

Separation of heavy metals using sequential extraction of heavy metals and determination of pollution indices in the Sirvan River sediments (Sanandaj)

Rezaei M.^{1*}; Nasrollahzadeh Saravi H.¹; Younesipour H.¹; Firouzkandian Sh.¹; Ahmadnejad A.¹

*maryam_rezaei_83@yahoo.com

1-Caspian Sea Ecology Research Center (CSERC), Iranian Fisheries Science Research Institute (IFSRI), Agricultural Research, Education and Extension Organization (AREEO), Sari, Iran

Received: September 2025

Accepted: November 2025

Published: January 2026



Copyright: © 2025 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

Introduction

In recent decades, a broad spectrum of environmental pollution issues have arisen as by-products of enhanced and magnified human activities (Sener *et al.*, 2023). Heavy metals, due to their strong physiological toxicity and non-degradability, pose a significant threat to environmental security and the health of humans (Zarei *et al.*, 2023). Sediments, which are sinks of heavy metals in rivers, continuously discharge these highly toxic elements into surface waters due to their high metal transfer capacity (Kang *et al.*, 2023). The ionic nature of heavy metals, mineral material content and size of particles in sediments, and adsorption intensity of the metals are important characteristics governing their distribution in sediments (Das *et al.*, 2023). The Sirvan River, where the city of Sanandaj and surrounding industries are located, has a wealth of urban and industrial wastewater often pouring into the river without any treatment or exposure to environmental laws (Mashanir Electrical Engineering Services Company, 2018). Metals tend to have diverse physical and chemical properties regarding chemical reactions, toxicity, transport, and bioavailability. This reinforces the need to conduct chemical fractionation studies to ascertain the source and nature of bonding between heavy metals and sediments (Kang *et al.*, 2017). Sequential extraction of sediments, which was conducted in five successive steps, separates resistant fractions (exchangeable, iron and manganese oxides, and organic matter), representing the product of anthropogenic metal input, from the resistant fraction (residual) responsible for the natural presence of metals in the Earth's crust (Zakir *et al.*, 2008). Xue *et al.* (2023) analyzed heavy metals Zn, Cu, Cr, Cd, Ni, and Pb in sediments of the Weihe River in China. They identified the mean concentrations of As, Pb, Zn, Ni, Cr, Hg, Cu, and Cd as 15.42, 27.27, 88.05, 31.05, 75.00, 0.13, 29.47, and 1.05 mg/kg, respectively. Environmental pollution was assessed with the geo-accumulation index. Khalili *et al.* (2020) compared heavy metals within sediments in Haraz River with the Pollution Load Index (PLI) and the Geo-accumulation Index (I_{geo}). They concluded that the PLI values in summer were below one, indicating low or no sediment pollution, and PLI values in winter were above one, indicating sediment pollution in the Haraz River. The present study was conducted to determine the total, resistant, and non-resistant levels of heavy metals Zn, Cu, Ni, Pb,

and Cd and to assess pollution indices in sediment samples collected from six stations in the Sirvan River of Sanandaj in summer and winter of 2023-2024.

Methodology

Sediment sampling was carried out in the Sirvan River (Gavehroud and Qeshlaq branches) at six stations. A sediment sample was collected from each station by Van Veen grab sampler in this study. In the preparation of the samples, the sediment samples were freeze-dried using a freeze dryer under a cold condition. The toxic heavy metals Zn, Cu, Ni, Pb, and Cd were analyzed using the sequential extraction procedure (Tessier *et al.*, 1979). There are five steps in the Tessier procedure: steps 1 to 3 are the non-resistant fractions, step 4 is the resistant fraction, and step 5 is the total concentration in the sequential extraction procedure. The metals were analyzed quantitatively by Atomic Absorption Spectroscopy with flame and graphite furnace systems (D2 Thermo M5, Electron Corporation AA Series Model) in the Instrumental Analysis Laboratory of the Caspian Sea Ecology Research Institute (APHA, 2017). A control sample was taken and added to the device along with all samples. Data were normalized through the application of SPSS software version 18, and analysis of variance (ANOVA) was employed to find the difference in mean metal content over different seasons. T-test was used to find the comparison between mean metal content in resistant and non-resistant fractions (Nasiri, 2009). In addition, heavy metal pollution indices in Sanandaj Sirvan River sediments, including the Müller Geochemical Accumulation Index (I_{geo}), Contamination Factor (CF), Contamination Degree (CD), and Pollution Load Index (PLI), were calculated.

Results

The bioavailable fraction is the percentage of heavy metals that, in the most favorable reduction and pH conditions, can be released and become available to organisms for causing toxicity (Sundaray *et al.*, 2011). Exchangeable fraction is directly absorbed by aquatic organisms, while the carbonate, reducible, and oxidizable fractions can be mobilized from sediments during environmental changes such as pH, temperature, redox conditions, and salinity shifts (Wang *et al.*, 2015; Ma *et al.*, 2016; Huang *et al.*, 2017). Overall, during the summer and winter of the year (2023–2024), the mean levels of the studied metals in the resistant fraction (natural sources) were higher compared to the non-resistant fraction (anthropogenic sources). This implies that the sources of heavy metals such as Zn, Cu, Ni, and Pb are predominantly natural and geochemical with minimal contribution from human activities. Cd level during summer was higher in resistant fraction (anthropogenic sources) than in resistant fraction (natural sources), while during winter, it was nearly similar in both fractions. Besides this, the trend of average concentrations in both the resistant and non-resistant fractions was also identical in all seasons: Zn was more concentrated, and Cd was least among metals being investigated. I_{geo} values for Ni indicated a pollution class of zero, i.e., "unpolluted". Zn, Cu, and Pb were assigned to pollution class one, which is an "unpolluted to moderately polluted" status. Cd, however, was assigned to pollution class four, which is a "heavily polluted" status. The results also revealed that Ni had the lowest value of Contamination Factor (CF) and Cd had the highest CF value. Similarly, Cd exhibited the highest Contamination Degree (CD) and the lowest was that of Ni. On the basis of Pollution Load Index (PLI), the total metal concentration was highest in winter, and the non-resistant metal proportion in summer was lowest. Statistical comparison by ANOVA revealed a significant difference between the mean total metal concentration in the summer and winter months ($p < 0.05$). There was no difference observed in the mean concentrations within stations one to six

($P > 0.05$). Further, a statistical difference ($p < 0.05$) was observed between the non-resistant and resistant fractions of the discussed metals based on the t-test.

Discussion and conclusion

In the current study, sequential extraction method was used to study the natural and anthropogenic sources of metallic elements Zn, Cu, Ni, Pb, and Cd in the sediments of the Sirvan River. Environmental chemical conditions, emerging pollutants, and physical parameters are the most important influences on local sediments' heavy metal pollution (Zhang and Wang, 2020). Analysis of the total concentrations of the non-essential metals Pb and Cd in the different stations and seasons revealed that Pb registered the maximum mean concentration of the non-essential metals, particularly during winter. Anthropogenic inputs like boat traffic and urban, industrial, and agricultural wastewater discharge are primarily responsible for the elevated concentrations of Pb in the sediments (Vieira *et al.*, 2016). Seasonal analysis of heavy metals during summer and winter sediments of (2023–2024) indicated that, excluding Cd, the residual fraction of Zn, Cu, Ni and Pb was significantly larger than others. It reflects their source is mainly natural and geochemical in origin instead of having minimal anthropogenic input. The residual fraction, due to its silicate complexation, will be environmentally stable under variable conditions and will not be bioavailable to aquatic life (Moore *et al.*, 2015). Conventional methods are unable to detect and differentiate this contamination fraction. Therefore, in order to assess pollution and study the bioavailability of heavy metals to biological systems, it is not sufficient to strive for measurements on total concentration alone. Based on the indices of contamination, Contamination Factor (CF), Contamination Degree (CD), and Pollution Load Index (PLI), Sirvan River sediments are exposed to heavy metal pollution at low to high levels. The I_{geo} indicated that the heavy metals under investigation ranged from unpolluted to highly polluted conditions. Generally, semi-essential and essential components (Zn, Cu, and Ni) and non-essential component (Pb) in Sirvan River sediments are not believed to be very hazardous on average. However, Cd with the highest figures in all the indices and reflecting high human impact in the region may have deleterious effects on organisms in the study area. From the location of the study area and the diversity of land uses particularly urban, industrial, and agriculture, it is evident that the region undergoes various types of pollution, e.g., river sediment pollution with heavy metals. Therefore, efficient prevention, control, and reduction management plans for heavy metal contamination of sediments must be carried out. Estimation of the level of pollution of agricultural lands around the Sirvan River, nearby industries, and urban sewage networks will be helpful in avoiding the entry of heavy metals into the food chain and reducing the level of contamination in these areas. Generally, the Sirvan River sediments are not critical regarding heavy metal pollution by Zn, Cu, Ni, and Pb. However, the high values of Cd's Contamination Degree (13.35) and Contamination Factor (20.60) indicate a significant role of human activity in contaminating and accumulating the metal in regional sediments.

Conflict of Interest

The authors declare that they have no conflict of interest

Acknowledgment

This research was supported by the Iranian Fisheries Science Research Institute (Ministry of Agriculture Jihad). We should acknowledge the necessity of thanking the staff of the Ecology Department of the Caspian Sea Ecology Research Center for their assistance in sampling and sample analysis.

مقاله علمی - پژوهشی:

جداسازی فلزات سنگین با استفاده از روش استخراج متوالی^۱ و تعیین شاخص‌های آلودگی در رسوبات رودخانه سیروان (سندج)

مریم رضائی*^۱، حسن نصراله‌زاده ساروی^۱، حوریه یونسی‌پور^۱، شراره فیروزکندیان^۱، احد احمدنژاد^۱

*maryam_rezaei_83@yahoo.com

۱- پژوهشکده اکولوژی دریای خزر، موسسه تحقیقات علوم شیلاتی کشور، سازمان تحقیقات، آموزش و ترویج
جهاد کشاورزی، مازندران، ساری

