunde et al., 2014; Zhang et al., 2016). در شکل (۸) این نمودار برای رسوبات رودخانه قره‌سو نیز ترسیم شده است. این نمودار و ارتباط گروه‌بندی عناصر در آن شباهت بسیار زیادی به نمودار خوشه‌بندی عناصر مربوط به نمونه‌های سنگی دارد. همان‌گونه که در شکل دیده می‌شود در این نمونه‌ها نیز به جز کلسیم، سه گروه مشخص از عناصر را می‌توان مشاهده کرد. دقیقاً شبیه به نمونه‌های سنگی، دو عنصر منیزیم و سدیم هر کدام به تنهایی یک گروه را تشکیل می‌دهند. بزرگ‌ترین و مهم‌ترین گروه در خوشه‌بندی عناصر در نمونه‌های سنگی با شباهت بسیار زیاد به نمونه سنگی، در برگرفته بیشتر عناصر به ویژه عناصر سنگین است (شکل ۹).

جدول ۷: نتایج آنالیز شیمیایی مقادیر اکسیدهای اصلی، عناصر اصلی و فرعی نمونه‌های سنگی منطقه مورد مطالعه

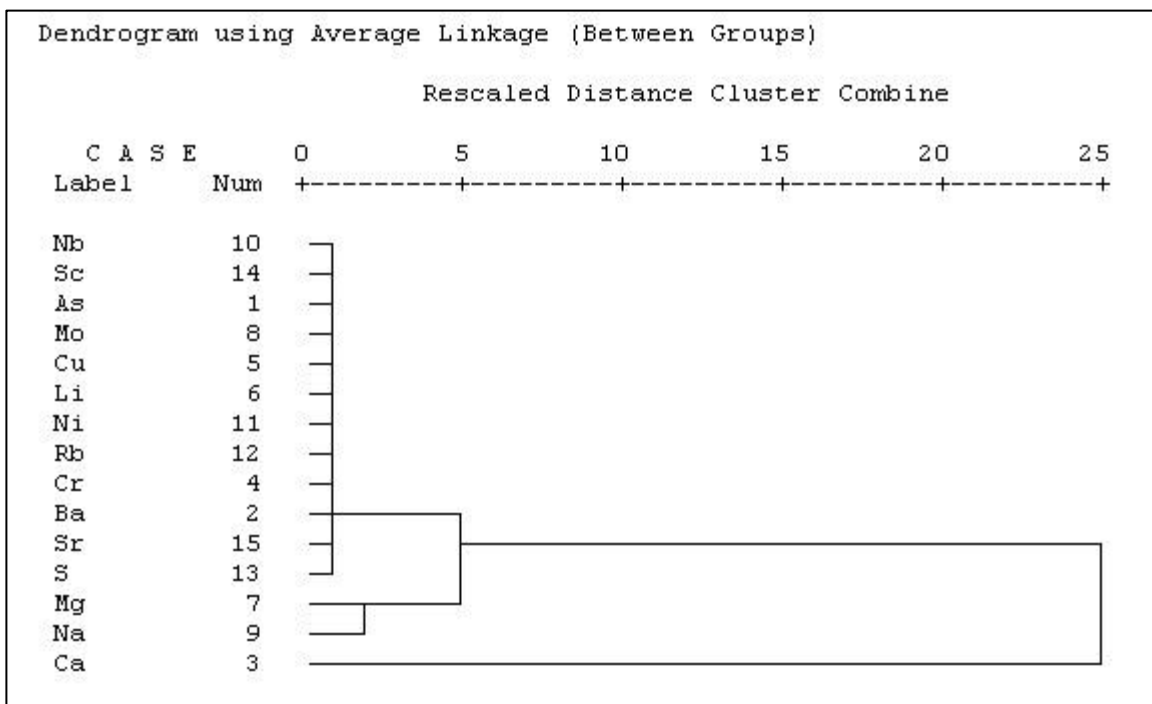
	4rock	7rock	16rock	34rock	89rock	R-01rock	R-05rock
SiO <sub>2</sub>	27.54	24.88	65.63	43.73	55.81	22.41	44.28
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.53	10.89	15.05	16.03	21.28	2.21	15.76
CaO	33.66	24.75	0.95	5.33	0.42	40.05	9.23
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.42	10.63	5.99	12.91	8.79	2.05	11.11
K <sub>2</sub> O	0.2	0.67	2.93	0.38	4.07	0.7	1.82
MgO	2.73	2.27	1.48	6.73	2.54	0.65	11.14
MnO	0.13	0.27	0.11	0.09	0.13	0.01	0.23
Na <sub>2</sub> O	0.33	2.28	4.79	3.74	1.45	0.37	1.46
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.09	0.53	0.08	0.72	0.12	0.08	0.06
SO <sub>3</sub>	1.87	0.29	0.08	0.13	0.1	0.12	0.29
TiO <sub>2</sub>	0.17	2.44	0.35	3.2	1.03	0.22	0.75
Ag	0.09	0.09	1	0.2	0.1	0.09	0.09
Al	7488	51743	74145	74671	98653	11029	74864
As	2.7	3.1	4.4	2.2	10.3	4.1	3.1
Ba	5	130	891	189	641	45	138
Be	0.3	0.5	3	1	2.9	0.3	0.2
Bi	0.1	0.1	0.2	0.1	0.4	0.1	0.1
Ca	18954	17564	5923	30847	2811	16654	54464
Cd	0.1	0.2	0.09	0.09	0.1	0.1	0.2
Ce	15	36	144	82	91	27	10
Co	3.3	25.2	2.5	23.2	20.1	1.8	47.3
Cr	36	17	67	12	95	68	446
Cs	0.4	0	2.3	0.4	6.1	0.6	1.4
Cu	5	16	4	4	27	5	54
Dy	1	4.33	8.95	6.04	6.15	2.17	2.94
Er	0.63	1.88	4.59	2.67	3.43	1.06	2.15
Eu	0.29	1.93	2.63	3.07	1.58	0.61	0.6

