

Feasibility of using the bivalve *Anodonta anatina* and sediment layers as biochronometers for retrospective assessment of environmental changes in Anzali Wetland

Pourang N.^{1*}

*n_pourang@yahoo.com

1-Iranian Fisheries Science Research Institute (IFSRI), Agricultural Research, Education and Extension Organization (AREEO), Tehran, Iran

Received: April 2026

Accepted: July 2026

Published: September 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

Wetlands are among the most sensitive ecosystems on Earth, increasingly threatened by anthropogenic activities and climate variability (Mitsch and Gosselink, 2015). Anzali International Wetland, a Ramsar Convention site in northern Iran connected to the Caspian Sea, faces escalating pressures from urbanization, agriculture, and industrial effluents (Jamshidi-Zanjani and Saeedi, 2013; Abbasi, 2019). Effective environmental monitoring requires reliable natural proxies capable of recording changes with adequate resolution (Schöne and Gillikin, 2013). Among these, bivalve shells and sediment cores have proven valuable for preserving elemental and isotopic signals (Poulain *et al.*, 2015; Schöne *et al.*, 2023). Bivalve shells grow incrementally, incorporating elements under both environmental and physiological controls, a process known as sclerochronology (Marali *et al.*, 2017; Fröhlich *et al.*, 2022). Sediment cores provide complementary long-term records of deposition reflecting pollution and diagenetic processes (Schneider *et al.*, 2021; Zhang *et al.*, 2023). Integrating both archives enhances understanding of source-to-sink dynamics and bioavailability, yet combined studies remain rare (Luoma and Rainbow, 2008). This study evaluates, for the first time, the combined use of *Anodonta anatina* shell growth layers and sediment cores as high-resolution biochronometers for reconstructing temporal variations of 14 elements (Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Li, Mg, Mn, Ni, Pb, Sr, Zn) in Anzali Wetland.

Methodology

Sampling was conducted in February 2025 at three sites based on *A. anatina* distribution. Five live bivalves were collected per site. Sediment cores were collected using PVC tubes (1 m length, 5 cm ID) and sectioned at 2 cm intervals. For one core per site, TOM, grain size (GS1>500, GS2 250–500, GS3 125–250, GS4 63–125, GS5<63 µm), pH, EC, and Eh were measured following MOOPAM (2010) and Nishimuta *et al.* (2021). The second core was digested using HNO₃ and H₂O₂ in high-pressure vessels and

analyzed for elements by ICP-MS (Agilent 7700x), with quality control using GBW07318 and SRM 2711 (Gao *et al.*, 2017; Armiento *et al.*, 2022). Recoveries were 86–104% and RSD <5.7%. For bivalve analysis, the oldest shell per site was selected. After soft tissue removal and cleaning, the left valve was embedded, sectioned along the maximum growth axis, ground, polished, and etched with 0.01 M HCl. Acetate peel replicas were examined under a digital microscope to count annual growth lines (Richardson, 2001; Ridgway *et al.*, 2011; Pourang *et al.*, 2014). Element: Ca ratios in prismatic and nacreous layers were measured by LA-ICP-MS (193 nm ArF excimer, 80 μ m beam, 2.5 J/cm², 6 Hz) coupled to an Agilent 7900 ICP-MS, with calibration using NIST SRM 612/614 and LD-5 calcite, and data processed with Iolite software (Schöne *et al.*, 2010; Vihtakari *et al.*, 2017). Statistical analyses included ANOVA followed by Duncan's test, Pearson correlation, HCA with average linkage and Euclidean distances (Sokal and Rohlf, 2012; Gelfand *et al.*, 2020), using SPSS 29 and Excel 2021, after log or square-root transformation when needed (Zar, 2010).

Results

Significant inter-site variability was observed in sediment element concentrations for most elements except Fe and Zn (ANOVA, $p \leq 0.0001$). Site 3 exhibited the highest Ba concentration (mean 1066.26 ppm), while Site 2 showed the highest Cd (1.16 ppm) and Pb (59.05 ppm). Grain size distribution differed significantly among sites: Site 3 was dominated by fine particles (GS5, mean 55.19%), Site 1 by coarser fractions (GS3, mean 47.45%), and Site 2 had intermediate characteristics. TOM was highest at Site 2 (mean 18.65%), and EC was also highest at Site 2 (mean 1812 μ S/cm), while Eh was lowest at Site 3 (mean 166 mV). HCA of sediment elements showed distinct clustering patterns: Fe consistently formed a separate cluster across all sites. At Site 1, four clusters were identified; at Site 2, four clusters including separation of K with Mn; and at Site 3, two major clusters (all elements except Fe in one group, and Fe alone). In bivalve shells, element: Ca ratios exhibited layer- and site-specific patterns (Tables 5, 6; Figure 7). The nacreous layer showed greater inter-site variability than the prismatic layer, particularly for Ba/Ca ($F = 25.185, p \leq 0.0001$), Sr/Ca ($F = 53.150, p \leq 0.0001$), and Cr/Ca ($F = 36.421, p \leq 0.0001$). Ba/Ca ratios in the nacreous layer were highest at Site 3 (4.23 mmol/mol), intermediate at Site 1 (2.49 mmol/mol), and lowest at Site 2 (1.69 mmol/mol). Sr/Ca ratios in the nacreous layer were highest at Site 2 (65.24 mmol/mol), followed by Site 3 (50.82 mmol/mol) and Site 1 (35.94 mmol/mol). Several elements (Cd, Fe, K, Mg, Mn, Zn) showed no significant inter-site differences in shell layers despite varying sediment concentrations, indicating strong physiological control. Mn/Ca ratios were consistently higher in the prismatic layer than in the nacreous layer across all sites (e.g., Site 1 prismatic mean 170.62 vs. nacreous 74.04 mmol/mol). Pearson correlation revealed significant relationships: at Site 2, Cd and Pb showed strong positive correlations with TOM ($r = 0.626$ and 0.822 , respectively, $p \leq 0.01$); at Site 1, Fe correlated strongly with fine particles (GS5: $r = 0.842, p \leq 0.01$); and Eh showed a negative correlation with Mn ($r = -0.589, p \leq 0.05$). HCA of shell element: Ca ratios (Figure 8) consistently separated Mn and Sr into distinct clusters across most site-layer combinations, while other elements (Cd, Pb, Co, Ni, Zn, Cr, Li, Cu, K, Ba, Mg, Fe) often grouped together.

Discussion and conclusion

The integrated analysis reveals complex controls on element distribution, including spatial heterogeneity, biological regulation, and temporal synchrony (Dick *et al.*, 2007; Lazareth *et al.*, 2013). High Ba at Site 3 may indicate terrestrial runoff or phytoplankton-driven inputs (Schneider *et al.*, 2021; Fröhlich *et al.*, 2022), while elevated Cd and Pb at Site 2 suggest agricultural/urban pollution (Zare Khosheghbal *et al.*, 2013). The higher TOM and coarser sediments at Site 1 enhance metal sorption through organic complexation, whereas the reducing conditions at Site 2 likely promote dissolution of Fe/Mn oxides and associated trace metal mobility (Luoma and Rainbow, 2008; Mehdizadeh *et al.*, 2023). The greater inter-site variability in the nacreous layer compared to the prismatic layer supports the hypothesis that the nacreous layer, due to its faster growth rate and different microstructure, is more sensitive to environmental fluctuations (Pourang *et al.*, 2014). Ba/Ca ratios in shells, particularly in the prismatic layer, serve as a reliable proxy for phytoplankton bloom dynamics, with the highest values at Site 3 consistent with known patterns of algal biomass distribution and bloom cycles in Anzali Wetland (Fallahi *et al.*, 2016; Bagheri *et al.*, 2025). Higher Sr/Ca at Site 2 may reflect unique hydrological conditions or physiological vital effects. The lack of correlation between environmental availability and shell composition for elements such as Cd, Fe, K, Mg, Mn, and Zn highlights the importance of biological regulation in element incorporation. The constant Mg/Ca ratios across sites support this interpretation, as Mg is known to be strongly physiologically controlled in freshwater bivalves (Lazareth *et al.*, 2013). The consistent enrichment of Mn in the prismatic layer across all sites aligns with previous findings and may result from its association with organic-rich growth bands formed during periods of reduced shell growth (Siegele *et al.*, 2001; Shirai *et al.*, 2014). The strong positive correlation of Cd and Pb with TOM at Site 2 indicates that organic matter plays a significant role in accumulating these metals, likely reflecting historical anthropogenic inputs (Schneider *et al.*, 2021). The negative correlation between Eh and Mn confirms the redox-sensitive behavior of manganese (Poulain *et al.*, 2015). HCA results further support these interpretations: the consistent separation of Fe in sediments reflects its dominance as a lithogenic element and its association with organic matter and redox-sensitive processes (Luoma and Rainbow, 2008); the separation of Mn and Sr in shells highlights their strong environmental and physiological controls (Schöne *et al.*, 2023); and the grouping of Ba with other trace metals at Site 3 suggests common terrestrial or phytoplankton-driven inputs. The prismatic layer generally records environmental signals (*e.g.*, Ba and Cu) more reliably than the nacreous layer due to its higher organic matter content (Becker *et al.*, 2005). Conversely, Pb, Zn, and Mn are strongly regulated by physiological processes (vital effects), limiting their direct use as environmental proxies (Schöne *et al.*, 2011). The observed mismatches between sediment and shell signals for certain elements underscore the necessity of multi-proxy approaches that combine complementary archives. The findings emphasize that while Ba and Cu in the prismatic layer are promising proxies for primary productivity and contamination, respectively, elements like Pb, Zn, and Mn require cautious interpretation due to biological modulation. This study demonstrates that *A. anatina* and sediment cores provide complementary, high-resolution archives for environmental reconstruction in