تاریخ چاپ: دی ۱۴۰۴

تاریخ پذیرش: آبان ۱۴۰۴

تاریخ دریافت: شهریور ۱۴۰۴

چکیده

آلاینده‌های رسوبات به‌ویژه فلزات سنگین امکان ایجاد اثرات مستقیم بر ارگانسیم‌های ساکن رسوب دارند و می‌توانند به طور غیرمستقیم بر انسان و سایر موجودات تأثیر منفی بگذارند. رودخانه سیروان بعد از تلاقی دو شاخه اصلی گاوهر رود و قشلاق تشکیل شده است. شاخه قشلاق به دلیل مجاورت با شهر سندج و صنایع اطراف این شهر دارای حجم زیادی از فاضلاب‌های شهری و صنعتی است که اغلب بدون تصفیه به رودخانه تخلیه می‌شوند. مطالعه حاضر با هدف تعیین غلظت کل و بخش‌های پایدار و ناپایدار در استخراج متوالی و تعیین شاخص‌های آلودگی فلزات سنگین روی، مس، نیکل، سرب و کادمیم از رسوبات شش ایستگاه از رودخانه سیروان به روش استخراج متوالی در سال ۱۴۰۲ انجام شد. نتایج نشان داد که میانگین غلظت ($\pm SE$) فلزات سنگین روی، مس، نیکل، سرب و کادمیم (میلی‌گرم بر کیلوگرم وزن خشک) به ترتیب در بخش غلظت کل برابر $۲۷/۳۷ \pm ۷۵/۷۵$ ، $۲۱/۱۳ \pm ۷/۵۲$ ، $۱۷/۵ \pm ۸۴/۲۵$ و $۱۲/۴ \pm ۷۷/۱۰$ و $۰/۷۵ \pm ۰/۲۱$ ، در بخش پایدار برابر $۱۹/۰۳ \pm ۳/۱۶$ ، $۸/۰۹ \pm ۲۶/۱۹$ ، $۳۹/۳۹ \pm ۴/۶۴$ و $۰/۳۲ \pm ۳۲/۰۷$ و در بخش ناپایدار برابر $۵/۰۳ \pm ۸۰/۸۰$ ، $۱/۰۰ \pm ۳/۵۶$ ، $۵۳/۰۱ \pm ۲/۰۱$ و $۶۵/۶۵ \pm ۰/۲۳$ و $۰/۰۷ \pm ۲۳/۰۷$ میلی‌گرم بر کیلوگرم وزن خشک بود. در بررسی نتایج بخش‌های پایدار (منابع طبیعی) و ناپایدار (منابع انسان‌ساخت)، رسوبات و براساس شاخص زمین‌انباشتگی (I_{geo}) مشخص شد که به جز فلز کادمیم، میانگین سایر فلزات مورد بررسی در بخش پایدار بیشتر از بخش ناپایدار (قابل دسترس موجودات زنده)، است. همچنین بالا بودن مقادیر درجه آلودگی ($۳۵/۱۳$) و شاخص آلودگی ($۲۰/۶۰$) فلز کادمیم حاکی از تأثیر فعالیت‌های انسانی در آلودگی و انباشت این فلز در رسوبات منطقه است. نتایج نشان داد که در واقع، بیش از نیمی از غلظت کل فلزات روی، مس، نیکل، سرب در رسوبات رودخانه سیروان، منشأ طبیعی دارند و برای تعیین و ارزیابی آلودگی و تعیین دسترسی زیستی فلزات برای موجودات زنده بهتر است از بخش‌های پایدار و ناپایدار فلزات سنگین استفاده کرد و نمی‌توان تنها به تعیین غلظت کل فلزات سنگین اکتفا نمود.

لغات کلیدی: فلزات سنگین، رسوبات، بخش پایدار و ناپایدار، شاخص آلودگی، رودخانه سیروان، کردستان

*نویسنده مسئول



Copyright: © 2025 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

¹ Sequential extraction

مقدمه

در دهه‌های اخیر، مسائل متعددی مربوط به آلودگی محیط زیست به علت تشدید و گسترش فعالیت‌های انسانی ایجاد شده است (Sener et al., 2023). فلزات سنگین به دلیل سمیت فیزیولوژیک قوی و ماهیت تجزیه‌ناپذیر، تهدیدی جدی برای ایمنی محیط زیست و سلامت انسان محسوب می‌شوند (Zarei et al., 2023). رسوبات که به عنوان مخزنی برای فلزات سنگین در رودخانه‌ها عمل می‌کنند، به دلیل ظرفیت بالای انتقال فلز، به طور مداوم این مواد بسیار سمی را در آبهای سطحی منتقل می‌کنند (Kang et al., 2023). ماهیت یونی فلزات سنگین، ترکیب و اندازه ذرات مواد معدنی در رسوبات و ظرفیت جذب فلزات، از عوامل اصلی مؤثر بر توزیع آنها در رسوبات هستند (Das et al., 2023). فلزات سنگین موجود در رسوبات از طریق فرآیندهای دینامیک مختلف وارد آب و سپس بدن انسان می‌شوند و خطرات اثرات سرطان‌زا را افزایش می‌دهند (Zhang et al., 2023). رودخانه‌ها به عنوان پلی بین خشکی و دریا، نقش حیاتی در چرخه‌های ژئوشیمیایی، تعاملات خشکی و اقیانوس و فعالیت‌های روزانه انسان ایفاء می‌کنند (Jian et al., 2020; Xiang et al., 2023). رودخانه سیروان به دلیل مجاورت با شهر سنندج و صنایع اطراف این شهر، پذیرای حجم زیادی از فاضلاب‌های شهری و صنعتی است که اغلب بدون تصفیه کافی و رعایت استانداردهای لازم به رودخانه تخلیه می‌شوند (Mashanir Electrical Engineering Services Company, 2018). اغلب سنجش غلظت کل فلزات سنگین برای مطالعه آلودگی فلزات سنگین در رسوبات مورد استفاده قرار می‌گیرد، اما اندازه‌گیری غلظت کل به‌تنهایی نمی‌تواند پتانسیل آزادسازی، انتقال و قابلیت دسترسی زیستی ترکیبات مختلف یک فلز را در رسوب نشان دهد (Nemati et al., 2011; Sundaray et al., 2011). علاوه بر این، آزادسازی فلزات سنگین در رسوبات تا حدود زیادی به اشکال مختلف شیمیایی آنها بستگی دارد. فلزات عموماً ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی مختلفی در ارتباط با واکنش‌های شیمیایی، سمیت، انتقال و قابلیت دسترسی زیستی نشان می‌دهند که این مسئله لزوم انجام مطالعات تفکیک شیمیایی

را به منظور دستیابی به منشأ و نوع پیوندهای بین رسوبات با فلزات سنگین، ضروری می‌سازد (Kang et al., 2017). روش استخراج متوالی براساس نظریه Tessier بسط داده شده است که به طور گسترده‌ای برای انواع نمونه‌های جامد شامل رسوبات آب شیرین، رسوبات آب شور، خاک و لجن فاضلاب به کار گرفته می‌شود (Singh et al., 2005). در این فرآیند تفکیک شیمیایی که در پنج مرحله و به صورت متوالی انجام می‌گردد، بخش‌های ناپایدار [تبادلی، اکسیدهای آهن و منگنز و مواد آلی (ورود فلزات در نتیجه فعالیت‌های انسانی)] و بخش پایدار (حضور طبیعی فلزات در پوسته زمین)]، از یکدیگر مجزا می‌گردند (Zakir et al., 2008). تجزیه و تحلیل رسوبات با روش استخراج متوالی یا جز به جز، امکان دستیابی به اطلاعات کامل تری در خصوص منبع، منشأ و شکل شیمیایی فلزات سنگین، پایداری و ناپایداری فلزات متصل شده به رسوبات و آزاد شدن آنها را تحت شرایط تغییر اکولوژیک و زیستی فراهم می‌سازد (Saleem et al., 2015). مطالعات متعددی برای اندازه‌گیری عناصر فلزی در رسوبات با روش استخراج متوالی و بررسی شاخص‌های آلودگی رسوبات در رودخانه‌ها و محیط‌های آبی انجام شد که به برخی از آنها اشاره خواهد شد. Wang و همکاران (۲۰۲۵) فلزات سنگین را به روش استخراج متوالی در رسوبات حوضه رودخانه Yellow (چین)، مورد بررسی قرار دادند. نتایج نشان داد که شاخه‌های فرعی رودخانه که تحت تأثیر فعالیت‌های انسانی قرار دارند، حاوی غلظت‌های بالاتری از فلزات سنگین نسبت به کانال اصلی هستند. آزمایش‌های استخراج متوالی نشان داد که کادمیم، بیشترین پتانسیل را برای آزادسازی و پس از آن فلز منگنز قرار دارد. در مطالعه Xue و همکاران (۲۰۲۳) فلزات سنگین روی، مس، کروم، کادمیم، نیکل و سرب در رسوبات رودخانه Weihe (چین) را بررسی کردند. نتایج نشان داد که میانگین مقادیر آرسنیک، سرب، روی، نیکل، کروم، جیوه، مس و کادمیم به ترتیب ۱۵/۴۲، ۲۷/۲۷، ۰۵/۰۵، ۳۱/۸۸، ۰۵/۰۰، ۷۵/۰۰، ۰/۱۳، ۲۹/۴۷ و ۱/۰۵ میلی‌گرم بر کیلوگرم بود. شاخص زمین‌انباشتگی (I_{geo})^۱ به ترتیب $Cu < As < Hg < Cd < Ni < Cr < Zn < Pb$ بود و فلز کادمیم دارای بالاترین

¹ Geoaccumulation index (Igeo)

مواد و روش کار

نمونه برداری از رسوبات اطراف رودخانه سیروان (شاخه‌های قشلاق و گاو رود) در شش ایستگاه انجام شد. در این تحقیق از هر ایستگاه یک نمونه رسوب با استفاده از گرب (Van Veen) برداشته شد. در جدول ۱، مشخصات جغرافیایی و اسامی ایستگاه‌ها ارائه شده و در شکل ۱ موقعیت مکانی آنها در نقشه نشان داده شده است.

برای آماده سازی، ابتدا نمونه‌های رسوبات به وسیله دستگاه فریزدرایر در محیط سرما خشک شدند. اندازه‌گیری فلزات سنگین روی، مس، نیکل، سرب و کادمیم به روش استخراج متوالی (Tessier et al., 1979) انجام گردید. روش تسیر یک روش پنج مرحله‌ای است. مراحل ۱ الی ۳ بخش‌های ناپایدار و مرحله ۴ بخش پایدار و مرحله ۵ بخش غلظت کل در فرایند استخراج متوالی است.

جداسازی فلزات سنگین در رسوبات با استفاده از روش استخراج متوالی^۲

مرحله اول- بخش قابل تبادل: حدود ۱۰ گرم از نمونه خشک شده برداشته، سپس ۵۰ میلی‌لیتر استات آمونیوم ($\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$) ۱ مولار با pH ۷ اضافه شد و در دمای اتاق به طور مداوم به مدت ۳ ساعت تکان داده شد.

مرحله دوم- بخش وابسته به عناصر احیا (اکسیدها و هیدروکسیدهای آهن و منگنز): به رسوب باقی‌مانده از مرحله یک، ۵۰ میلی‌لیتر هیدروکسیل آمونیوم کلراید ($\text{NH}_2\text{OH.HCl}$) ۰/۲۵ مولار که با اسید کلریک (HCl) pH آن را به ۲ رسانده شده بود، اضافه شده و در دمای اتاق به طور مداوم به مدت ۳ ساعت تکان داده شد.

مرحله سوم- بخش وابسته به مواد آلی: به رسوب باقی‌مانده از مرحله دو، ابتدا با افزودن تدریجی ۱۵ میلی‌لیتر H_2O_2 (۳۵ درصد) در حمام آبگرم در دمای ۹۰ درجه سانتی‌گراد تا زمان خشک شدن محلول اکسید شد. بعد از خنک شدن، فلز آزاد شده از ترکیبات آلی به مدت ۳ ساعت با ۵۰ میلی‌لیتر آمونیوم استات ($\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$) ۱ مولار که با HCl تا pH ۲ اسیدی شده بود، در دمای اتاق تکان داده شد.