Fe	21569	60838	39122	73489	57055	12958	65352
Gd	1.94	5.18	10.55	8.43	6.62	3.14	2.49
Hf	0.76	1.93	8.49	3.48	3.06	0.83	1.27
K	1647	5517	23641	3018	31615	5756	14751
La	9	18	63	39	51	16	5
Li	9	33	40	33	119	7	25
Lu	0.1	0.25	0.61	0.32	0.47	0.17	0.35
Mg	13217	11409	8455	2345	14095	3711	2435
Mn	756	1659	756	583	818	276	1420
Mo	0.94	0.56	0.88	0.53	0.53	0.97	0.66
Na	1042	21534	40970	33911	8164	363	10390
Nb	4.1	9.2	72.2	19.1	15.6	4.6	4
Nd	7.9	22.8	61.6	46	39.9	15.1	6.7
Ni	14	12	1	8	52	6	193
P	413	1726	223	2333	518	267	309
Pb	18	0.9	5	0.9	14	12	8
Pr	2.28	5.52	15.04	10.95	11.26	3.9	1.84
Rb	5	8	29	4	140	13	11
S	7644	1193	133	69	60	415	1132
Sc	2.7	15.6	3.9	18.9	16.3	3.3	35
Se	0.4	1.93	4.94	8.05	0.4	0.4	1.45
Sm	1.39	5.45	12.81	9.81	7.85	3.01	1.72
Sn	0.8	0.9	4	1.6	3.1	0.8	0.9
Sr	235	256	42.2	163	100	221	186
Ta	0.21	0.76	3.1	1.22	1.01	0.25	0.33
Tb	0.33	0.78	1.56	1.17	1.06	0.49	0.48
Te	0.21	0.13	0.14	0.09	0.09	0.21	0.09
Th	2	2.36	9.24	3.93	15.22	2.36	1.27
Ti	698	11444	2118	14123	5617	1069	4339