Anzali Wetland. The integrated approach allows distinguishing geogenic from anthropogenic inputs and provides a robust framework for assessing source-to-sink dynamics, bioavailability, and ecological responses. Future research should incorporate isotopic dating methods (^{210}Pb and ^{137}Cs) for sediment cores to establish accurate age-depth models and improve temporal correlations between shell growth increments and sedimentary events (Abbasi, 2019; Coral-Carrillo *et al.*, 2023). Additionally, stable isotope analyses ($\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$, and metal isotopes) in both bivalve and sediment samples would help distinguish anthropogenic inputs from natural backgrounds and elucidate biogeochemical cycling under varying redox conditions. The use of longer-lived bivalve species could further extend chronological records and improve temporal resolution.

Conflict of interest

The author declares that they have no conflict of interest.

Acknowledgment

I would like to express my gratitude and appreciation to all esteemed colleagues at the Inland Waters Aquaculture Research Center who participated and collaborated in various stages of this research, especially Alireza Mirzajani, Ali Abedini, Mohammad Sayad Bourani, Siamak Bagheri Jounaghani, and Reza Mohammidoost Noveiri.

Keywords

Growth layers, Sediment layers, Major and trace elements, Environmental conditions, Anzali Wetland, *Anodonta anatina*

مقاله علمی - پژوهشی:

بررسی قابلیت استفاده از صدف نرم تن دو کفه‌ای *Anodonta anatina* و لایه‌های رسوبی به عنوان زیست‌زمان‌سنج‌های تغییرات گذشته‌نگر شرایط محیطی در تالاب انزلی

نیما پورنگ^{۱*}

*n_pourang@yahoo.com

۱-موسسه تحقیقات علوم شیلاتی کشور، سازمان تحقیقات، آموزش و ترویج کشاورزی، تهران، ایران

تاریخ چاپ: شهریور ۱۴۰۵

تاریخ پذیرش: تیر ۱۴۰۵

تاریخ دریافت: فروردین ۱۴۰۵

چکیده

تالاب‌ها در زمره حساس‌ترین زیست‌بوم‌های کره زمین هستند که به‌شدت از فعالیت‌های انسانی و دگرگونی‌های اقلیمی آسیب دیده‌اند. پایش تغییرات محیطی در این زیست‌بوم‌ها نیازمند نمایه‌های طبیعی با وضوح زمانی مناسب است. پژوهش حاضر با هدف ارزیابی قابلیت استفاده همزمان از دو بایگانی طبیعی ارزشمند (لایه‌های رشد پوسته نرم تن دو کفه‌ای *Anodonta anatina* و لایه‌های رسوبات مغزه‌ای)، به عنوان زیست‌زمان‌سنج‌هایی برای بازسازی تغییرات زمانی عناصر اصلی و کمیاب در تالاب بین‌المللی انزلی انجام شد. این مطالعه حداقل از دو دیدگاه نوآورانه است: نخستین کاربرد رویکرد تلفیقی با وضوح بالا در این تالاب و نخستین بررسی پتانسیل لایه‌های رشد گونه *A. anatina* به عنوان آرشیو محیطی در منطقه مطالعاتی. نمونه‌های پوسته و مغزه‌های رسوبی از سه ایستگاه در تالاب انزلی برداشت شد. در نمونه‌های رسوب، فراسنجه‌های فیزیکی و شیمیایی شامل ماده آلی کل، دانه‌بندی، پتانسیل احیا-اکسیداسیون (ORP)، هدایت الکتریکی (EC) و pH اندازه‌گیری گردید. غلظت ۱۴ عنصر اصلی و کمیاب در رسوبات با استفاده از ICP-MS^۱ و در لایه‌های پریزوماتیک و نکرئوس پوسته با استفاده از LA-ICP-MS^۲ تعیین شد. نتایج نشان‌دهنده تغییرپذیری مکانی و زمانی معنی‌دار در غلظت عناصر در هر دو بایگانی بود. لایه پریزوماتیک پوسته به‌ویژه برای عناصر باریم و مس، سیگنال محیطی قوی‌تری ثبت کرد و می‌تواند به‌ترتیب به عنوان نمایه‌ای برای تولیدات اولیه فیتوپلانکتونی و آلودگی مورد استفاده قرار گیرد. در مقابل، عناصری مانند سرب، روی و منگنز به‌شدت تحت کنترل‌های اثرات حیاتی بودند که کاربرد آنها را به عنوان نمایه‌های مستقیم محیطی با محدودیت مواجه می‌سازد. تجزیه و تحلیل‌های خوشه‌ای و همبستگی، رفتار زمین‌شیمیایی متمایز عناصر و کنش متقابل پیچیده بین فراهمی محیطی و تنظیم زیستی را آشکار ساخت. یافته‌های تحقیق حاضر بر ضرورت به کارگیری رویکردهای چندنمایه‌ای^۳ و توجه به اثرات زیست‌شناختی در بازسازی شرایط محیطی گذشته تأکید می‌کند.

لغات کلیدی: لایه‌های رشد، لایه‌های رسوبی، عناصر اصلی و کمیاب، شرایط محیطی، تالاب انزلی، *Anodonta anatina*

*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/>).

^۱ Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry

^۲ Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry

^۳ Multi-proxy approaches

مقدمه

اکوسیستم‌های آبی به طور فزاینده‌ای تحت تأثیر آلودگی‌های ناشی از فعالیت‌های انسان‌زاد¹ و تغییرات ناشی از تغییر اقلیم قرار دارند که در این میان، تالاب‌ها به دلیل نقش آنها به عنوان مخزن آلاینده‌ها و رسوبات، به طور ویژه‌ای آسیب‌پذیر هستند (Mitsch and Gosselink, 2015). پایش تغییرات تاریخی و اخیر در این اکوسیستم‌ها مستلزم استفاده از شاخص‌های واسط (نمایه‌ها)² قابل اعتمادی است که بتوانند تغییرات محیطی را با وضوح زمانی و مکانی ثبت کنند. در میان این بایگانی‌های طبیعی، پوسته‌های نرم‌تنان و مغزه‌های رسوبی³ به عنوان ثبت‌کننده‌های طبیعی ارزشمندی از سیگنال‌های عنصری و ایزوتوپی شناخته شده‌اند (Schöne and Gillikin, 2013).

پوسته دوکفه‌ای‌ها به صورت افزایشی رشد می‌کند و در حین رشد، عناصر کمیاب و اصلی را تحت تأثیر شرایط محیطی و فیزیولوژیک، در ساختارهای کربنات کلسیم خود جای می‌دهد⁴. این فرایند بازسازی شرایط محیطی گذشته (دما، شوری) و در دسترس بودن مواد مغذی را امکان‌پذیر می‌سازد (Poulain et al., 2015; Marali et al., 2017; Fröhlich et al., 2022). نسبت‌های عناصر کمیاب (Ba/Ca, Sr/Ca, Mg/Ca) در پوسته‌ها با موفقیت برای ردیابی شکوفایی فیتوپلانکتون‌ها، نوسانات شوری و تاریخچه آلودگی در اکوسیستم‌های دریایی و آب شیرین استفاده شده‌اند (Schleinkofer et al., 2021; Fröhlich et al., 2022). با این حال، جذب این عناصر تحت تأثیر هر دو عامل در دسترس بودن محیطی و تنظیم زیستی قرار دارد که مستلزم تفسیر دقیق است (Dick et al., 2007; Lazareth et al., 2013).