شاخص خطر زیست‌محیطی بود. Soleimani Rad و همکاران (۲۰۲۲) غلظت کل و استخراج متوالی فلزات سنگین مس، سرب، نیکل، کادمیم و آهن را در رسوبات جزیره قشم اندازه‌گیری کردند، نتایج حاصل از استخراج متوالی نشان داد که در میان فلزات مورد بررسی، فلزات کادمیم و مس دارای بالاترین دسترسی زیستی بودند. همچنین Mohtashamzadeh (۲۰۱۴) گزارش کرد که با استفاده از استخراج متوالی فلزات روی، مس، سرب و کادمیم در رسوبات سطحی حوزه جنوبی دریای خزر، منبع اصلی سه فلز روی، مس و سرب، طبیعی و ژئوشیمیایی است، اما منشأ فلز کادمیم را انسان ساخت تعیین کرد. در مطالعه Shaddel و همکاران (۲۰۱۸) در خصوص پایش آلودگی فلزات سنگین سرب، روی، کروم و مس در رسوبات رودخانه بالخلو (اردبیل)، با شاخص‌های برآورد آلودگی رسوب گزارش کردند که مقادیر شاخص بارگذاری آلودگی رسوبات (PLI)^۱ برای تمام ایستگاه‌ها کمتر از یک بود که نشان‌دهنده عدم آلودگی منطقه به فلزات سنگین بود. در مطالعه Zhang و همکاران (۲۰۱۷) استخراج متوالی و ریسک اکولوژیک رسوبات رودخانه Pearl (چین) مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که کادمیم پتانسیل ریسک اکولوژیک متوسط به بالایی را داشت و فلزات کادمیم، مس و روی آلودگی متوسط تا بالایی در رسوبات رودخانه داشتند. همچنین Khalili و همکاران (۲۰۲۰) در خصوص ارزیابی فلزات سنگین در رسوبات رودخانه هراز با استفاده از شاخص بارگذاری آلودگی (PLI) و شاخص Igeo گزارش کردند که مقادیر PLI در فصل تابستان کمتر از یک بود که بیانگر عدم آلودگی رسوبات بود و در فصل زمستان مقادیر PLI بزرگ‌تر از یک بود که بیانگر آلودگی رسوبات رودخانه هراز بود. مطالعه حاضر، با هدف تعیین غلظت بخش‌های کل، پایدار و ناپایدار و تعیین شاخص‌های آلودگی فلزات سنگین روی، مس، نیکل، سرب و کادمیم در رسوبات شش ایستگاه رودخانه سیروان سنندج در دو فصل تابستان و زمستان سال ۱۴۰۲ انجام گردید.

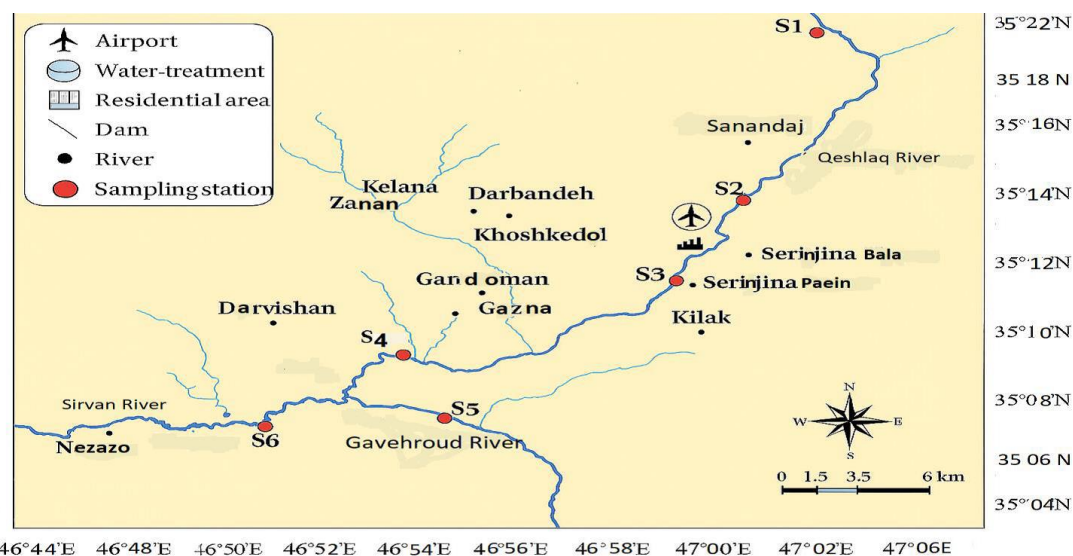
² Sequential extraction

¹ Pollution Load Index (PLI)

جدول ۱: موقعیت ایستگاه‌های نمونه‌برداری در حوضه آبریز رودخانه سیروان سنندج

Table 1: Location of sampling stations in the Sirvan River-Sanandaj catchment area

Station No.	Station name	Geographic coordinates
1	Upstream of Qeshlaq (before the treatment plant, under the bridge)	35° 22' 36" N 47° 01' 12" E
2	Qeshlaq River Branch (before the treatment plant – near the airport)	35° 16' 22" N 47° 26' 19" E
3	Qeshlaq River Branch (downstream of the treatment plant)	35° 12' 12" N 46° 59' 33" E
4	Qeshlaq River Branch (3 km downstream of the previous station)	35° 08' 08" N 46° 53' 59" E
5	Gavehroud River Branch	35° 05' 04" N 46° 55' 21" E
6	Sirvan River Branch (behind the dam)	35° 03' 52" N 46° 49' 51" E



شکل ۱: موقعیت ایستگاه‌های نمونه‌برداری در رودخانه سیروان سنندج (۱۴۰۲)

Figure 1: Locations of sampling stations along the Sirvan River in Sanandaj (2023–2024)

شب خشک شده و قبل از شروع مرحله بعد رسوبات وزن شدند. مایع صاف شده برای تعیین غلظت ذخیره شد به جز مرحله اول که حساس بود و باید به سرعت تعیین غلظت می‌گردید.

مرحله پنجم- تعیین غلظت کل: یک گرم از هر نمونه خشک شده به وسیله ترکیبی از اسید نیتریک ۶۵ درصد و اسید پرکلریدریک ۷۰ درصد به نسبت ۴:۱ در دستگاه هضم‌کننده^۱ ابتدا در دمای پایین (۴۰ درجه سانتی‌گراد) به مدت ۲۴ ساعت و سپس در دمای ۱۴۰ درجه سانتی‌گراد به

مرحله چهارم- بخش پایدار: به رسوب باقی‌مانده از مرحله ۳ در ۱۰ میلی‌لیتر ترکیبی (به نسبت ۴:۱) از HNO_3 غلیظ (۶۵ درصد) و HClO_4 (۷۰ درصد) اضافه شد (ابتدا اسید نیتریک به رسوب اضافه شد و به مدت ۲۴ ساعت در دمای اتاق هضم شد، سپس اسید پرکلریدریک اضافه و به مدت ۳ ساعت در کوره با دمای ۱۴۰ سانتی‌گراد هضم گردید).

مواد باقی‌مانده از هر بخش با آب دو بار تقطیر شده (DDW) به حجم ۲۰ میلی‌لیتر رسانده شده و با کاغذ صافی Whatman شماره یک در یک فلاسک حجمی ۱۰۰ میلی‌لیتری که از قبل تمیز شده بود، فیلتر شده و رسوب باقی‌مانده در آون با دمای ۵۰ درجه سانتی‌گراد به مدت یک

¹ Hot block digester

جدول ۲: طبقه بندی کیفیت رسوبات بر اساس شاخص

زمین‌انباشتگی

Table 2: Classification of sediment quality based on geo-accumulation index

Pollution status	Pollution class	I _{geo} values
Unpolluted	0	≤ 0
Unpolluted to moderately polluted	1	0-1
moderate pollution	2	1-2
Moderate to high pollution	3	2-3
high pollution	4	3-4
Highly to strongly polluted	5	4-5
strongly polluted	6	>5

تعیین شاخص آلودگی^۱ (CF)، درجه آلودگی (CF^۲) و شاخص بارگذاری آلودگی رسوبات (PLI)

از این شاخص برای بررسی وضعیت آلودگی در رسوبات به آلاینده‌های مختلف و شناسایی پتانسیل خطر اکولوژیک مورد مطالعه استفاده می‌گردد (جدول ۳).

جدول ۳: طبقه بندی کیفیت رسوبات (برای فلزات سنگین) بر

اساس شاخص آلودگی و درجه آلودگی

Table 3: Classification of sediment quality (for heavy metals) based on contamination factor and pollution degree

Pollution status	CD	CF
low degree of pollution	CD<5	CFi<1
medium degree of pollution	5≤CD<10	1≤CFi<3
considerable degree of pollution	10≤CD<20	3≤CFi<6
A very high level of pollution (pollution caused by significant human interventions)	CD≥20	CFi≥6

برای محاسبه شاخص آلودگی رسوبات (CF) از فرمول ذیل استفاده گردید (Hakanson, 1980):

$$CF = \frac{C_m}{C_b} \quad (2)$$

CF = شاخص آلودگی، C_m (C_{metal}) = غلظت هر فلز در رسوبات، C_b (C background value) = میزان استاندارد هر فلز در رسوبات قبل از صنعتی شدن

مدت ۳ ساعت هضم گردید. سپس نمونه‌های هضم شده تا حجم ۲۵ میلی‌لیتر با آب دوبار تقطیر شده (DDW) رقیق و با کاغذ صافی Whatman شماره ۱ صاف شدند. محلول صاف شده در ظروف پلی اتیلینی مخصوص تا زمان تعیین غلظت فلزات در یخچال نگهداری شدند. فلزات شامل روی، مس، نیکل، سرب و کادمیم با استفاده از جذب اتمی مجهز به دو سیستم شعله و گرافیتی (D2Thermo M5, Electron Corporation AA Serio Model) در آزمایشگاه تجزیه دستگاهی پژوهشکده اکولوژی دریای خزر اندازه‌گیری شدند (APHA, 2017). به همراه تمام نمونه‌ها، نمونه شاهد آماده‌سازی و به دستگاه تزریق گردید. مقادیر در برنامه SPSS نسخه ۱۸ با استفاده از انتقال داده‌ها نرمال‌سازی شدند و سپس آزمون‌های آنالیز واریانس (ANOVA) برای مقایسه میانگین غلظت فلزات مختلف در هر فصل و آزمون (T-test) برای مقایسه میانگین غلظت فلزات در بخش‌های پایدار و ناپایدار استفاده گردید (Nasiri, 2009).

تعیین شاخص زمین‌انباشتگی (I_{geo})

Muller (۱۹۶۹) اولین بار این شاخص را برای اندازه‌گیری و تعریف آلودگی رسوبات با مقایسه غلظت‌های کنونی یک عنصر با میزان آن در پوسته زمین یا غلظت اولیه عناصر قبل از صنعتی شدن در رسوبات بیان نمود (Muller, 1969). این شاخص با استفاده از رابطه ذیل محاسبه می‌گردد:

$$I_{geo} = \log_2 \left(\frac{C_n}{1.5B_n} \right) \quad (1)$$

I_{geo} = شاخص زمین‌انباشتگی (شاخص شدت آلودگی در رسوبات)، C_n = غلظت ماده آلاینده در رسوبات، B_n = غلظت ماده آلاینده در پوسته زمین (غلظت اولیه عناصر قبل از صنعتی شدن در رسوبات)

ضریب ۱/۵ به منظور تصحیح غلظت اولیه رسوبات به دلیل تأثیر عوامل زمینی اعمال شده است.

Muller (۱۹۶۹) هفت کلاس مختلف را برای طبقه‌بندی این شاخص عنوان کرد (جدول ۲) که در آن در بالاترین کلاس (۶)، شامل مقادیر عناصر حداقل ۱۰۰ برابر مقادیر مرجع است.