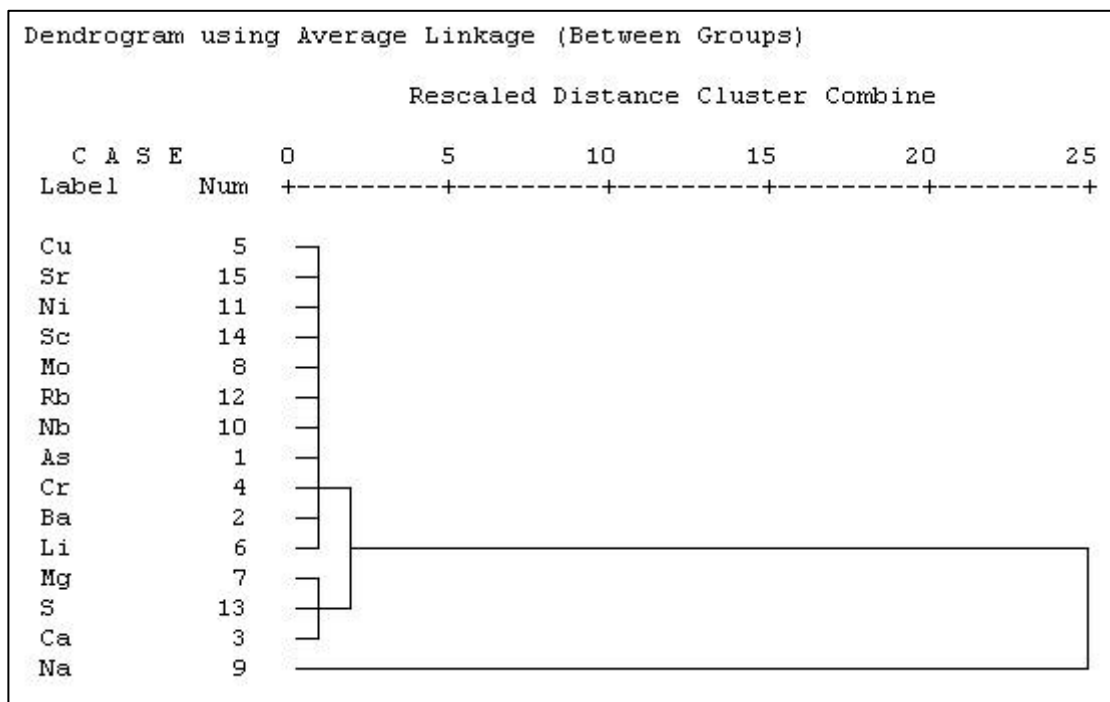
Tl	0.09	0.09	0.12	0.09	0.65	0.14	0.92
Tm	0.09	0.23	0.54	0.3	0.43	0.14	0.28
U	1	0.4	1.9	1.1	1.9	0.9	0.1
V	27	149	10	223	119	24	196
Y	6	16.4	40.6	22.5	29.6	12	16.3
Yb	0.7	1.7	3.1	2.2	2.8	1	2.3
Zn	9	83	69	101	129	15	114
Zr	27	62	422	137	109	29	38