به عنوان مکمل بایگانی‌های پوسته، مغزه‌های رسوبی، ثبت‌های بلندمدتی از نهشت⁵ عناصر ارائه می‌دهند که در آن، نیمرخ‌های عمودی، تغییرات تاریخی در بار آلودگی،

فرسایش و فرایندهای دیاژنزی⁶ را منعکس می‌کنند. تجزیه و تحلیل‌های زمین‌شیمیایی رسوبات، بازسازی ورودی‌های بلندمدت فلزات و سایر آلاینده‌ها را امکان‌پذیر ساخته و منابع طبیعی و انسان‌زاد را متمایز می‌سازند (Schneider et al., 2021; Zhang et al., 2023). تالاب‌ها، رسوبات به عنوان مخزن و یک منبع ثانویه بالقوه برای آلاینده‌ها عمل می‌کنند (به‌ویژه تحت شرایط نوسانی پتانسیل اکسایش-کاهش) (Mehdizadeh et al., 2023). مغزه‌های رسوبی، هنگامی که با روش‌های تاریخ‌گذاری ایزوتوپی⁷ همراه شوند، یک گاه‌شناسی⁸ قابل اعتماد برای ارزیابی تغییرات در بار آلودگی و سلامت اکوسیستم ارائه می‌دهند (Coral-Carrillo et al., 2023). اگرچه هر دو بایگانی قدرتمند هستند، اما وجوه مختلفی از اکوسیستم را ثبت می‌کنند: رسوبات، بار کل نهشته‌شده را منعکس می‌کنند درحالی‌که پوسته‌ها، بخش زیست‌فراهم⁹ را ثبت می‌کنند. بنابراین، تلفیق داده‌های زمین‌شیمیایی رسوبات و پوسته می‌تواند به طور قابل توجهی درک ما از پویایی‌های منبع تا مخزن¹⁰ و زیست‌دسترس بودن عناصر در اکوسیستم‌های آبی را افزایش دهد (Luoma and Rainbow, 2008). با این حال، این قبیل مطالعات تلفیقی همچنان نادر هستند.

تالاب انزلی، یک سایت ثبت‌شده در کنوانسیون رامسر در شمال ایران و یک اکوسیستم حیاتی است که به دریای خزر متصل است. این تالاب با فشارهای فزاینده انسانی از فعالیت‌های شهری، کشاورزی و صنعتی روبروست (Jamshidi-Zanjani and Saeedi, 2013; Abbasi, 2019). با وجود وضعیت حفاظتی و نقش حیاتی این تالاب به عنوان زیستگاه گونه‌های متنوع گیاهی و جانوری و اهمیت اقتصادی-اجتماعی آن، طی دهه‌های اخیر با فشارهای فزاینده‌ای ناشی از شهرنشینی سریع، کشاورزی، پساب‌های صنعتی و افزایش جمعیت در حوزه آبریز خود مواجه بوده است به‌ویژه روان‌آبهای کشاورزی که آلوده به

⁶ Diagenetic processes⁷ Isotopic dating⁸ Chronology⁹ Bioavailable¹⁰ Source-to-sink dynamics¹ Anthropogenic² Proxies³ Sediment cores⁴ Sclerochronology⁵ Deposition

متناظر را برای ردیابی آلاینده‌ها و بازسازی فراسنجه‌های محیطی گذشته در یک چارچوب واحد مقایسه می‌کند.

مواد و روش کار

تعیین ایستگاه‌های نمونه‌برداری

با توجه به اهداف پیش‌بینی شده در تحقیق حاضر، ایستگاه‌های نمونه‌برداری در مناطقی از تالاب انزلی تعیین شد که تقریباً به طور هم‌زمان نمونه‌برداری از نمونه‌های دوکفه‌ای مورد نظر و رسوبات عمقی امکان‌پذیر باشد. نظر به تغییرات قابل توجه شرایط محیطی تالاب انزلی طی سال‌های اخیر (ناشی از سرعت رسوب گذاری بالا و کاهش میزان دبی رودخانه های ورودی)، در زمینه تعیین ایستگاه‌های نمونه‌برداری، استناد به نتایج تحقیقات قبلی به منظور تعیین مناطق پراکنش نمونه‌های دوکفه‌ای آنودونت، چندان ثمربخش نیست. از این‌رو، طی نیمه دوم بهمن ماه سال ۱۴۰۳، از مناطق مختلف تالاب انزلی بازدید میدانی به‌عمل آمد و پراکنش نمونه‌های مورد نظر و امکان نمونه‌برداری از آنها بررسی شده و متعاقباً سه ایستگاه نمونه‌برداری انتخاب گردید (شکل ۱).

نمونه‌برداری دوکفه‌ای

جمع آوری نمونه‌های دوکفه‌ای مورد نظر طی بهمن ماه سال ۱۴۰۳ از سه ایستگاه تعیین شده انجام شد. از هر ایستگاه ۵ نمونه زنده گردآوری شد و پس از قرار دادن در جعبه یخ، به آزمایشگاه منتقل شدند.

نمونه‌برداری رسوبات مغزه‌ای

به منظور نمونه‌برداری از رسوبات عمقی، از لوله‌های PVC به طول یک متر و قطر داخلی ۵ سانتی‌متر استفاده گردید. در هر ایستگاه دو نمونه با حداقل به‌هم‌خوردگی سطح رسوب گردآوری شد. یکی از نمونه‌های رسوب عمقی برای انجام آزمون‌های آزمایشگاهی (کل مواد آلی^۵ (TOM^۵)، دانه‌بندی^۶، pH، EC^۷ و Eh^۸)، برداشت شده و دیگری برای آزمایش‌های

انواع سموم و کودهای شیمیایی هستند، همراه با فاضلاب‌های شهری تصفیه‌نشده و پساب برخی صنایع مانند نساجی و فرآوری مواد غذایی، از عوامل اصلی ورود عناصر کمیاب به تالاب محسوب می‌شوند (Pourang et al., 2010; Esmaeilzadeh et al., 2016; Asadi et al., 2025). آگاهی از وضعیت تغییرپذیری زمانی و مکانی عناصر کمیاب و اصلی در چنین اکوسیستم‌هایی برای بازسازی تغییرات محیطی و ارزیابی تأثیرات آلودگی ضروری است. با این حال، یک رویکرد با وضوح بالا و چندبایگانی^۱ که به طور مستقیم تاریخچه رسوبی را با جذب زیستی مرتبط کند، در این اکوسیستم تهدید شده به کار گرفته نشده است.

در میان سه گونه دوکفه‌ای موجود در تالاب انزلی (A. *Dreissena* و *Corbicula fluminalis*، *anatina* Pourang, 1996; Rahnama et al., 2010)، گونه *A. anatina* که یک صافی‌خوار^۲ است، با توجه به اندازه بزرگتر و طول عمر بیشتر (که با اهداف پژوهش حاضر همخوانی دارد)، برای تحقیق حاضر، انتخاب شد (Kádár et al., 2002). شایان ذکر است که تا قبل از انجام این تحقیق، پتانسیل لایه‌های رشد این گونه به عنوان یک زیست‌زمان‌سنج با وضوح بالا برای ردیابی آلودگی در این منطقه کاملاً ناشناخته باقی مانده بود.