¹ Contamination factor (CF)

² Contamination degree (CD)

$$PLI = \sqrt[n]{(CF_1 * CF_2 * CF_3 * \dots * CF_n)} \quad (4)$$

PLI = شاخص بارگذاری آلودگی رسوبات، n = تعداد

نتایج

مقایسه فصلی تغییرات میانگین غلظت کل فلزات سنگین روی، مس، نیکل، سرب و کادمیم در ایستگاه‌های مختلف دو فصل تابستان و زمستان ۱۴۰۲، به تفکیک در شکل‌های ۲ الی ۶ نشان داده شده است.

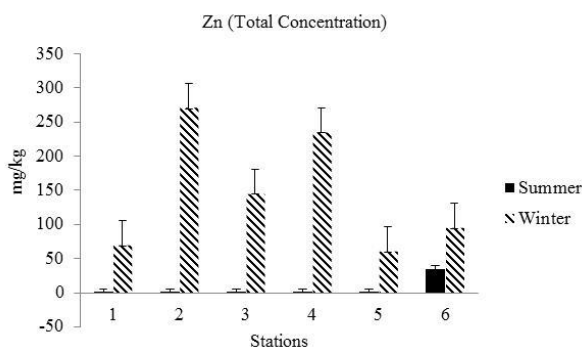
اگر Cm از Cb بیشتر باشد، آن عنصر می‌تواند باعث آلودگی گردد و اگر کمتر باشد، عنصر مورد نظر سبب آلودگی نمی‌گردد.

برای محاسبه درجه آلودگی رسوبات (CD) از فرمول ذیل استفاده شده است (Hakanson, 1980):

$$CD = \sum_{i=1}^n CF_i \quad (3)$$

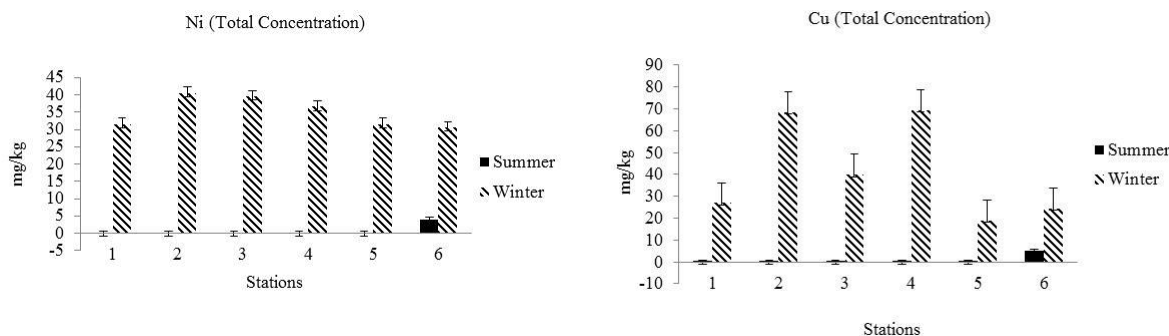
CF_i = شاخص آلودگی هر فلز

برای محاسبه شاخص بارگذاری آلودگی رسوبات (PLI) از فرمول ذیل استفاده شده است (Tomlinson *et al.*, 1980):



شکل ۲: مقایسه تغییرات میانگین غلظت کل فلز روی (میلی گرم بر کیلوگرم) \pm خطای استاندارد میانگین در رسوبات ایستگاه‌های مختلف رودخانه سیروان در فصل‌های تابستان و زمستان ۱۴۰۲

Figure 2: Comparison of changes in the mean total concentration of Zn (mg/kg) \pm SE in the sediments of various stations along the Sirvan River during the summer and winter seasons of 2023–2024

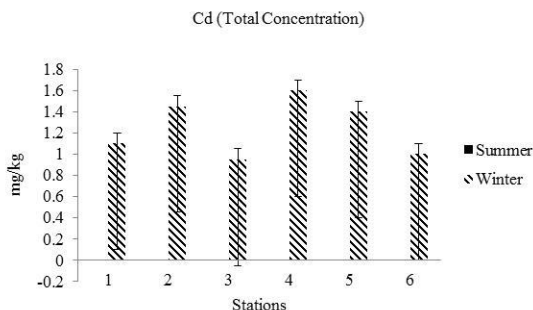


شکل ۴: مقایسه تغییرات میانگین غلظت کل فلز نیکل (میلی گرم بر کیلوگرم) \pm خطای استاندارد میانگین در رسوبات ایستگاه‌های مختلف رودخانه سیروان در فصل‌های تابستان و زمستان ۱۴۰۲

Figure 4: Comparison of changes in the mean total concentration of Ni (mg/kg) \pm SE in the sediments of various stations along the Sirvan River during the summer and winter seasons of 2023–2024

شکل ۳: مقایسه تغییرات میانگین غلظت کل فلز مس (میلی گرم بر کیلوگرم) \pm خطای استاندارد میانگین در رسوبات ایستگاه‌های مختلف رودخانه سیروان در فصل‌های تابستان و زمستان ۱۴۰۲

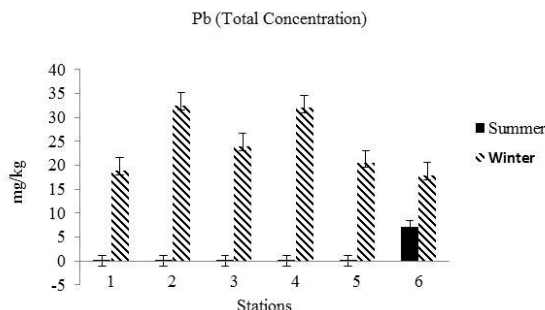
Figure 3: Comparison of changes in the mean total concentration of Cu (mg/kg) \pm SE in the sediments of various stations along the Sirvan River during the summer and winter seasons of 2023–2024



شکل ۶: مقایسه تغییرات میانگین غلظت کل فلز کادمیم (میلی گرم بر کیلوگرم) \pm خطای استاندارد میانگین در رسوبات ایستگاه‌های مختلف رودخانه سیروان در فصل‌های تابستان و زمستان ۱۴۰۲

Figure 6: Comparison of changes in the mean total concentration of Cd (mg/kg) \pm SE in the sediments of various stations along the Sirvan River during the summer and winter seasons of 2023–2024

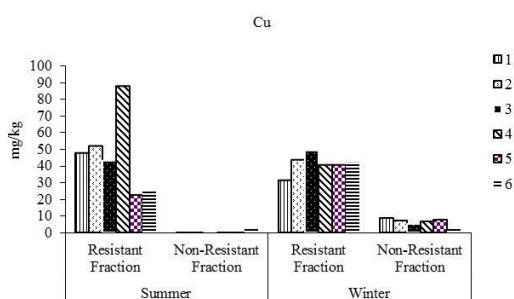
روی، بیشترین و فلز کادمیم دارای کمترین میزان غلظت کل فلزات سنگین در بین فصول مورد بررسی بود. روند تغییرات فصلی غلظت فلزات سنگین روی، مس، نیکل، سرب و کادمیم در بخش‌های پایدار (منابع طبیعی) و ناپایدار (منابع انسانی)، در ایستگاه‌های مختلف و در دو فصل تابستان و زمستان ۱۴۰۲، در شکل‌های ۷ الی ۱۱ نشان داده شده است.



شکل ۵: مقایسه تغییرات میانگین غلظت کل فلز سرب (میلی گرم بر کیلوگرم) \pm خطای استاندارد میانگین در رسوبات ایستگاه‌های مختلف رودخانه سیروان در فصل‌های تابستان و زمستان ۱۴۰۲

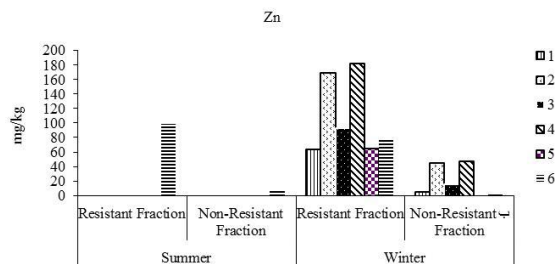
Figure 5: Comparison of changes in the mean total concentration of Pb (mg/kg) \pm SE in the sediments of various stations along the Sirvan River during the summer and winter seasons of 2023–2024

بررسی غلظت کل فلزات سنگین در ایستگاه‌های مختلف و در دو فصل تابستان و زمستان ۱۴۰۲ بیانگر این است که مقادیر فلزات سنگین روی، مس، نیکل، سرب و کادمیم در فصل زمستان بسیار زیاد و در فصل تابستان بسیار کم بود. همچنین ترتیب میانگین غلظت کل در دو فصل، تقریباً از یک روند مشابه پیروی می‌کند، بدین ترتیب که فلز سنگین



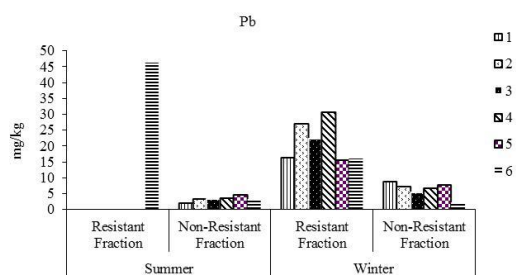
شکل ۸: مقایسه فصلی تغییرات فلز مس (میلی گرم بر کیلوگرم) در بخش‌های پایدار (منابع طبیعی) و ناپایدار (منابع انسانی) در ایستگاه‌های مختلف در فصل‌های تابستان و زمستان ۱۴۰۲

Figure 8: Seasonal comparison of Cu concentration changes (mg/kg) in Resistant Fraction (natural sources) and Non-Resistant Fraction (anthropogenic sources) sections across various stations during the summer and winter seasons of 2023–2024



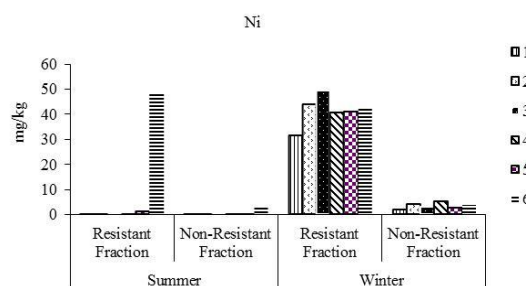
شکل ۷: مقایسه فصلی تغییرات فلز روی (میلی گرم بر کیلوگرم) در بخش‌های پایدار (منابع طبیعی) و ناپایدار (منابع انسانی) در ایستگاه‌های مختلف در فصل‌های تابستان و زمستان ۱۴۰۲

Figure 7: Seasonal comparison of Zn concentration changes (mg/kg) in Resistant Fraction (natural sources) and Non-Resistant Fraction (anthropogenic sources) sections across various stations during the summer and winter seasons of 2023–2024



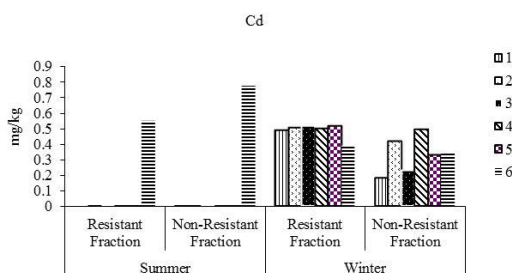
شکل ۱۰: مقایسه فصلی تغییرات فلز سرب (میلی گرم بر کیلوگرم) در بخش‌های پایدار (منابع طبیعی) و ناپایدار (منابع انسانی) در ایستگاه‌های مختلف فصل‌های تابستان و زمستان ۱۴۰۲