شکل ۷: نمودار درختی برخی عناصر و فلزات سنگین در نمونه‌های سنگی مورد مطالعه

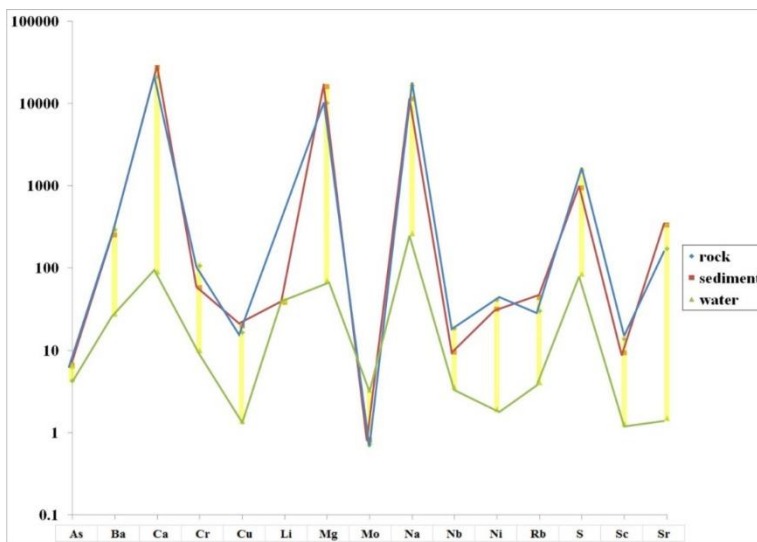


شکل ۸: نمودار درختی برخی عناصر و فلزات سنگین در نمونه‌های رسوب مورد مطالعه

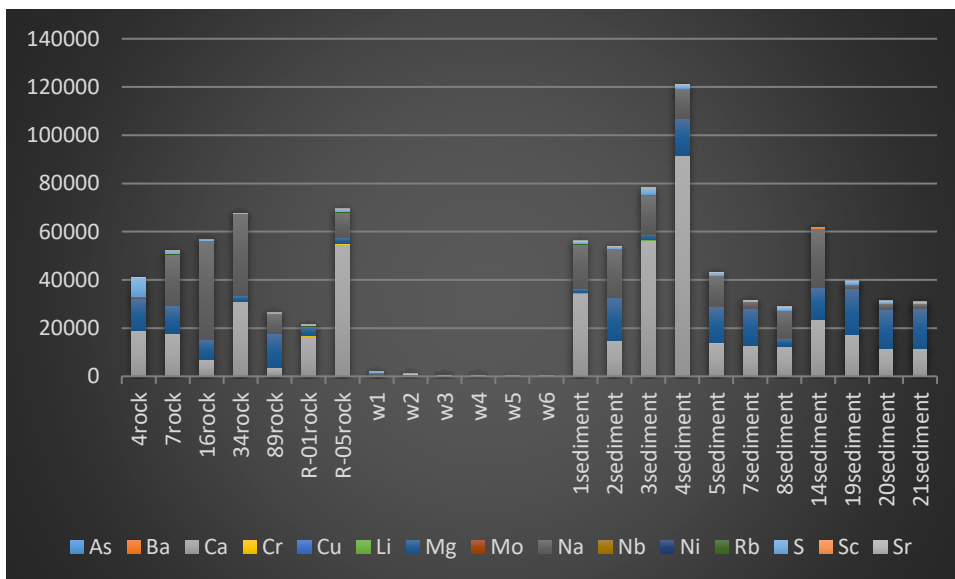


شکل ۹: نمودار درختی برخی عناصر و فلزات سنگین در نمونه‌های آب مورد مطالعه

علاوه بر نمودار درختی، نمودار جعبه‌ای نیز به شناسایی منشأ آلودگی کمک می‌کند. با توجه به شکل (۱۱) به خوبی می‌توان روند مشابه را در هر سه نمونه سنگ، رسوب و آب مشاهده کرد که دلالت بر وجود منشأ یکسان در آن‌ها است. علاوه بر روند مشترک همه نمونه‌ها در این نمودار، شکل نشان دهنده تفاوت اختلاف بین مقادیر عناصر در سه نوع نمونه است که به دلیل فراوانی آن عناصر، درصد جذب و وزن نسبی آن است (Davis, 1986).



شکل ۱۰: نمودار جعبه‌ای نمونه‌های سنگ، رسوب و آب و الگوی مشابه در روند تغییرات فلزات سنگین در آن‌ها



شکل ۱۱: نمودار مقایسه میزان فلزات سنگین در آب، رسوب و سنگ

به طور خلاصه اینکه در مطالعات مختلف با استفاده از روش‌های مختلف به ویژه اندیس‌های مختلف به بررسی منشأ آلودگی فلزات سنگین در خلیج گرگان پرداخته‌اند و اغلب محققین نقش واحدهای سنگی و رسوبات را آلاینده‌گی فلزات سنگین در خلیج گرگان و دریای خزر بسیار مهم قلمداد کرده‌اند. در این مطالعه با استفاده از مطالعه پترولوژی و ژئوشیمی واحدهای سنگ چینه‌ای و رسوبات رودخانه‌ای حوضه آبریز قره‌سو و همچنین مقایسه با شیمی آب رودخانه قره‌سو مشخص شد که واحدهای سنگ چینه‌ای منطقه نقش اصلی را در آلاینده‌گی فلزات سنگین آب این رودخانه و متعاقباً خلیج گرگان و دریای خزر دارند.

### نتیجه گیری

واحدهای زمین‌شناسی مهم‌ترین منطقه مورد مطالعه که بیشترین گسترش را در حوضه آبریز قره‌سو دارند، شامل شیست‌های گرگان، خوش یلاق، شمشک و لار هستند. این واحدها به دلیل گسترش متفاوت خود، در فواصل مختلفی از بستر سنگی رودخانه قرار دارند. رودخانه قره‌سو و شاخه‌های مختلف آن از این واحدها عبور می‌کنند و اغلب تحت تأثیر این بسترها قرار می‌گیرند. این موضوع بر روی اجزای رسوبی بستر رودخانه و ژئوشیمی آن تأثیر می‌گذارد. در اکثر موارد، ضریب همبستگی مثبت بین مقادیر فلزات سنگین و فاصله رودخانه از واحدهای زمین‌شناسی بالای ۰.۵ است که نشان می‌دهد مقدار زیادی از فلزات سنگین تحت کنترل واحدهای زمین‌شناسی منطقه هستند. بر اساس داده‌ها و شواهد این مطالعه، می‌توان بیان کرد که منابع اصلی کبالت و مس از واحدهای شمشک و شیست گرگان هستند، در حالی که منابع اصلی سرب، کروم، نیکل، وانادیوم و روی از واحدهای شمشک، لار، شیست گرگان و رسوبات آبرفتی تأمین می‌شوند. اگرچه علت اصلی تجمع فلزات سنگین در تمام نمونه‌ها واحدهای زمین‌شناسی هستند، اما در مورد برخی فلزات سنگین مانند کروم، وانادیوم و روی، عوامل غیرطبیعی مانند عوامل انسانی نیز تا حدی قابل توجه است.