هدف اصلی پژوهش حاضر، ارزیابی قابلیت لایه‌های رشد پوسته دوکفه‌ای *A. anatina* و لایه‌های رسوبی در استفاده به عنوان نمایه برای تغییرات زمانی در عناصر اصلی و کمیاب در منطقه مورد مطالعه است. پژوهش حاضر، با بررسی روابط بین عنصری و مقایسه سیگنال‌های پوسته و رسوب، در پی ارائه بینشی در مورد منابع آلودگی، فرایندهای بوم‌شناختی و کارایی بایگانی‌های زیستی و رسوبی برای پایش محیطی است. همچنین اولین استفاده تلفیقی از زمین‌شیمی زمانی^۳ دوکفه‌ای‌ها و چینه‌شناسی رسوبی^۴ را در تالاب انزلی ارائه می‌دهد و اولین مطالعه‌ای است که به طور هم‌زمان پتانسیل لایه‌های رشد پوسته صدف دوکفه‌ای و لایه‌های رسوبی

^۵ Total Organic Matter

^۶ Grain size

^۷ Electrical Conductivity

^۸ Oxidation-reduction potential (Redox potential)

^۱ A high-resolution, multi-archive approach

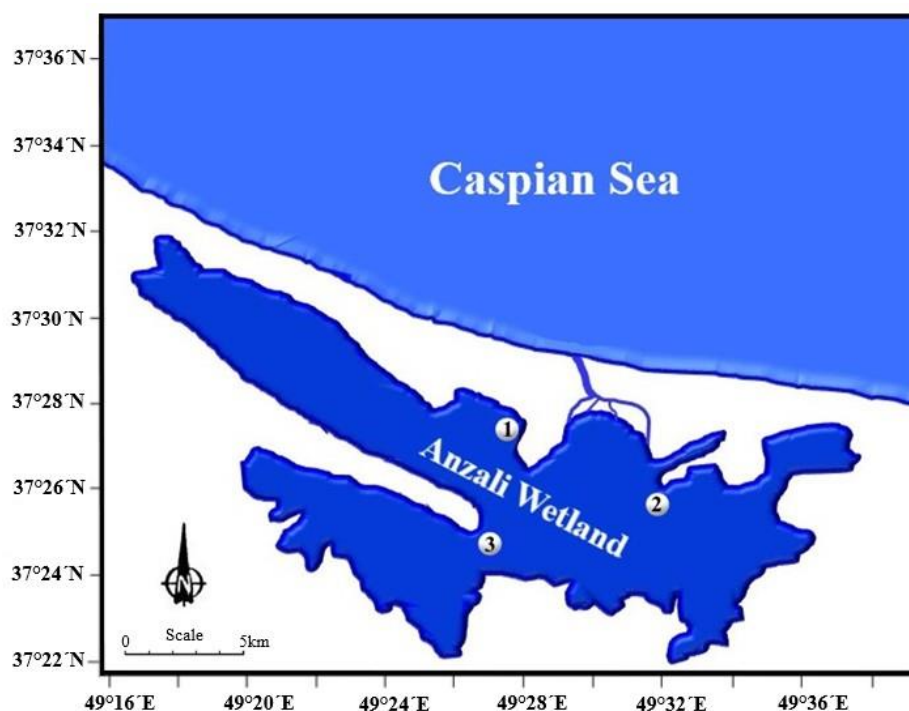
^۲ Filter feeder

^۳ Chrono-geochemistry

^۴ Sediment stratigraphy

جعبه‌های یخ به آزمایشگاه منتقل شده و تا قبل از برش، در دمای -20°C درجه سانتی‌گراد به صورت منجمد نگهداری شدند (Sharmad *et al.*, 2012; Nishimuta *et al.*, 2021; Filippi *et al.*, 2023).

مربوط به اندازه‌گیری عناصر در لایه‌های مختلف استفاده شد. نمونه‌های رسوب در طول نمونه‌برداری به صورت عمودی نگهداری شدند تا از اختلاط رسوبات در لوله مغزه گیری جلوگیری شود. مغزه‌های رسوب بسته‌بندی شده و در



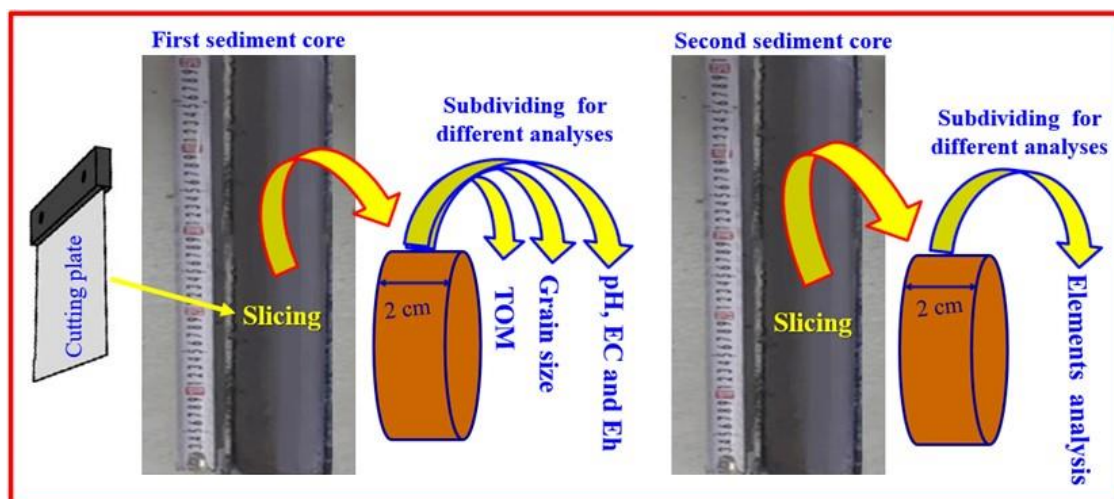
شکل ۱: موقعیت سه ایستگاه نمونه‌برداری انتخاب شده در تالاب انزلی

Figure 1: Location of the three selected sampling sites in Anzali Wetland

فراسنجه‌های مذکور بر اساس دستورالعمل‌های استاندارد MOOPAM, 2010; Nishimuta *et al.*, 2021;) انجام شد. (Filippi *et al.*, 2023) نمونه‌های مغزه‌های رسوبی دوم گردآوری شده از هر یک از ایستگاه‌های نمونه‌برداری، به دانشگاه Xiamen (کشور چین)، منتقل شد. به منظور آماده‌سازی نمونه‌های رسوب برای اندازه‌گیری عناصر مورد نظر، از دستورالعمل استاندارد (University of Wisconsin-Madison, 2005)، استفاده گردید.

آماده‌سازی نمونه‌های رسوب

پس از انتقال مغزه‌های رسوبی گردآوری شده از ایستگاه‌های نمونه‌برداری، هر یک از آنها با استفاده از کاردک‌های پلاستیکی عاری از آلودگی در فواصل ۲ سانتی‌متری تفکیک شده و در کیسه‌های پلاستیکی مجزا، حاوی برچسب مشخصات (مشخص‌کننده ایستگاه نمونه‌برداری و عمق لایه رسوبی مربوطه)، قرار داده شده و تا زمان تجزیه و تحلیل‌های مورد نظر داخل فریزر دارای دمای -20°C درجه سانتی‌گراد قرار داده شدند (شکل ۲). طبق برنامه‌ریزی انجام‌شده، محتویات یکی از مغزه‌های رسوبی گردآوری شده از هر ایستگاه نمونه‌برداری (پس از تفکیک در فواصل دو سانتی‌متری) برای اندازه‌گیری فراسنجه‌های TOM، دانه‌بندی، pH، Eh و EC استفاده گردید. اندازه‌گیری



شکل ۲: تفکیک دو مغزه رسوبی گردآوری شده از هر ایستگاه نمونه برداری به برش هایی با فواصل دو سانتی متری و متعاقباً تفکیک هر یک از برش های مزبور به منظور اندازه گیری های مختلف

Figure 2: Slicing of two sediment cores collected from each sampling site into 2-cm intervals, followed by subsampling of each interval for different measurements

در فرایند آماده سازی نمونه ها پس از توزین مقادیر مشخصی از رسوبات و همگن سازی آنها، به منظور هضم نمونه ها از HNO_3 و H_2O_2 استفاده گردید و نمونه ها به منظور هضم شیمیایی، درون ظروف تفلونی مخصوص قرار داده شده و متعاقباً ظروف تفلونی نیز داخل محفظه های مخصوص هضم اسیدی با فشار بالا^۱ قرار داده شده و سپس طبق دستورالعمل مربوطه، در چند مرحله به آون دارای دمای ۱۲۰ درجه سانتی گراد منتقل شدند.