Figure 10: Seasonal comparison of Pb concentration changes (mg/kg) in Resistant Fraction (natural sources) and Non-Resistant Fraction (anthropogenic sources) sections across various stations during the summer and winter seasons of 2023–2024



شکل ۹: مقایسه فصلی تغییرات فلز نیکل (میلی گرم بر کیلوگرم) در بخش‌های پایدار (منابع طبیعی) و ناپایدار (منابع انسانی) در ایستگاه‌های مختلف فصل‌های تابستان و زمستان ۱۴۰۲

Figure 9: Seasonal comparison of Ni concentration changes (mg/kg) in Resistant Fraction (natural sources) and Non-Resistant Fraction (anthropogenic sources) sections across various stations during the summer and winter seasons of 2023–2024



شکل ۱۱: مقایسه فصلی تغییرات فلز کادمیم (میلی گرم بر کیلوگرم) در بخش‌های پایدار (منابع طبیعی) و ناپایدار (منابع انسانی) در ایستگاه‌های مختلف فصل‌های تابستان و زمستان ۱۴۰۲

Figure 11: Seasonal comparison of Cd concentration changes (mg/kg) in Resistant Fraction (natural sources) and Non-Resistant Fraction (anthropogenic sources) sections across various stations during the summer and winter seasons of 2023–2024

پایدار در تمام فصل‌ها از یک روند مشابه پیروی می‌کند، بدین ترتیب که فلز روی بیشترین میزان غلظت و فلز کادمیم دارای کمترین میزان غلظت بخش‌های ناپایدار و پایدار در بین فصول مورد بررسی بودند. در مطالعه حاضر، محاسبه شاخص I_{geo} برای فلزات سنگین روی، مس، نیکل، سرب و کادمیم در دو فصل تابستان و زمستان ۱۴۰۲ و در بخش‌های (پایدار، ناپایدار و کل) انجام شد و در جدول ۴ مراجع مختلف در رسوبات مناطق متفاوت ارائه شده است.

به طور کلی، در فصل‌های تابستان و زمستان سال ۱۴۰۲ میانگین فلزات مورد بررسی در بخش پایدار (منابع طبیعی) بیشتر از بخش ناپایدار (منابع انسانی) است که بیانگر این است که منابع فلزات سنگین روی، مس، نیکل و سرب، طبیعی و ژئوشیمیایی است و منابع انسان‌ساخت تأثیر کمی دارد. غلظت فلز کادمیم در فصل تابستان در بخش ناپایدار (منابع انسانی) بیشتر از بخش پایدار (منابع طبیعی) و در فصل زمستان در هر دو بخش پایدار و ناپایدار تقریباً برابر بود. همچنین ترتیب میانگین غلظت بخش‌های ناپایدار و

جدول ۴: مقایسه مرجع فلزات سنگین در رسوبات مناطق مختلف (میکروگرم بر گرم)

Table 4: Reference values of heavy metals in sediments from different regions ($\mu\text{g/g}$)

	Zn	Cu	Ni	Pb	Cd	Reference
Earth's crust	67	39	55	17	0.10	Muller, 1969
Earth's crust	75	50	80	14	0.11	McLennan <i>et al.</i> , 1979

محاسبات I_{geo} برای فلز نیکل نشان داد که دارای کلاس آلودگی صفر (وضعیت غیر آلوده)، قرار دارد. فلزات روی و مس و سرب با کلاس آلودگی یک (وضعیت غیر آلوده تا آلودگی متوسط)، قرار گرفتند و فلز کادمیم دارای کلاس آلودگی ۴ (وضعیت آلودگی زیاد) قرار دارد.

براساس جدول نتایج محاسبات I_{geo} برای فلزات مورد بررسی (جدول ۵)، مقادیر I_{geo} فلزات روی $-۷/۸۸۰$ الی $۰/۶۶۷$ ، مس از $-۵/۸۱۷$ الی $۰/۰۴۸$ ، نیکل از $-۶/۳۷۸$ الی $-۰/۵۴۱$ ، سرب از $-۱۰/۱۴۶$ الی $۰/۲۹۷$ ، کادمیم از $-۷/۳۱۳$ الی $۳/۲۵۳$ متغیر بود. نتایج

جدول ۵: مقادیر I_{geo} فلزات سنگین در رسوبات رودخانه سیروان در فصل‌های تابستان و زمستان ۱۴۰۲

Table 5: I_{geo} values of heavy metals in the sediments of the Sirvan River during the summer and winter seasons of 2023–2024

Season	part	Zn I_{geo}	Cu I_{geo}	Ni I_{geo}	Pb I_{geo}	Cd I_{geo}
Summer 2023	Non-resistant	7.880-	5.817-	6.378-	10.146-	7.313-
	Resistant	1.771-	2.291-	2.283-	1.184-	0.310-
	Total concentration	1.487-	2.009-	1.872-	0.454-	3.025
Winter 2024	Non-resistan	1.611-	2.208-	3.188-	2.007-	2.220
	Resistant	0.083	0.230-	0.688-	0.172-	3.253
	Total concentration	0.667	0.048	0.541	0.297	2.120

فلز نیکل دارای کمترین درجه آلودگی (CD) بود. در خصوص شاخص بارگذاری آلودگی (PLI)، غلظت کل فلزات در فصل زمستان با بالاترین مقدار و بخش ناپایدار فلزات در فصل تابستان، دارای کمترین مقدار بود.

در جدول ۶ شاخص آلودگی (CF)، درجه آلودگی (CD) و شاخص بارگذاری آلودگی (PLI) در رسوبات برای پنج فلز روی، مس، نیکل، سرب و کادمیم (میکروگرم بر گرم وزن خشک)، ارائه داده شده است. با توجه به جدول، فلز نیکل کمترین مقدار CF و فلز کادمیم دارای بیشترین مقدار CF بود. همچنین فلز کادمیم بیشترین درجه آلودگی (CD) و

جدول ۶: مقادیر شاخص آلودگی (CF)، درجه آلودگی (CD) و شاخص بارگذاری آلودگی (PLI) پنج فلز سنگین در رسوبات

Table 6: Contamination Factor (CF), Pollution Degree (CD), and Pollution Load Index (PLI) values for five heavy metals in the sediments

Season	Part	Zn CF	Cu CF	Ni CF	Pb CF	Cd CF	PLI
Summer 2023	Non-resistant	0.0005	0.002	0.001	0.00007	0.0006	0.0005
	Resistant	0.244	0.098	0.100	0.557	0.733	0.250
	Total concentration	0.324	0.130	0.150	1.156	20.600	0.684
Winter 2024	Non-resistant	0.286	0.107	0.040	0.244	2.220	0.231
	Resistant	1.560	0.774	0.493	1.533	3.253	0.263
	Total concentration	2.797	1.023	0.571	2.452	8.333	2.016
Contamination Degree		5.211	2.134	1.355	5.942	35.139	

اندازه‌گیری غلظت کل به‌تنهایی کافی نیست و برای ارزیابی ویژگی‌های فلزات سنگین و میزان دسترس پذیری زیستی آن‌ها، از روش استخراج متوالی استفاده می‌شود. فلزات سنگین در شکل‌های زمین‌انباشتی مختلف در خاک وجود دارند که شامل بخش‌های تبادل‌پذیر، متصل به کربنات،

بحث

در سال‌های اخیر، اکثر تحقیقات در زمینه آلودگی فلزات سنگین بر پایه ارزیابی غلظت کل این عناصر در رسوبات بستر رودخانه‌ها و دریاچه‌ها بنا گردیده است درحالی‌که

گارش کردند، هنگامی که درصد بخش پایدار بیش از ۵۰ درصد رسید، بیانگر این است که منبع این عناصر بیشتر ژئوشیمیایی است تا منبع انسان‌ساخت. به بیان دیگر، اگر بیش از ۵۰ درصد از غلظت فلزات در فاز تبادل (بخش ناپایدار) ثبت گردد و دسترس‌پذیری زیستی آنها فراهم گردد، در نتیجه منشأ فلزات انسان‌ساخت (Anthropogenic) در نظر گرفته خواهد شد. مقادیر میانگین فلزات سنگین (غلظت کل) در رسوبات رودخانه سیروان طی دو فصل تابستان و زمستان ۱۴۰۲ در جدول ۸ ارائه شده است. با مقایسه این جدول با معیارهای کیفی زیست‌محیطی کانادا (ANZECC, 2000) در جدول ۷، مشاهده می‌شود که مقادیر عناصر فلزی روی، مس، نیکل، سرب و کادمیم در فصل‌های تابستان و زمستان ۱۴۰۲ کمتر از حد مجاز هستند.

متصل به اکسید/هیدروکسیدهای آهن، آلومینیوم و منگنز، متصل به مواد آلی (ناپایدار) و بخش باقیمانده (پایدار) هستند (Lin *et al.*, 2022). دسترس‌پذیری زیستی (Bioavailability) فلزات سنگین در رسوبات رودخانه به بخشی از فلزات سنگین موجود در رسوبات اطلاق می‌شود که می‌توانند تحت شرایط محیطی خاص، از رسوبات آزاد شوند و در دسترس موجودات زنده قرار گیرند و ایجاد مسمومیت کنند (Sundaray *et al.*, 2011). قسمت تبدلی مستقیماً به وسیله ارگانوسم‌های آبی جذب می‌شود درحالی‌که بخش‌های کربناتی، کاهشی و اکسایشی با توجه به تغییر شرایط محیطی (تغییر pH، دما، شرایط اکسید، احیاء و شوری) از رسوبات آزاد می‌شوند و در دسترس موجودات زنده قرار می‌گیرند (Wang *et al.*, 2015; Ma *et al.*, 2016; Huang *et al.*, 2017). در مطالعه Shirneshan و همکاران (۲۰۱۳) در منطقه خلیج فارس

جدول ۷: معیارهای کیفی زیست محیطی کانادایی در رسوبات (ANZECC, 2000) (ppm)

Table 7: Canadian environmental quality guidelines for sediments (ANZECC, 2000) expressed (ppm)

Heavy Metals	ANZECC (2000)	
	ISQG-Low	ISQG-High
Zn	200	410
Cu	65	270
Ni	21	52
Pb	50	220
Cd	1.5	10

راهنمای موقت کیفیت رسوبات

ISQG: Interim Sediment Quality GuideLines

است، با توجه به جدول ۸، مقادیر فلز کادمیم در فصل زمستان ۱۴۰۲ در تحقیق حاضر، بیشتر از رودخانه‌های قم رود و مهارلو ولی کمتر از استاندارد جهانی است و در فصل تابستان ۱۴۰۲، مقادیر فلز کادمیم در تحقیق حاضر کمتر از رودخانه قم رود و استاندارد جهانی است. همچنین بررسی غلظت فلزات سنگین در رسوبات (Raeismohammadi, 2016) نشان می‌دهد که غلظت فلزات سنگین روی، نیکل، سرب و کادمیم کمتر از استاندارد جهانی و در مطالعه Karimian Torghabeh و همکاران (۲۰۱۹) غلظت فلزات مس و نیکل بالاتر از حد استاندارد جهانی بوده است. در

مقایسه میانگین غلظت کل فلزات سنگین در فصول تابستان و زمستان در تحقیق حاضر با سایر پژوهش‌های مشابه در ایران مانند Raesimohamadi (۲۰۱۶) (رودخانه قم رود)، Karimian Torghabeh و همکاران (۲۰۱۹) (رودخانه مهارلو)، Gharibreza و همکاران (۲۰۲۰) (رودخانه تجن) و Radmehr و همکاران (۲۰۲۲) (رودخانه ماشک) و استاندارد جهانی از کتاب عناصر کم مقدار در خاک و گیاهان (Kabata- Pendias *et al.*, 2001) که یکی از منابع پایه و معتبر برای شناخت ویژگی‌ها، توزیع و دسترس‌پذیری زیستی عناصر کم‌مقدار (فلزات سنگین) در خاک‌ها و گیاهان

رودخانه‌های مناطق مختلف این است که منشأ ورود آلاینده‌ها، ویژگی‌های حوضه رسوبی، زمین شناسی، اقلیم، نحوه تجزیه و تحلیل نمونه‌ها و ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی در مطالعات مختلف، متفاوت است (Soleimani Rad *et al.*, 2022).