## منابع

- باقری حسین، درویش بسطامی کاظم، شارمد ترانه، باقری زهرا، (۱۳۹۱). ارزیابی پراکنش آلودگی فلزات سنگین در خلیج گرگان. نشریه علمی - پژوهشی اقیانوس شناسی، شماره ۳ (۱۱)، صص ۶۵-۷۲
- نجفی، ح، محمدپور، ط، (۱۳۹۱). مدل سازی کیفی رودخانه قره سو با استفاده از مدل QUAL2K. اولین همایش ملی جریان و آلودگی آب، تهران، دانشگاه تهران، موسسه آب.
- رزاقیان، ف، سبزی پور، ب، سازنگ، ا، (۱۳۹۴). مدل سازی کیفی رودخانه قره سو محدوده شهرستان با مدل QUAL2KW، دهمین کنگره بین المللی مهندسی عمران، تبریز، دانشگاه تبریز دانشکده مهندسی عمران.
- میر محمد حسینی، ف، (۱۳۹۰). تدوین شاخص کیفیت آب برای رودخانه گرگان رود. پایان نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه تهران، تهران.
- عرفانی منش، م، افیونی، م، (۱۳۸۰). آلودگی محیط زیست آب و خاک. انتشارات دانشگاه صنعتی اصفهان، ۳۱۸ صفحه.
- رجایی ق، حسن پورم، مهدی نژادم. ه، (۱۳۹۱). بررسی غلظت فلزات سنگین روی، سرب، کروم و کادمیوم در آب و رسوب خلیج گرگان و مصب رودخانه گرگانرود. تحقیقات نظام سلامت، شماره ۸ (۵)، صص. ۷۴۸-۷۵۶.
- لالوئی، ف، روشن طبری، م، روحی، ق، تکمیلیان، ک، مخلوق، آ، گنجیان، ع، رستمیان، م، ت، فلاحی، م، محمدجانی، ط، سبک آرا، ج، تهامی، ف، مکارمی، ع، میرزاجانی، ع، ر، کیهان ثانی، ع، ر. و واحدی، ف، (۱۳۸۳). هیدرولوژی و هیدروبیولوژی و آلودگی های زیست محیطی اعماق کمتر از ۱۰ متر حوضه جنوبی دریای خزر. موسسه تحقیقات شیلات ایران، پژوهشکده اکولوژی دریای خزر. ساری. ۴۲۰ ص.
- قاسمی، حبیب اله، گراوند، مجتبی، حافظی مقدس، ناصر. (۱۳۹۱). ارزیابی ژئوشیمیایی و زیست محیطی فلزات سنگین در خاک های حاصل از شیست های گرگان. فصلنامه علمی-پژوهشی علوم زمین. شماره ۲۲ (۸۶)، صص. ۳۵-۴۶.
- Anazawa, K. et al., 2004, Heavy metal distribution in river waters and sediments around a "Fire Fly Village". Shikoku, Japan: Application of Multivariate Analysis. Journal of. Analytical Science, 20, 79-84.
- Baptista Neto JA, Smith BJ, McAllister JJ., 2000, Heavy metal concentrations in surface sediments in a nearshore environment, Jurujuba Sound, Southeast Brazil. Environ Pollut; 109(1), PP. 1-9.
- Babae H, Khodaparast H, Abedini A., 2007, Heavy metals measurements (Cd, Cu, Pb) in Anzali wetland surface sediments sigments. Iranian Scientific Fisheries Journal, NO. 16(1), PP. 9-17. [In Persian].
- Bermejo.J.C.S., Beltran. R., Ariza. J.L.G., 2003, Spatial variations of heavy metals contamination in sediments from Odiel river (Southwest Spain), Environ Int, Vol:29, No:1, PP.69-77.
- Baeyens, W. et al., 2005, Correlations, partitioning and bioaccumulation of heavy metals Between zone on the tropical southwest coast of India. Bulletin of the Geological Survey of Japan, NO.52(8), PP. 371-382.
- Barandovski, L., Stafilov, T., Šajin, R., Frontasyeva, M. Andonovska, K.B., 2020. Atmospheric heavy metal deposition in North Macedonia from 2002 to 2010 studied by moss biomonitoring technique. Atmosphere (basel), 1,1-23, 10.3390/atmos11090929.
- Brusilovskii, S.A.; and Turchkina, N.M., 1976, Microelemnts in ground water and in sediments at the west coast of middle Caspian. In: Leontiev, O.K. and Maev. E.G. (EDs.). Comprehensive Investigation of the Caspian Sea, Moscow State University Publication, Moscow. NO.4, PP. 126-134.