تجزیه و تحلیل نمونه های رسوب

غلظت عناصر مورد نظر (K, Fe, Cu, Cr, Co, Cd, Ba, Zn, Sr, Pb, Ni, Mn, Mg, Li) با استفاده از دستگاه طیف سنج جرمی پلاسمای جفت شده القایی (ICP-MS) مدل Agilent 7700x اندازه گیری شد. به منظور پردازش داده ها از نرم افزار Agilent MassHunter Workstation (نسخه B.01.01) استفاده شد. رودیوم به عنوان استاندارد داخلی استفاده شد. یک نمونه بلانک همراه هر گروه از نمونه ها تجزیه و تحلیل شد. کنترل کیفیت با استفاده از مواد مرجع^۲ معتبر (GBW07318 stream sediments and SRM)

آماده سازی نمونه های دوکفه ای

پس از انتقال نمونه ها به آزمایشگاه، یک نمونه از هر ایستگاه که مسن تر به نظر می رسید (با توجه به لایه های رشد روی پوسته)، برای مراحل بعدی انتخاب شد. بافت های نرم با استفاده از اسکالپل جدا شد و سطوح پوسته صاف ها به طور کامل از ذرات شن و ماسه، بافت های نرم و هر گونه آلودگی زدوده شد و با آب عاری از آلودگی و سپس با آب مقطر

³ Percentage recovery

⁴ Relative Standard Deviation

¹ High pressure acid digestion vessels

² Standard Reference Material (SRM)

شسته شد. پوسته سمت چپ هر نمونه انتخاب شد. پوسته های عاری از بافت های نرم به مدت ۴۸ ساعت در دمای عادی اطاق قرار داده شدند تا خشک شوند. سایر مراحل آماده سازی نمونه های صدف در آزمایشگاه علوم و مهندسی دریایی جنوبی Guangdong^۱ (Zhuhai، چین) انجام شد. پوسته صدف ها با استفاده از دو نوع دستگاه برش دقیق در امتداد محور رشد حداکثر^۲ با دقت برش داده شدند تا قطعه ای به عرض تقریبی دو میلی متر حاصل گردد (Richardson *et al.*, 2001; Schleinkofer *et al.*, 2021).

تجزیه و تحلیل نمونه های دو کفه ای

مقادیر عناصر اصلی و کمیاب (Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Li, Mg, Mn, Ni, Pb, Sr, Zn) در نقاط از پیش تعیین شده واقع بین خطوط رشد زمستانی، در هر دو لایه پریزما تیک^{۱۰} و نکرئوس^{۱۱} (شکل ۳)، با استفاده از LA-ICP-MS اندازه گیری شد. تجزیه و تحلیل ها با استفاده از دستگاه ICP-MS مدل 7900 (Agilent Technologies, USA) جفت شده با به کارگیری سیستم لیزر 193 nm ArF excimer (RESOLUTION SE-S155, Applied Spectra Instrument, USA) و با استفاده از پرتو لیزر با قطر ۸۰ میکرومتر که روی نرخ گاز ۲/۵ J/cm² و فرکانس ۶ هرتز تنظیم شده بود، انجام شد. کالیبراسیون تجزیه و تحلیلی از طریق استاندارد سازی خارجی و با استفاده از مواد مرجع استاندارد^{۱۲} NIST 612 و NIST SRM 614 (National Institute of Standards and Technology, USA) به همراه استاندارد داخلی کلسیت LD-5 به عنوان استانداردهای کنترل کیفیت (در فواصل ۵ نمونه در طول تمام مراحل تجزیه و تحلیل مورد استفاده قرار گرفتند)، انجام شد. پس از جمع آوری داده ها، پردازش آفلاین با استفاده از نرم افزار Iolite با استفاده از NIST 612 به عنوان استاندارد کالیبراسیون خارجی و کلسیت همسان با ماتریس LD-5 برای تصحیح ماتریس انجام شد (Marali *et al.*, 2017; Vihtakari *et al.*, 2017; Schöne *et al.*, 2023). کلیه مراحل تجزیه و تحلیل نمونه های صدف در آزمایشگاه جنوبی علوم و مهندسی دریایی Guangdong (Zhuhai، چین) انجام شد.

پوسته مزبور در ظروف ویژه حاوی رزین قرار داده شد^۳ و سپس ظروف حاوی رزین به منظور خشک شدن درون آون تنظیم شده در دمای محیط (حدود ۲۵ درجه سانتی گراد) و دارای قابلیت تهویه قرار داده شد. در مرحله بعد نمونه های صدف درون رزین، مکرراً با کاغذهای سمباده ویژه نصب شده روی صفحات دوار دستگاه سمباده مرطوب (AutoMet 250-Buehler) ساییده شدند^۴. سپس به منظور در اختیار داشتن سطوح صیقلی تر، از دستگاه پولیش دوار واجد صفحات پارچه ای استفاده گردید^۵. به منظور در اختیار داشتن سطوح کاملاً صیقلی در برش های صدف درون رزین، آنها به مدت پنج دقیقه در داخل ظرف حاوی اسید کلریدریک رقیق (۰/۱ M) قرار داده شدند^۶. در ادامه برای امکان پذیر شدن کپی برداری از سطح مقطع صدف ها (به منظور بررسی خطوط رشد)، از روش کپی کردن با پوسته استات^۷ (Agar Scientific Ltd.) استفاده گردید. در مرحله بعد به منظور بررسی لایه ها و خطوط رشد موجود روی پوسته استات، از یک میکروسکوپ دیجیتال ویژه (Leica-DVM6 Digital Microscope-PlanAPO FOV 12.55) استفاده شد تا بتوان علاوه بر تعیین سن صدف ها، مکان های مورد نظر برای سایش لیزر با دستگاه LA-ICP-MS را انتخاب نمود (Richardson *et al.*, 2001;).

¹ Southern Marine Science and Engineering Guangdong Laboratory, Zhuhai, China

² Axis of maximal growth / umbo-rim axis

³ Embedding stage

⁴ Wet grinding stage

⁵ Polishing stage

⁶ Etching stage

⁷ Acetate peel replicas

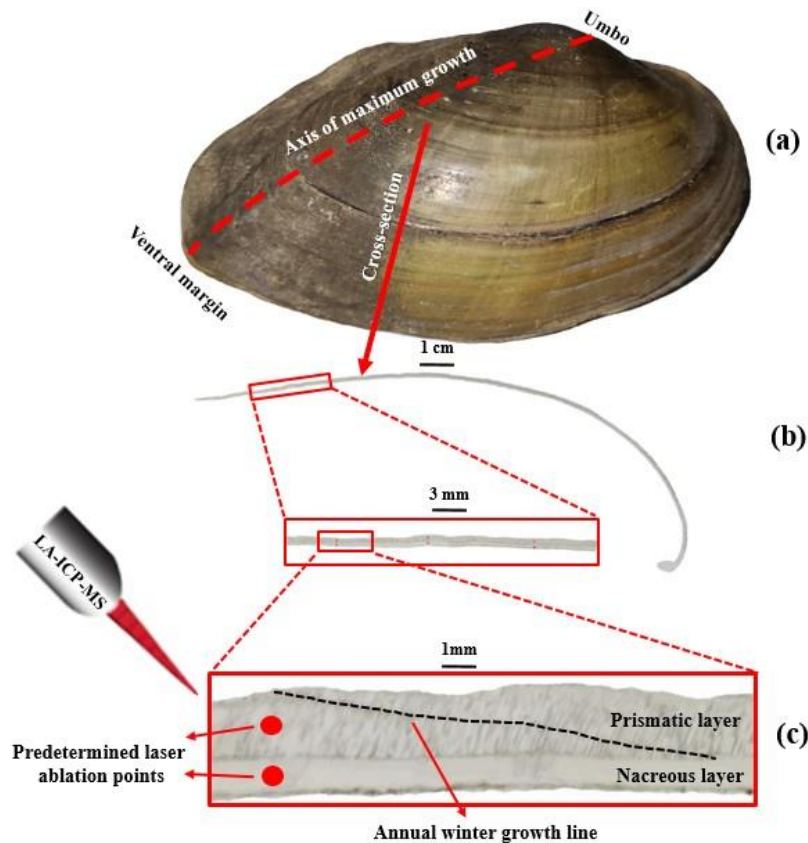
⁸ Hinge

⁹ Margin

¹⁰ Prismatic

¹¹ Nacreous

¹² Standard Reference Materials (SRMs)



شکل ۳: الگوهای رشد و لایه‌های صدف *Anodonta anatina*. (a) محور رشد حداکثر (خط چین قرمز). (b) تصویر پوسته استات برش عرضی صدف (در امتداد محور رشد حداکثر). (c) تصویر پوسته استات بخشی از برش عرضی صدف که لایه‌های پریزما تیک و نکرئوس را نشان می‌دهد. یک خط رشد زمستانی (خط چین سیاه) و نقاط منتخب (قرمز) برای تجزیه و تحلیل با لیزر نیز مشخص شده است.