مطالعه Gharibreza و همکاران (۲۰۲۰) غلظت فلزات اندازه‌گیری شده به‌جز فلز نیکل، کمتر از استاندارد جهانی و مطالعه حاضر بوده است. بررسی غلظت فلزات سنگین در رسوبات (Radmehr *et al.*, 2022) نشان داد که غلظت فلزات سنگین روی، نیکل، سرب و مس کمتر از استاندارد جهانی و تحقیق حاضر بود. دلیل این تفاوت‌ها در

جدول ۸: مقایسه مقادیر غلظت کل رسوبات رودخانه سیروان در فصل‌های تابستان و زمستان تحقیق حاضر با سایر تحقیقات و میانگین جهانی (میلی‌گرم بر کیلوگرم)

Table 8: Comparison of total sediment concentration values in the Sirvan River during the summer and winter seasons of the present study with other studies and the global average (mg/kg)

Heavy metals	Present study (winter 2024)	Present study (summer 2023)	Mashlak River (2021)	Tajan River (2020)	Maharlou River (2019)	Ghomrood River (2016)	Global average Kabata-Pendias and Pendias (2001)
Zn	145.83	5.70	48.32	50.00	58.10	6.04	60
Cu	41.41	0.84	13.64	18.00	51.30	-	35.7
Ni	35.00	0.68	18.72	33.42	104.90	0.36	17.80
Pb	24.33	1.19	9.40	17.88	8.00	0.90	25
Cd	1.25	0.00004	-	-	0.10	0.03	9.53

در بررسی آماری تغییرات میانگین غلظت کل فلزات در هر یک از فصل‌های تابستان و زمستان بر اساس آزمون ANOVA، اختلاف معنی‌دار آماری مشاهده شد ($p < 0.05$) ولی در بررسی آماری تغییرات میانگین غلظت کل فلزات با ایستگاه‌های یک الی شش، اختلاف معنی‌داری مشاهده نشد ($p > 0.05$). همچنین بین فلزات مورد بررسی در تحقیق حاضر، در بخش‌های پایدار و ناپایدار بر اساس آزمون T-Test اختلاف معنی‌دار آماری وجود دارد ($p < 0.05$).

در جدول ۹، مقایسه بین میانگین غلظت فلزات سنگین در تحقیق حاضر با غلظت فلزات سنگین در برخی از رودخانه‌های مختلف دنیا ارائه شده است. مقایسه میانگین غلظت فلزات سنگین در تحقیق حاضر با رودخانه‌های مختلف دنیا نشان می‌دهد که مقادیر فلزات سنگین روی، مس، نیکل، سرب و کادمیم در تحقیق حاضر کمتر از رودخانه‌های مختلف بوده است. همچنین به‌جز فلز روی، میانگین غلظت سایر عناصر در تحقیق حاضر کمتر از استاندارد جهانی است.

جدول ۹: مقایسه میانگین غلظت فلزات سنگین در تحقیق حاضر با غلظت فلزات سنگین در رسوبات برخی از رودخانه‌های منتخب دنیا (میلی‌گرم بر کیلوگرم)

Table 9: Comparison of average heavy metal concentrations in the present study with those in the sediments of selected rivers worldwide (mg/kg)

Heavy metals	Present study	Weihe River Basin, China	Indus River, Pakistan	Ereniku River, Kosovo	Lijiang River, China	Kabul River, Pakistan	Global average Kabata-Pendias and Pendias (2001)
Zn	75.76	88.05	-	157	129.33	94.7	60
Cu	21.13	29.47	71.7	70.6	31.72	-	35.7
Ni	17.84	31.05	128	355.4	22.95	86.3	17.80
Pb	12.77	27.27	47.3	14.8	42.8	29.4	25
Cd	0.75	1.00	1.41	-	0.97	3.8	9.53

عناصر فلزی با آنها تشکیل ترکیبات پیچیده‌ای می‌دهند. Abidi و همکاران (۲۰۲۲) ارزیابی خطر آلودگی فلزات سنگین آهن، روی، سرب، مس، کروم، کادمیم و نیکل را در رسوبات سطحی تالاب جنوبی تونس با استفاده از روش استخراج متوالی انجام دادند. نتایج نشان داد که منشأ فلزات آهن، کروم و نیکل طبیعی (بخش پایدار) بود در حالی که فلزات سرب، روی، مس و کادمیم بیشتر مربوط به بخش ناپایدار و منشأ انسان‌ساخت داشتند که با نتایج تحقیق حاضر در مورد فلز کادمیم مطابقت دارد، ولی با نتایج سرب، روی و مس در تحقیق حاضر مطابقت ندارد. Matabane و همکاران (۲۰۲۱) استخراج متوالی و ارزیابی ریسک فلزات سنگین کادمیوم، کروم، مس، آهن، نیکل، سرب و روی را به روش استخراج متوالی در رسوبات رودخانه Blood (منطقه Seshego، استان Limpopo، آفریقای جنوبی)، بررسی کردند. نتایج نشان داد که فلزات کادمیم، مس، نیکل و سرب موجود در رسوبات رودخانه متعلق به بخش ناپایدار و دارای منشأ انسان‌ساخت بود و در سطح بالایی از خطر سمیت قرار داشت. بنابراین، فلزات مذکور می‌توانند از طریق مصرف محصولات کشاورزی آبیاری شده با آب آلوده رودخانه، تهدیدی برای موجودات ساکن در رسوبات و انسان‌ها ایجاد کنند که با نتایج تحقیق حاضر در مورد فلز کادمیم مطابقت دارد، ولی با نتایج سرب، نیکل و مس در تحقیق حاضر مطابقت ندارد. در تحقیق حاضر، مطالعه تجزیه و تحلیل فلزات سنگین مورد بررسی در خصوص سهم طبیعی و انسانی در رسوبات در دو فصل تابستان و زمستان ۱۴۰۲ و سطوح بالای فلزات سنگین در بخش باقیمانده (پایدار) نسبت به سایر بخش‌های رسوب بیانگر این است که به جز فلز کادمیم، منشأ فلزات روی، مس، نیکل و سرب طبیعی و ژئوشیمیایی است و منابع انسان‌ساخت، سهم کمتری دارد. بخش باقیمانده به دلیل اتصال با سیلیکات‌ها در مقابل تغییرات شرایط محیطی پایدار هستند و در دسترس اکوسیستم آبی قرار نمی‌گیرند (Moore et al., 2015). غلظت فلز کادمیم در فصل تابستان در بخش ناپایدار (منابع انسانی) بیشتر از بخش پایدار (منابع طبیعی) و در فصل زمستان، سهم بخش‌های پایدار و ناپایدار تقریباً با هم برابر بود. در نتیجه، منشأ فلز کادمیم طبیعی و انسانی است.

در تحقیق حاضر، با استفاده از روش استخراج متوالی به بررسی سهم طبیعی و انسانی عناصر فلزی روی، مس، نیکل، سرب و کادمیم در رسوبات رودخانه سیروان پرداخته شد. شرایط شیمیایی محیط رسوبات، آلاینده‌های ورودی و ویژگی‌های فیزیکی عوامل مهمی هستند که بر آلودگی فلزات سنگین در رسوبات یک منطقه تأثیرگذارند (Zhang and Wang, 2020). بررسی غلظت کل دو عنصر فلزی غیر ضروری سرب و کادمیم در ایستگاه‌ها و فصول مختلف نشان داد که در بین این دو عنصر، فلز سرب دارای بیشترین میانگین غلظت فلزات غیر ضروری و در فصل زمستان بود. غلظت بالای سرب در رسوبات عمدتاً ناشی از منابع انسانی (تردد قایق‌ها و فاضلاب‌های شهری، صنعتی و کشاورزی)، است (Vieira et al., 2016). در فصل زمستان بارش فراوان نزولات جوی می‌تواند مقادیر زیادی از فلز سرب را از زمین‌های اطراف وارد رودخانه کند (Radkovich et al., 2008). میزان کادمیم در مقایسه با سایر فلزات از مقدار کمتری برخوردار بود که دلیل آن می‌تواند پایین بودن میزان طبیعی کادمیم در پوسته زمین، ویژگی‌های رفتاری این فلز است و تحرک بالای آن همواره موجب کم بودن غلظت آن در رسوبات می‌گردد (Yazdanpanah et al., 2017). کادمیم از سمی‌ترین ترکیبات موجود در محیط بوده و تأثیرات سوء آن بر بوم سازگان‌های آبی از دیرباز شناخته شده است. این عنصر در فعالیت‌های متابولیسمی بدن موجود زنده شرکت نمی‌کند و حتی غلظت‌های کم آن باعث اختلال در فعالیت‌های طبیعی موجود زنده می‌گردد (Sun et al., 2020). بررسی غلظت کل عناصر نیمه ضروری و ضروری نیکل، روی و مس نشان داد که این فلزات در فصل زمستان دارای بیشترین مقدار بودند که دلیل آن می‌تواند افزایش بارندگی در فصل زمستان و ورود حجم زیادی از رواناب‌ها از خشکی به رودخانه باشد و سبب می‌گردد که ذرات معلق و رسوبی و میزان زیادی از آلاینده‌ها را به همراه خود وارد رودخانه کرده و در بستر ته‌نشین کند (Hastenrath and Lamb, 1980). همچنین Idriss و Ahmad (۲۰۱۳) گزارش کردند، بخش وابسته به مواد آلی نقش مهمی در نگهداری فلزات در رسوبات ایفاء می‌کند و علت آن وابستگی شدید فلزات به‌ویژه مس به مواد هوموسی بوده است که