- Berkowitz B, Dror I, Yaron B., 2008, Contaminant Geochemistry: Interactions and Transport in the Subsurface Environment. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 412 p.
- Cevik.F., Goksu.M.Z.L., Derici.O.B., Findik.O., 2009, An assessment of metal pollution in surface sediments of Seyhan dam by using enrichment factor, geoaccumulation index and statistical analyses, Environ. Monit. Assess, Vol:152, No.1-4, PP. 309-317.
- Chester, R. and Hughes, M., 1967, A Chemical Technique for the Separation of Ferromanganese Minerals, Carbonate Minerals and Adsorbed Trace Elements from Pelagic Sediments. Journal of Chemical Geology. NO.2, PP. 242-262.
- Davis, J.C., 1986. Statistics and data analysis in geology. Wiley International, New York. distribution and contamination in Beijing, China, Environment International, NO. 31(6), PP. 805-812.
- Förstner, U.; Salomons, W., 1980, Trace metal analysis on polluted sediments. Part 1: assessment of sources and intensities, Environmental Technology Letters, NO. 1, PP. 494- 505.
- Gaberšek, M. Gosar, M., 2021. Towards a holistic approach to the geochemistry of solid inorganic particles in the urban environment. Sci. Total Environ., 763, Article 144214, 10.1016/j.scitotenv.2020.144214
- Gardiner, J., Mance, G., 1984, Water quality standards arising from European community directives. Water research center, No: 204.
- Gerbersmann C, Heisterkamp M, Adams FC, Broekaert J., 1997, Two methods for the speciation analysis of mercury in fish involving microwave-assisted digestion and gas chromatography-atomic emission spectrometry. Analytica Chimica Acta NO. 350(3), PP. 273-85.
- He, L.; Chen, G.; Wang, X.; Shen, J.; Zhang, H.; Lin, Y.; Shen, Y.; Lang, F.; Gong, C. 2024. Pollution Characteristics and Risk Assessment of Heavy Metals in the Sediments of the Inflow Rivers of Dianchi Lake, China. Toxics, 12, 322.
- Huang, L., Rad, S., Xu, L., Gui, L., Song, X., Li, Y., ... & Chen, Z., 2020, Heavy Metals Distribution, Sources, and Ecological Risk Assessment in Huixian Wetland, South China. Water, NO.12(2), PP. 431.
- Islam, M. S., Ahmed, M. K., Raknuzzaman, M., Habibullah-Al-Mamun, M., & Islam, M. K., 2015, Heavy metal pollution in surface water and sediment: a preliminary assessment of an urban river in a developing country. Ecological indicators, NO. 48, PP.282-291.
- Ismukhanova, L.; Choduraev, T.; Opp, C.; Madibekov, A. 2022. Accumulation of Heavy Metals in Bottom Sediment and Their Migration in the Water Ecosystem of Kapshagay Reservoir in Kazakhstan. Appl. Sci, 12, 11474.
- Helling, D., 1990, Sediments and Environmental Geochemistry. Springer Verlag, New York.
- Gupta, S.K.; Chen, K.Y., 1975, Partitioning of Trace Metals in Selective Chemical Fraction of Near shore Sediments. Journal of Environmental Letters, NO,10, PP. 129- 158.
- Liu.Y., Guo.H.C., Yu .Y.J., Huang. K., Wang .Z., 2007 ,Sediment chemistry and the variation of three altiplano lakes to recent anthropogenic impacts in south-western China, Water SA, Vol:33, No: 2, p: 305–310.
- Larsen.B., Jensen.A., 1989, Evaluation of the sensitivity of sediment stations in pollution monitoring, Mar Pollut Bull ,Vol:20, No:11, PP.556–560.
- Lebedev, L.I.; Maev, E.G.; Bordovskii, O.K.; Kulakova, L.S., 1973. The Caspian sediments. Nauka. Moscow (in Russian).
- Karbassi, A.R., 1998, Geochemistry of Ni, Zn, Cu, Pb, Co, Cd, V, Mn, Fe, Al and Ca in Sediments of North Western Part of the Persian Gulf. International Journal Gidrometeoizdat, Leningrad, PP. 360 .
- Khoshnavan, H., & Ghafari, H., 2014, Pollutants Hazard Potential and Environment Vulnerability of Caspian Sea. International Journal of Marine Science, NO.4(4), PP. 57-60.
- Khoshnavan, H., & Nasehi, F, 2015, Pollutants Hazard Potential and Environmental Vulnerability of Qarah Su River. Journal of Applied Hydrology, NO.2(1), PP. 31-37.