Figure 3: *Anodonta anatina* shell growth patterns and layers. (a) Shell valve with the maximum growth axis (red dashed line). (b) Acetate peel replica of a dorsoventral cross-section along the maximum growth axis. (c) Cross-sectioned shell slab showing distinct layers, a winter-growth line (black dashed line), and selected points (red) for laser ablation analysis.

یک طرفه (ANOVA) برای بررسی تفاوت‌های معنی‌دار در غلظت عناصر در بین ایستگاه‌های نمونه‌برداری در رسوبات مغزه‌ای و لایه‌های پوسته صدف استفاده شد. در مواردی که اختلاف معنی‌داری مشاهده گردید، از آزمون^۳ Duncan برای مقایسه گروه‌های مختلف استفاده شد (Warton, 2022). ضریب همبستگی^۴ Pearson به دو منظور مورد استفاده قرار گرفت: الف) ارزیابی روابط متقابل بین غلظت عناصر و خواص فیزیوشیمیایی (TOM، دانه‌بندی، pH، EC و Eh) و ب) بررسی روابط بین نسبت عناصر به کلسیم در پوسته‌ها (برای

روش تجزیه و تحلیل آماری داده‌ها

پردازش اولیه داده‌ها و محاسبه آمار توصیفی (میانگین، انحراف معیار، کمینه و بیشینه) با استفاده از نرم‌افزار مایکروسافت اکسل ۲۰۲۱ انجام شد. نرمال بودن داده‌ها و همگنی واریانس‌ها^۱ به ترتیب با استفاده از آزمون‌های Shapiro-Wilk و Levene ارزیابی شدند. متغیرهایی که توزیع نرمال نداشتند، قبل از تحلیل پارامتری، تحت تبدیل^۲ لگاریتمی (Ln) یا جذر قرار گرفتند (Zar, 2010; Henderson and Southwood, 2016). از آزمون واریانس

³ Duncan's new multiple range test

⁴ Pearson's correlation coefficient

¹ variance homogeneity

² Data transformation

ایستگاه‌ها نشان داده شده است. در شکل ۶، توزیع عمقی فراسنجه‌های فیزیکی و شیمیایی مورد بررسی در این تحقیق در مغزه‌های رسوبی گردآوری شده از سه ایستگاه نمونه‌برداری نشان داده شده است.

تغییرات بین ایستگاهی تجمع عناصر و فراسنجه‌ها

مغزه های رسوبی، تفاوت‌های بارزی در غلظت عناصر و ویژگی‌های فیزیکوشیمیایی بین سه ایستگاه نمونه‌برداری نشان دادند (جدول ۱؛ شکل‌های ۵ و ۶ گزارش اصلی). نتایج تجزیه و تحلیل واریانس‌های یک‌طرفه (ANOVA) (جدول ۲) حاکی از تغییرات بین‌ایستگاهی معنادار برای اکثر عناصر، به جز آهن (Fe) و روی (Zn) بود. ایستگاه ۳ دارای بالاترین غلظت باریم (Ba) (میانگین: ۱۰۶۶/۲۶ ppm) بود و پس از آن به ترتیب ایستگاه ۱ (۵۳۴/۹۳ ppm) و ایستگاه ۲ (۲ ppm) قرار داشتند. در مقابل، ایستگاه ۲ بالاترین غلظت‌های کادمیم (Cd) (۱/۱۶ ppm) و سرب (Pb) (۵۹/۰۵ ppm) را نشان داد. توزیع دانه‌بندی نیز به طور معناداری بین ایستگاه‌ها متفاوت بود (جدول ۲؛ شکل ۶). ایستگاه ۲ دارای بالاترین نسبت ذرات ریز (کمتر از ۶۳ میکرومتر، میانگین ۲۷/۷۰ درصد) بود در حالی که ایستگاه ۱ عمدتاً با بخش درشت‌دانه‌تر (۱۲۵-۲۵۰ میکرومتر، میانگین ۴۷/۴۵ درصد) غالب بود (جدول ۱). هدایت الکتریکی (EC) در ایستگاه ۲ در بالاترین حد بود (میانگین: ۱۸۱۲ میکروزیمنس بر سانتی‌متر)، در حالی که کمترین مقادیر پتانسیل احیاء (Eh) در ایستگاه ۳ ثبت شد (۱۶۶ میلی‌ولت). توزیع عمقی TOM، pH، Eh، EC و دانه‌بندی (GS1-GS5)، محیط‌های رسوبی خاص را هر ایستگاه آشکار کرد (شکل ۶).

روند تجمع عناصر در هر ایستگاه

در جدول ۳، نتایج سه تجزیه و تحلیل واریانس یک‌طرفه و متعاقباً آزمون‌های دانکن که تفاوت را در غلظت عناصر در نمونه‌های مغزه گردآوری شده از هر یک از ایستگاه‌های نمونه‌برداری بررسی می‌کنند، ارائه شده است. با توجه به نتایج ارائه شده در جدول ۳، می‌توان تفاوت‌های کاملاً معنی‌داری ($p \leq 0.001$) را بین غلظت عناصر، در هر سه ایستگاه نمونه‌برداری مشاهده نمود.

هر یک از دو لایه به طور جداگانه (Sokal and Rohlf, 2012)، مقایسه روندهای عنصری در افزایش رشد پوسته و لایه‌های رسوب مربوطه با استفاده از تحلیل تابع همبستگی متقابل (CCF)^۱ برای تعیین کمیت روابط زمانی بین رکوردهای ژئوشیمیایی پوسته و رسوب بررسی شد. طبقه‌بندی عناصر انتخابی در رسوبات مغزه‌ای و لایه‌های پوسته بر اساس تجزیه و تحلیل خوشه‌ای سلسله مراتبی (HCA)^۲ با به کارگیری روش خوشه‌بندی پیوند میانگین^۳ با فواصل اقلیدسی^۴ انجام شد (Gelfand et al., 2020). تجزیه و تحلیل‌های آماری مذکور با استفاده از نرم‌افزار SPSS نسخه ۲۹ انجام شد.

نتایج

تجزیه و تحلیل نمونه‌های رسوب

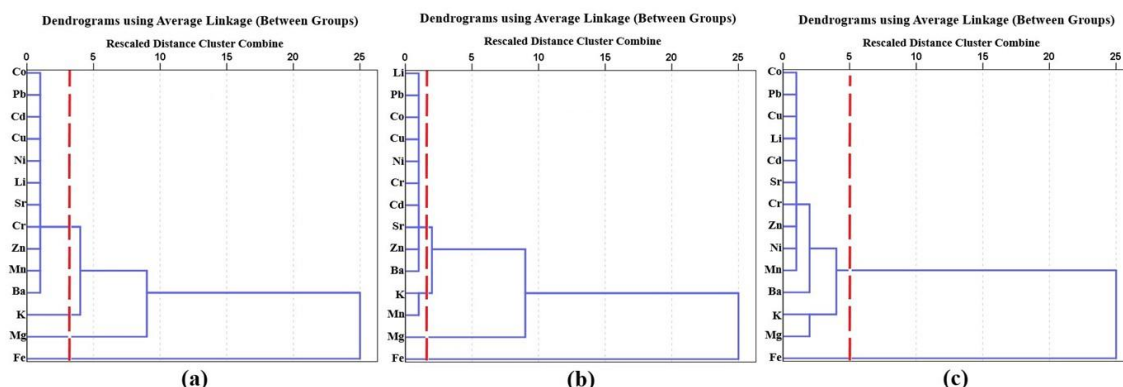
آمار توصیفی غلظت عناصر و فراسنجه‌های فیزیکی و شیمیایی در لایه‌های مغزه‌های رسوبی گردآوری شده از ایستگاه‌های نمونه‌برداری در جدول ۱ ارائه شده است. در جدول ۲، نتایج ۲۳ تجزیه و تحلیل واریانس یک طرفه به منظور آزمون فرضیه صفر عدم تفاوت‌های معنی‌دار در غلظت عناصر و ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی نمونه‌های مغزه‌های رسوبی گردآوری شده از ایستگاه‌های نمونه‌برداری ارائه شده است. در جدول ۳، نتایج سه تجزیه و تحلیل واریانس یک طرفه به منظور بررسی وجود یا فقدان اختلاف معنی‌دار بین غلظت عناصر در نمونه‌های مغزه از هر یک از ایستگاه‌های نمونه‌برداری ارائه شده است. در جدول ۴، ضرایب همبستگی Pearson برای بررسی روابط بین مقادیر عناصر و فراسنجه‌های فیزیکی و شیمیایی در رسوبات گردآوری شده از ایستگاه‌های نمونه‌برداری ارائه شده است. در شکل ۴، طبقه‌بندی عناصر در رسوبات مغزه‌ای گردآوری شده از ایستگاه‌های نمونه‌برداری بر اساس تجزیه و تحلیل خوشه‌ای سلسله مراتبی نشان داده شده است. در شکل ۵، توزیع عمودی غلظت عناصر در مغزه‌های رسوبی گردآوری شده از