از نمونه‌ها آلودگی کمی نشان دادند که با نتایج تحقیق حاضر در مورد سایر فلزات مورد بررسی و کادمیم مطابقت دارد. در مطالعه Koukina و Lobus (۲۰۲۱) در ارزیابی فلزات سنگین در رودخانه گای (چین)، به این نتیجه رسیدند که منشأ عناصر آهن، منگنز، کروم، کبالت، نیکل و مس از منابع طبیعی بود، غنی شدگی این عناصر کمتر از ۱/۵ و شاخص I_{geo} آنها کمتر از صفر بود در حالی که سرب با غنی شدگی ۲-۱ دارای آلودگی متوسط بود که با نتایج تحقیق حاضر در مورد نیکل و مس مطابقت دارد. همچنین Niknam و Bejandi و همکاران (۲۰۲۰) در بررسی آلودگی فلزات سنگین رودخانه جاجرو در استفاده از شاخص‌های زمین انباشتگی و ضرب آلودگی گزارش کردند که نتایج به دست آمده از شاخص زمین‌انباشتگی، آلودگی فلزات سنگین در حد غیر آلوده تا آلودگی متوسط قرار داشت که با نتایج تحقیق حاضر مطابقت ندارد. ضریب آلودگی در محدوده آلودگی کم تا متوسط قرار داشت که با نتایج تحقیق حاضر که دارای محدوده آلودگی کم تا شدید بودند، مطابقت ندارد. در تحقیق حاضر، بررسی‌ها نشان داد که عناصر روی، مس، نیکل و سرب، سمیت و اثر زیست‌محیطی کمتری دارند که این مساله می‌تواند به دلیل حداقل دسترسی زیستی این فلزات و غالب بودن آنها در پوسته زمین در منطقه مورد مطالعه باشد (Soleimani Rad *et al.*, 2022) در حالی که طبق نتایج، رسوبات رودخانه سیروان در منطقه مورد مطالعه به فلز سنگین کادمیم آلوده بوده و تحت تأثیر فعالیت‌های انسانی قرار گرفته است. در مجموع، با توجه به نتایج مطالعه حاضر در بخش‌های پایدار و ناپایدار و بررسی شاخص‌های آلودگی، مناطق اطراف رودخانه سیروان از نظر فلزات سنگین روی، مس، نیکل و سرب در محدوده آلودگی کم و فلز سنگین کادمیم دارای آلودگی قابل توجه قرار داشت. مطالعه حاضر با ارائه روش استخراج متوالی، میزان آلاینده‌های زیستی را از فلزات رسوب تعیین نمود به طوری که فلز کادمیم به عنوان زنگ خطر آلودگی فلزات با منشأ انسانی شناخته شد. در رودخانه سیروان با توجه به موقعیت منطقه و تنوع کاربری‌ها به صوص وجود کاربری‌های شهری، صنعتی و کشاورزی، بدیهی است که این منطقه در معرض آلودگی‌های مختلف (آلودگی رسوبات رودخانه به فلزات سنگین)، قرار

درصد قابل توجه بخش ناپایدار در فلز کادمیم را می‌توان به فعالیت‌های انسانی (قایقرانی، صنایع اطراف رودخانه، استفاده از کودهای شیمیایی در اراضی اطراف و ...)، در رودخانه سیروان مرتبط دانست (Idriss and Ahmad, 2013). همچنین آلودگی به کادمیم ناشی از عوامل انسانی (تردد قایق‌های تفریحی و صیادی و تأثیر پذیری از فاضلاب‌های شهری و کشاورزی) در منطقه است (Nourozifard *et al.*, 2018). این فلز خطرات زیست‌محیطی بیشتری نسبت به سایر فلزات ایجاد می‌کند. اجزاء ناپایدار فلزات سنگین در رسوبات می‌توانند سبب بروز آلودگی در آبزیان به خصوص ساکینین و تغذیه‌کنندگان رسوب شوند. روش‌های رایج قادر به تفکیک و تعیین این بخش از آلودگی نیست. بنابراین، برای تعیین و ارزیابی آلودگی و تعیین دسترسی زیستی فلزات برای موجودات زنده نمی‌توان تنها به تعیین غلظت کل فلزات سنگین اکتفا کرد. همچنین براساس شاخص‌های CD ، CF و PLI ، رسوبات رودخانه سیروان در معرض آلودگی فلزات سنگین قرار دارند و از محدوده آلودگی کم تا شدید برخوردارند. شاخص I_{geo} نشان داد که فلزات سنگین مورد بررسی در وضعیت آلودگی، غیر آلوده تا آلودگی زیاد قرار داشتند. در مجموع، می‌توان گفت که عناصر ضروری و نیم ضروری (روی، مس و نیکل) و غیر ضروری (سرب) در رسوبات رودخانه سیروان به طور میانگین فلزات خطر آفرین نیستند، اما در خصوص فلز کادمیم که در شاخص‌ها، بالاترین مقدار را به خود اختصاص داده است و میزان تأثیر عامل انسانی در منطقه را نشان می‌دهد، می‌تواند اثرات نامطلوب بر موجودات منطقه مورد مطالعه بگذارد. از آنجایی که فعالیت‌های انسانی در طول رودخانه افزایش یافته‌اند، احتمال ورود این آلاینده از کودهای شیمیایی و آفت‌کش‌ها دور از انتظار نیست (Surana and Ekhalak, 2019). در مطالعه Pasandi و همکاران (۲۰۲۲) بر ارزیابی آلاینده‌های فلزات سنگین در رسوبات پهنه جزر و مدی دلتای مهران بر اساس شاخص انباشت آلودگی (PLI)، نتیجه گرفتند که هیچ‌کدام از عناصر در رسوبات دلتا اعم از رسوبات درون مانگرو و رسوبات خارج از مانگرو در طبقه‌بندی آلوده قرار ندارند. بر اساس شاخص I_{geo} ، عناصر در اکثر نمونه‌ها غیر آلوده بودند و فقط فلزات کادمیم، کروم، نیکل در تعدادی

- Environment and Conservation Council and Agriculture and Resource Management Council of Australia and New Zealand. 4(1):314.
- APHA, 2017.** Standard methods for the examination of water and wastewater (23rd ed.). Washington, D.C.: American Public Health Association. 1113 P.
- Das, B.K., Kumar, V., Chakraborty, L., Swain, H.S., Ramteke, M.H., Saha, A., Das, A., Bhor, M., Upadhyay, A., Jana, C., Manna, R.K., Samanta, S., Tiwari, N.K., Ray, A., Roy, S., Bayen, S. and Gupta, S.D., 2023.** Receptor model-based source apportionment and ecological risk assessment of metals in sediment of river Ganga, India. *Marine Pollution Bulletin*, 195, 115477. DOI:10.1016/j.marpolbul.2023.115477
- Gharibreza, M.R., Masoumi, H., Jafari Garzin, B., Rahimzadeh, H. and Asgharipour Dasht-e Bozorg, N., 2020.** Evaluation of surface sediment quality in the Tajan River and determination of ecological pollution levels. *Journal of Environmental and Water Engineering*, 6(4):485–500. (In Persian)
- Hakanson, L., 1980.** An ecological risk index for aquatic pollution control. A sedimentological approach. *Water Research*, 14(8):975–1001. DOI:10.1016/0043-1354(80)90
- Hastenrath, S. and Lamb, P.J., 1980.** On the heat budget of hydrosphere and atmosphere in the Indian Ocean. *Journal of Physical Oceanography*, 10(5):694–708. DOI:10.1175/1520-0485(1980)010<0694:OTHBOH>2.0.CO;2
- دارد که ارائه راهکای مؤثر و برنامه‌ریزی‌های مدیریتی مناسب و کارآمد در جهت پیشگیری، کنترل و کاهش آلودگی رسوبات به فلزات سنگین، امری ضروری است. بررسی وضعیت آلودگی مناطق کشاورزی اطراف رودخانه سیروان، صنایع اطراف و فاضلاب‌های شهری کمک شایانی به عدم ورود فلزات سنگین به زنجیره غذایی و کاهش آلودگی به فلزات سنگین در این مناطق می‌کند. به طور کلی، رسوبات اطراف رودخانه سیروان از نظر آلودگی به فلزات سنگین روی، مس، نیکل و سرب، در حالت بحرانی نیست، ولی بالا بودن مقادیر درجه آلودگی (۳۵/۱۳) و شاخص آلودگی (۲۰/۶۰) فلز کادمیم حاکی از تأثیر فعالیت‌های انسانی در آلودگی و انباشت این فلز در رسوبات منطقه است. بنابراین، شایسته است که اصلاح الگوهای مصرف کود و سموم در بخش کشاورزی از طریق سیاست‌های تشویقی و آموزشی و اعمال محدودیت‌های قانونی شدید برای تخلیه مستقیم پساب‌های صنعتی و شهری در منطقه صورت گیرد.
- ### تشکر و قدردانی
- تحقیق حاضر با حمایت مالی موسسه تحقیقات علوم شیلاتی کشور (وزارت جهاد کشاورزی) اجرا گردید. از پرسنل بخش اکولوژی در پژوهشکده اکولوژی دریای خزر برای همکاری در نمونه‌برداری صمیمانه تشکر و قدردانی می‌گردد.
- ### منابع
- Abidi, M., Yahyaoui, A., Ben Amor, R., Chouba, L. and Gueddari, M., 2022.** Evaluation of heavy metal pollution risk in surface sediment of the South Lagoon of Tunis by a sequential extraction procedure. *Scientia Marina*, 86(1):e028. DOI:10.3989/scimar.05172.028
- ANZECC, 2000.** Australian and New Zealand guidelines for fresh and marine water quality. National water quality management strategy, the guidelines (October 2000). Canberra, ACT: Australian and New Zealand

- Huang, J., Yuan, F., Zeng, G., Li, X., Gu, Y., Shi, L., Liu, W. and Shi, Y., 2017.** Influence of pH on heavy metal speciation and removal from wastewater using micellar-enhanced ultrafiltration. *Journal of Chemosphere*, 173:199-206.
DOI:10.1016/j.chemosphere.2017.01.096
- Idriss, A.A. and Ahmad, A.K., 2013.** Heavy metals nickel and chromium in sediments in the Juru River, Penang, Malaysia. *Journal of Environmental Protection*, 4(11):1245–1250.
DOI:10.4236/jep.2013.41114
- Jian, X., Yang, S., Hong, D., Liang, H., Zhang, S., Fu, H. and Zhang, W., 2020.** Seasonal geochemical heterogeneity of sediments from a subtropical mountainous river in SE China. *Marine Geology*, 422:106120.
DOI:10.1016/j.margeo.2020.106120
- Kabata-Pendias, A. and Pendias, H., 2001.** Trace elements in soils and plants. 3rd Edition, CRC Press, Boca Raton, 403 P.
- Kang, X., Song, J., Yuan, H., Duan, L., Li, X., Li, N., Liang, X. and Qu, B., 2017.** Speciation of heavy metals in different grain sizes of Jiaozhou Bay sediments: Bioavailability, ecological risk assessment and source analysis on a centennial timescale. *Journal of Ecotoxicology and Environmental Safety*, 143:296–306.
DOI:10.1016/j.ecoenv.2017.05.036
- Kang, Y., Zheng, S., Wan, T., Wang, L., Yang, Q. and Zhang, J., 2023.** Nematode as a biomonitoring model for evaluating ecological risks of heavy metals in sediments from an urban river. *Ecological Indicators*, 147:110013. DOI:10.1016/j.ecolind.2023.110013
- Karimian Torghabe, A., Etemadi, B., Mahmoudi Gharaei, M.H. and Jahandari, A., 2019.** Mineralogy and ecological assessment of heavy metals in surface sediments of Maharloo Lake, Shiraz, Iran. *Iranian Journal of Crystallography and Mineralogy*, 27(4):795-808. (In Persian)
- Khalili, R., Zali, S.A. and Motaghi, H., 2020.** Evaluation of heavy metals in water and sediments of Haraz River using the Pollution Load Index (PLI) and the Geochemical Accumulation Index (I_{geo}). *Iranian Journal of Soil and Water Research*, 52(4):933-942. (In Persian)
- Koukina, S.E. and Lobus, N.V., 2021.** Relationship between enrichment, toxicity, and chemical bioavailability of heavy metals in sediments of the Cai River estuary. *Environmental Monitoring and Assessment*, 192(5):305. DOI:10.1007/s10661-020-08282-6
- Lin, K.N., Lim, Y.C., Chen, C.W., Chen, C.F., Kao, C.M. and Dong, C.D., 2022.** Spatiotemporal variation and ecological risk assessment of heavy metals in industrialized urban river sediments, Fengshan River in southern Taiwan as a case study. *Applied Sciences*, 12(3):1013. DOI:10.3390/app12031013
- Mashanir Electrical Engineering Services Company, 2018.** Qualitative refining study of Zaveh dam. Report of Mashanir Electrical Engineering Services Company, 92 P.