- Khoshnavan, H., & Ghafari, H., 2014, Pollutants Hazard Potential and Environment Vulnerability of Caspian Sea. *International Journal of Marine Science*, NO. 4(4), PP.57-60.
- Kholodov, V.N.; and Lisitsina N.A., 1989, *The Caspian Sea; Sedimentology*. Moscow. Nauka. 180 p.
- Kos, S., Zupančič, N., Gosar, M. Miler, M., 2022. Solid Carriers of Potentially Toxic Elements and Their Fate in Stream Sediments in the Area Affected by Iron Ore Mining and Processing Minerals, 12 p. 1424,
- Martin JM, Windom HL., 1991 Present and future roles of ocean margins in regulating marine biogeochemical cycles of trace elements. In: Mantoura RF, Martin JM, Wollast R, Editors. *Ocean Margin Processes in Global Change*. New York, NY: John Wiley & Sons, PP. 45-67.
- Müller, G., 1969, Index of geoaccumulation in the sediments of the Rhine River, *Geojournal*, NO. 2, PP.108-118.
- Olatunde, K. A., Arowolo, T. A., Bada, B. S., Taiwo, A. M., & Ojekunle, Z. O., 2014, Distribution and enrichment of metals in sediments of the Ogun River within Abeokuta, south-western Nigeria. *African Journal of Aquatic Science*, NO. 39(1), PP.17-22.
- Shajan, K.P., 2001, Geochemistry of Bottom Sediments from a River-Estuary-Shelf Mixing Zone on the Tropical Southwest Coast of India. *Bulletin of Geological Survey of Japan*, NO. 52 (8), PP. 371-382.
- Vengopal B, Luckey TD., 1975, Toxicology of nonradioactive heavy metals and their salts. In: Luckey TD, Venugopal B, Hutcheson D, Editors. *Heavy Metal Toxicity, Safety, and Hormology*. New York, NY: G. Thieme, PP. 4-73.
- Yu K. C.; Tsal L. J.; Chen S. H.; Ho S. T., 2001, Chemical binding of heavy metals in anionic river sediments. *Water Research*, NO. 35 (17), PP. 4086-4096.
- Loska.K., Wiechula.D., Korus.I., 2004, Metal contamination in farming soils affected by industry, *Environ Int*, Vol: 30, No. 2, PP.159-165.
- Mulyaningsih, T. R., & Irmawati, M., 2020, Assessment of heavy metals pollution in the sediment of Ciliwung river. *JPhCS*, NO.1436(1), 012038.
- Yang, P., Yang, M., Mao, R., & Shao, H., 2020, Multivariate-statistical assessment of heavy metals for agricultural soils in northern China. *The Scientific World Journal*, 2014.
- Žibret, G., Čeplak, B., 2021. Distribution of Pb, Zn and Cd in stream and alluvial sediments in the area with past Zn smelting operations, *Sci. Rep.*, 11, p. 17629, 10.1038/s41598-021-96989-y
- Zhang, L.; Ye, X.; Feng, H.; Jing, Y.; Ouyang, T.; Yu, X.; Liang, R.; Gao, C.; Chen, W., 2007, Heavy metal contamination in western Xiamen Bay sediments and its vicinity, China. *Marine Pollution Bulletin*, NO. 54, PP. 974- 982.