¹

² Hierarchical Cluster Analysis

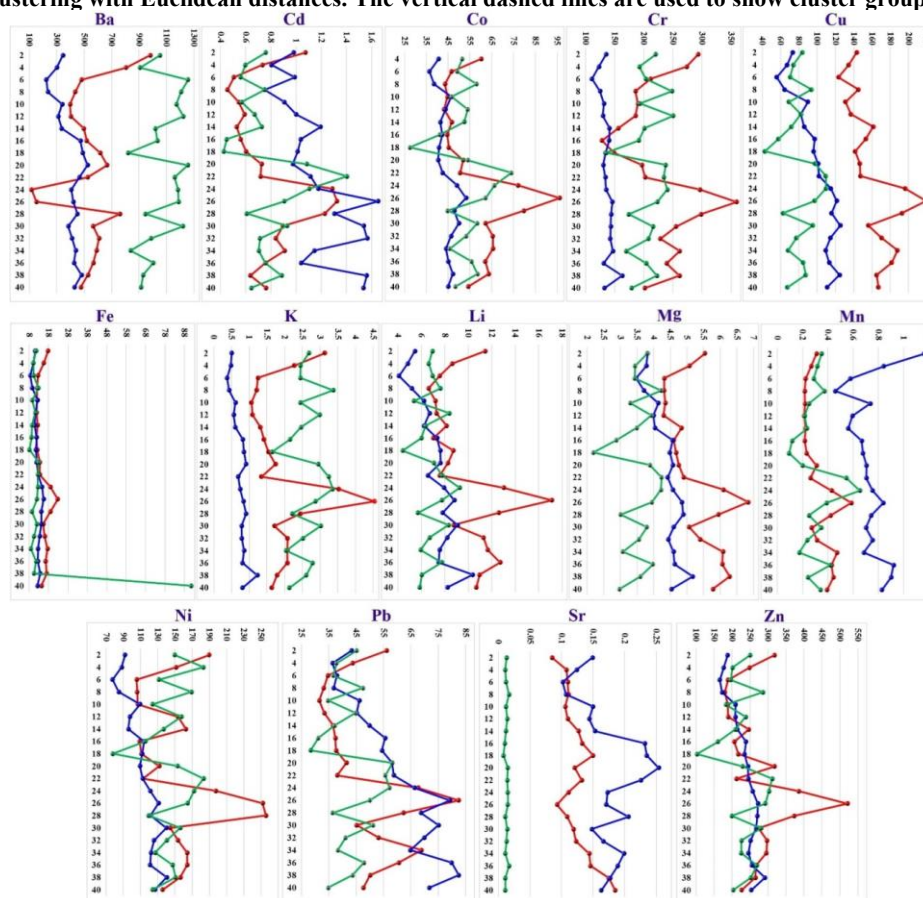
³ Average linkage clustering

⁴ Euclidean distances



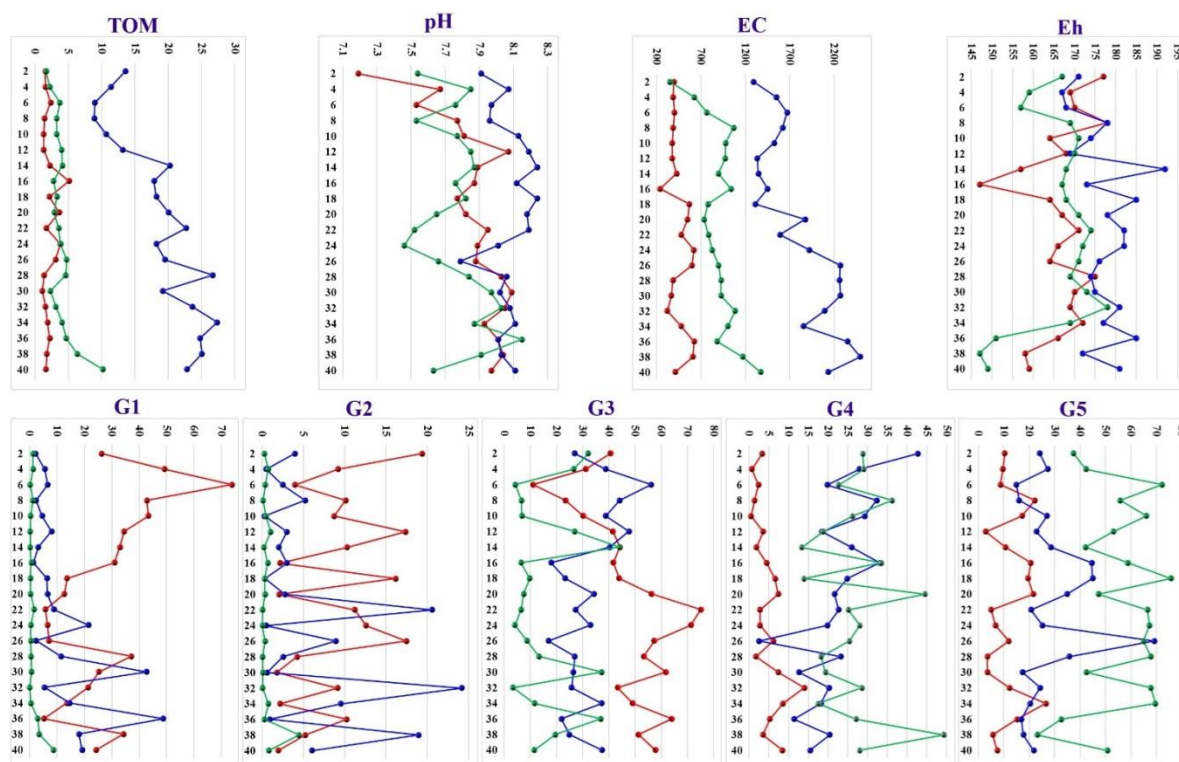
شکل ۴: طبقه‌بندی عناصر انتخابی در رسوبات مغزه‌ای گردآوری شده از ایستگاه‌های نمونه‌برداری (a, b و c: به ترتیب ایستگاه‌های ۱ الی ۳) که بر اساس تجزیه و تحلیل خوشه‌ای سلسله مراتبی (HCA) با به کارگیری روش پیوند میانگین، با فواصل اقلیدسی حاصل شده است. خط‌چین‌های عمودی نشانگر گروه‌بندی خوشه‌هاست.

Figure 4. The classification of selected elements in the core sediments of the sampling sites (a, b, and c: corresponding to sampling sites 1 to 3, respectively) based on hierarchical cluster analysis (HCA) derived by average linkage clustering with Euclidean distances. The vertical dashed lines are used to show cluster grouping.



شکل ۵: توزیع عمودی غلظت عناصر در مغزه‌های رسوبی. محورهای عمودی و افقی به ترتیب نشان‌دهنده عمق (سانتی‌متر) و غلظت عناصر (آهن، پتاسیم، منیزیم، منگنز، استرانسیم بر حسب درصد و سایر عناصر بر حسب ppm) هستند. خطوط قرمز، آبی و سبز به ترتیب نشانگر تغییرات غلظت عناصر در نمونه‌های رسوبات گردآوری شده از ایستگاه‌های نمونه‌برداری ۱، ۲ و ۳ هستند.

Figure 5: Vertical profiles of element concentrations in the sediment cores. The vertical and horizontal axes represent depth (cm) and element concentrations (Fe, K, Mg, Mn, Sr in % and other elements in ppm), respectively. The red, blue, and green lines indicate changes in element concentrations in the core samples collected from sampling sites 1, 2, and 3, respectively.