- Matabane, D.L., Godeto, T.W., Mampa, R.M. and Ambushe, A.A., 2021.** Sequential extraction and risk assessment of potentially toxic elements in river sediments. *Minerals*, 11(8):874. DOI:10.3390/min11080874
- Ma, X., Zuo, H., Tian, M.J., Zhang, L.Y., Meng, J., Zhou, X.N., Min, N., Chang, X.Y. and Liu, Y., 2016.** Assessment of heavy metals contamination in sediments from three adjacent regions of the Yellow River using metal chemical fractions and multivariate analysis techniques. *Chemosphere*, 144:264–272. DOI:10.1016/j.chemosphere.2015.08.026
- McLennan, S.M., Taylor, S.R. and McCulloch, M.T., 1979.** Rare earth elements in Huronian (lower proterozoic) sedimentary rocks, Canada. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 43(3):375–388. DOI: 10.1016/0016-7037(79)90263-1
- Mohtashamzadeh, M., 2014.** Studying and investigating the concentration of heavy metals zinc, copper, lead and cadmium in the surface sediments of the southern shores of the Caspian Sea (Mazandaran province) using the sequential extraction method, Sari University of Agricultural Sciences. 67P. (In Persian)
- Moore, F., Nematollahi, M.J. and Keshavarzi, B., 2015.** Heavy metals fractionation in surface sediments of Gowatr Bay, Iran. *Environmental Monitoring and Assessment*, 187(1):4117. DOI:10.1007/s10661-014-4117-7
- Muller, G., 1969.** Index of geoaccumulation in sediments of the Rhine River. *Geo Journal*, 2(3):108–118.
- Nasiri, R., 2009.** SPSS17 step by step tutorial. Nashr Gostar Cultural Center, Tehran, Iran. 344 P.
- Nemati, K., Bakar, N.K., Abas, M.R. 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. DOI:10.1016/j.jhazmat.2011.05.039
- Niknam Bejandi, A., Karimzadeh, F. and Sohrabi Molayousefi, M., 2020.** Investigation of heavy metal pollution in river sediments using geoaccumulation indices, pollution coefficient and principal component analysis (Case study: Jajroud, Pardis County). *Quarterly Journal of Environmental Geology*, 14(51):57-75. (In Persian)
- Nourozifard, P., Mortazavi, S., Asad, S. and Hassanzadeh, N., 2018.** Evaluation of contamination of Qeshm Island coastal sediments with Cu, Pb, Zn, Cd, Ni, Cr using sediment quality indices. *Iranian Journal of Health and Environment*, 11(3):433–448. (In Persian)
- Pasandi, M., Pakzad, H.R., Halvaeilange, A.M. and Taherizadeh, M.R., 2022.** Assessment of heavy metal contamination in sediments of the intertidal zone of Mehran Delta in the Persian Gulf. *Journal of Soil and Water Sciences*, 26(4):33-47. (In Persian)

- Radakovitch, O., Roussiez, V., Ollivier, P., Ludwig, W., Grenz, C. and Probst, J.L., 2008.** Input of particulate heavy metals from rivers and associated sedimentary deposits on the Gulf of Lion continental shelf. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 77:285–295. DOI:10.1016/j.ecss.2007.10.014
- Radmehr, M., Moghimi Kandelus, A., Salavati, M. and Hakimi Asuabar, S., 2022.** Investigation of changes in heavy metal concentrations and pollution indices of surface sediments of Mashlak River, Nowshahr (Mazandaran Province). *Journal of Applied Sedimentology*.10(19):131-149. (In Persian)
- Raeismohammadi, A., 2016.** Identification of heavy metals in the catchment area of 15 Khordad Dam and determination of heavy element concentrations. Paper presented at the First National Conference on the Future of Engineering and Technology, Tehran, 7–8 May 2016.
- Saleem, M., Iqbal, J. and Shah, M.H., 2015.** Geochemical speciation, anthropogenic contamination, risk assessment and source identification of selected metals in freshwater sediments, A case study from Mangla Lake, Pakistan. *Environmental Nanotechnology, Monitoring and Management*, 4:27–36. DOI:10.1016/j.enmm.2015.02.002
- Sener, E., Sener, S. and Bulut, C., 2023.** Assessment of heavy metal pollution and quality in lake water and sediment by various index methods and GIS, a case study in Beysehir Lake, Turkey. *Marine Pollution Bulletin*, 192:115101. DOI:10.1016/j.marpolbul.2023.115101
- Shaddel, M., Mortazavi, S., Tayyibi, L. and Raheli Namin, B., 2018.** Monitoring of heavy metal pollution (lead, zinc, chromium and copper) in sediments of Balkhlo River, Ardabil with sediment pollution estimation indices. *Journal of Environmental Health Engineering*, 6(2):213-226. (In Persian)
- Shirnesan, G., Riyahi Bakhtiari, A., Seyfabadi, S.J. and Mortazavi, S., 2013.** Environmental geochemistry of Cu, Zn and Pb in sediment from Qeshm Island-Persian Gulf, Iran: A comparison between the northern and southern coast and ecological risk. *Geochemistry International*, 51:670-676. (In Persian)
- 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. DOI:10.1016/j.jhydrol.2005.01.021
- Soleimani Rad, A., Taheri zadeh, M., Safaei, M. and Amrollahi Boioki, N., 2022.** Study of the distribution of compounds, bioavailability and ecological risk assessment of heavy metals in coastal sediments of Qeshm Island (Hormozgan). *Journal of Aquatic Ecology*, 11(4):1-20. (In Persian)
- Sun, M., Wang, T., Xu, X., Zhang, L., Li, J. and Shi, Y., 2020.** Ecological risk assessment of soil cadmium in China's coastal economic development zone: A meta-analysis. *Journal of Ecosystem Health and*

- Sustainability*, 6(1):1–12.
DOI:10.1080/20964129.2020.1733921
- Sundaray, S.K., Nayak, B.B., Lin, 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 of Hazardous Materials*, 186(2–3):1837–1846.
DOI:10.1016/j.jhazmat.2010.12.081
- Surana, R.M.G. and Ekhalak, A., 2019.** Title of subordinate document. In: Assessment of heavy metal contamination in estuarine sediment, Gujarat, India. *International Journal of Research and Analytical Reviews*, Available DIALOG. 6(1):104-109
<https://ijrar.org/papers/IJRAR19J4366>.
- Tessier, A., Campbell, P.G.C. and Bisson, M., 1979.** Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analytical Chemistry*, 51(7):844–851.
DOI:10.1021/ac50043a017
- Tomlinson, D.L., Wilson, J.G., Harris, C.R. and Jeffrey, D.W., 1980.** Problems in the assessment of heavy-metal levels in estuaries and the formation of a pollution index. *Helgoländer Meeresuntersuchungen*, 33:566–575. DOI:10.1007/BF02414
- Vieira, L.V., Rainha, K.P., de Castro, E.V.R., Filgueiras, P.R., Carneiro, M.T.W. and Brandão, G.P., 2016.** Exploratory data analysis using API gravity and V and Ni contents to determine the origins of crude oil samples from petroleum fields in the Espírito Santo Basin (Brazil). *Microchemical Journal*, 124:26–30.
DOI:10.1016/j.microc.2015.07.011
- Wang, P., Yu, F., Lv, H., Wu, L. and Zhun, H., 2025.** Potential risk of heavy metals release in sediments and soils of the Yellow River Basin (Henan section): A perspective on bioavailability and bioaccessibility. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 291:117799.
DOI:10.1016/j.ecoenv.2025.117799
- Wang, Z., Wang, Y., Chen, L., Yan, C., Yan, Y. and Chi, Q., 2015.** Assessment of metal contamination in coastal sediments of the Maluan Bay (China) using geochemical indices and multivariate statistical approaches. *Marine Pollution Bulletin*, 99:43–53.
DOI:10.1016/j.marpolbul.2015.07.064
- Xiang, L., Yang, J., Wang, Y., Liu, Q. and Zhang, G., 2023.** Distribution, source, and contamination assessment of heavy metals in surface sediments of the Old Yellow River Estuary in China. *Marine Pollution Bulletin*, 194:115416.
DOI:10.1016/j.marpolbul.2023.1154
- Xue, S., Jiang, J., Xie, Y., Gao, W., Tan, X. and Zeng, J., 2023.** Groundwater heavy metal(loid)s risk prediction based on topsoil contamination and aquifer vulnerability at a zinc smelting site. *Environmental Pollution*, 326:122939.
DOI:10.1016/j.envpol.2023.122939
- Yazdanpanah, D., Safahieh, A.R., Salari Aliabadi, M.A. and Ghatanami, K., 2017.** Comparison of the concentration of some heavy metals in intertidal sediments of Kharak Island (Persian Gulf) in the two

seasons of summer and winter. *Journal of Oceanography*, 8(30):1-9. (In Persian)

- Zakir, H.M., Shikazono, N. and Otomo, K., 2008.** Geochemical distribution of trace metals and assessment of anthropogenic pollution in sediments of Old Nakagawa River, Tokyo, Japan. *American Journal of Environmental Sciences*, 4(6):654–665. DOI:10.3844/ajessp.2008.654.665
- Zarei, S., Karbassi, A., Sadrinasab, M. and Sarang, A., 2023.** Investigating heavy metal pollution in Anzali coastal wetland sediments: A statistical approach to source identification. *Marine Pollution Bulletin*, 194:115376. DOI:10.1016/j.marpolbul.2023.115376
- Zhang, G., Bai, J., Xiao, R., Zhao, Q., Jia, J., Cui, B. and Liu, X., 2017.** Heavy metal fractions and ecological risk assessment in sediments from urban, rural and reclamation-affected rivers of the Pearl River Estuary, China. *Chemosphere*, 187:278–288. DOI:10.1016/j.chemosphere.2017.05.155
- Zhang, Q. and Wang, C., 2020.** Natural and human factors affect the distribution of soil heavy metal pollution: a review. *Water, Air, and Soil Pollution*, 231:350–363. DOI:10.1007/s11270-020-04728-2
- Zhang, T., Wang, M., Bai, G., Liu, J., Li, P., Zhang, Y. and Xia, S., 2023.** Distribution characteristics, risk assessment, and source analysis of heavy metals in surface sediments and near-lakeshore soils of a plateau lake in China. *Gondwana Research*, 115:191–200. DOI:10.1016/j.gr.2022.10.005