شکل ۶: توزیع عمقی فراسنجه‌های فیزیکی و شیمیایی مورد بررسی در این تحقیق در مغزه‌های رسوبی گردآوری شده از سه ایستگاه نمونه‌برداری. محور عمودی نشان دهنده عمق (سانتی‌متر) و محورهای افقی نشان‌دهنده درصد کل ماده آلی (TOM)، pH، دانه بندی (٪)، رسانایی الکتریکی (EC، $\mu\text{S}/\text{cm}$) و پتانسیل اکسایش-کاهش (Eh، mV) هستند. خطوط قرمز، آبی و سبز به ترتیب مربوط به ایستگاه‌های نمونه‌برداری ۱، ۲ و ۳ هستند. دانه‌بندی‌ها از GS1 الی GS5 به ترتیب نشان‌دهنده ذرات بیشتر از ۵۰۰ میکرومتر، ۲۵۰-۵۰۰ میکرومتر، ۱۲۵-۲۵۰ میکرومتر، ۶۳-۱۲۵ میکرومتر و کوچک تر از ۶۳ میکرومتر هستند.

Figure 6: Depth-wise profiles of selected physicochemical parameters in sediment core samples collected from three sampling sites. Depth (cm) is plotted on the vertical axis, while the horizontal axes represent total organic matter (TOM, %), pH, grain size distribution (%), electrical conductivity (EC, $\mu\text{S}/\text{cm}$), and redox potential (Eh, mV). Red, blue, and green lines correspond to sampling sites 1, 2, and 3, respectively. Grain size classes GS1 through GS5 represent particles $>500 \mu\text{m}$, $250\text{--}500 \mu\text{m}$, $125\text{--}250 \mu\text{m}$, $63\text{--}125 \mu\text{m}$, and $<63 \mu\text{m}$, respectively.

جدول ۱: آمار توصیفی غلظت عناصر کمیاب و اصلی و فراسنجه‌های فیزیکی و شیمیایی در لایه‌های مغزه‌های رسوبی گردآوری شده از ایستگاه‌های نمونه‌برداری

Table 1: Descriptive statistics of trace and major element concentrations and physicochemical characteristics in sediment core layers from the sampling sites

Sampling site	Element	Mean	SD	Min.	Max.
1	Ba (ppm)	534.93	196.76	116.76	982.29
	Cd (ppm)	0.78	0.26	0.45	1.33
	Co (ppm)	58.78	14.46	43.14	96.17
	Cr (ppm)	228.79	58.64	128.12	359.66
	Cu (ppm)	160.05	25.04	123.45	219.35
	Fe (%)	15.14	3.04	11.83	22.77
	K (%)	1.97	0.89	1.07	4.54
	Li (ppm)	98.66	27.21	66.14	171.38
	Mg (%)	5.26	0.77	4.29	6.84
	Mn (%)	0.32	0.11	0.21	0.58
	Ni (ppm)	153.30	43.99	105.59	255.79
	Pb (ppm)	48.09	14.28	31.54	82.50

Sampling site	Element	Mean	SD	Min.	Max.
2	Sr (%)	0.12	0.02	0.08	0.18
	Zn (ppm)	271.06	83.94	179.86	520.96
	TOM	2.14	1.02	1.11	5.11
	pH	7.86	0.21	7.19	8.09
	Eh	166.55	7.34	147	178
	EC	450	110.49	240	623
	GS1	27.06	17.50	5.21	73.83
	GS2	8.78	5.59	1.80	19.37
	GS3	47.45	15.83	11.11	75.09
	GS4	4.67	3.35	0.54	13.99
	GS5	12.04	7.11	2.91	26.55
	Ba (ppm)	395.03	83.47	224.36	524.68
	Cd (ppm)	1.16	0.27	0.75	1.65
	Co (ppm)	44.19	4.09	36.42	53.27
	Cr (ppm)	136.02	10.75	110.99	162.90
	Cu (ppm)	98.27	20.96	55.77	125.34
	Fe (%)	12.26	1.73	8.68	15.48
	K (%)	0.734	0.20	0.38	1.23
	Li (ppm)	7.16	1.54	4.09	10.39
	Mg (%)	4.37	0.44	3.47	5.17
	Mn (%)	0.74	0.15	0.46	1.16
	Ni (ppm)	112.26	17.94	77.57	140.62
	Pb (ppm)	59.05	15.04	36.34	82.48
	Sr (%)	0.17	0.04	0.10	0.25
	Zn (ppm)	233.36	35.98	166.32	291.47
	TOM	18.65	5.83	8.91	27.38
	pH	8.07	0.11	7.79	8.24
	Eh	177	6.41	167	192
	EC	1812	392.93	1295	2496
	GS1	11.99	13.02	1.32	48.82
	GS2	5.84	7.19	0.30	24.15
	GS3	32.32	10.23	16.92	56.11
	GS4	22.15	8.69	2.59	42.74
	GS5	27.70	13.05	14.96	69.20
3	Ba (ppm)	1066.26	144.37	819.78	1256.94
	Cd (ppm)	0.76	0.24	0.42	1.40
	Co (ppm)	52.90	9.74	27.49	74.05
	Cr (ppm)	207.45	29.22	135.58	250.43
	Cu (ppm)	80.20	17.26	42.91	109.61
	Fe (%)	14.88	18.09	8.19	91.53
	K (%)	2.62	0.46	1.65	3.37
	Li (ppm)	6.84	1.18	4.41	9.26
	Mg (%)	3.55	0.53	2.19	4.24
	Mn (%)	0.30	0.13	0.09	0.65
	Ni (ppm)	144.31	25.95	77.97	183.43
	Pb (ppm)	42.89	8.66	28.33	58.29
	Sr (%)	0.013	0.002	0.008	0.017
	Zn (ppm)	231.27	51.99	102.88	312.19
	TOM	3.93	1.81	1.66	10.21
	pH	7.77	0.18	7.46	8.15
	Eh	166	8.66	147	178
	EC	905.05	212.45	351	1373
	GS1	1.29	1.99	0.03	8.75
	GS2	0.61	0.96	0.05	4.49
	GS3	16.22	12.93	3.49	44.08
	GS4	26.69	9.21	13.39	49.26
	GS5	55.19	14.84	23.13	75.69

جدول ۲: نتایج ۲۳ تجزیه و تحلیل واریانس یک طرفه به منظور آزمون فرضیه صفر مبنی بر عدم تفاوت‌های معنی‌دار در غلظت عناصر و ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی نمونه‌های مغزه‌های رسوبی گردآوری شده از ایستگاه‌های نمونه‌برداری. حروف یکسان نشانگر عدم وجود اختلاف معنی‌دار است ($p < 0.05$). بر اساس نتایج آزمون دانکن). GS1 الی GS5 به ترتیب نشانگر دانه‌بندی‌های بزرگتر از ۵۰۰، ۲۵۰-۲۵۰، ۱۲۵-۲۵۰ میکرومتر، ۶۳-۱۲۵ میکرومتر و کوچکتر از ۶۳ میکرومتر است.

Table 2: Results of 23 one-way ANOVAs testing the null hypothesis that there were no significant differences among the sampling sites in concentration of the elements and the physicochemical characteristics of the core samples. Sampling sites which have a common letter are not significantly different from one another (Duncan's new multiple range test, $p < 0.05$). GS1 to GS5 represent the grain sizes $>500\mu\text{m}$, $250-500\mu\text{m}$, $125-250\mu\text{m}$, $63-125\mu\text{m}$ and $<63\mu\text{m}$, respectively.

Parameter	F-ratio	p-value	Sampling sites		
			1	2	3
Ba	113.106	≤ 0.0001	b	a	c
Cd	15.350	≤ 0.0001	a	b	a
Co	10.083	≤ 0.0001	b	a	b
Cr	32.135	≤ 0.0001	b	a	b
Cu	77.105	≤ 0.0001	c	b	a
Fe	0.447	0.642	a	a	a
K	53.042	≤ 0.0001	b	a	c
Li	14.835	≤ 0.0001	b	a	a
Mg	40.994	≤ 0.0001	c	b	a
Mn	68.952	≤ 0.0001	a	b	a
Ni	9.570	≤ 0.0001	b	a	b
Pb	8.083	0.001	a	b	a
Sr	168.793	≤ 0.0001	b	c	a
Zn	2.725	0.074	a	a	a
TOM	128.687	≤ 0.0001	a	b	a
pH	15.508	≤ 0.0001	a	b	a
Eh	13.555	≤ 0.0001	a	b	a
EC	136.235	≤ 0.0001	a	c	b
GS1	20.972	≤ 0.0001	c	b	a
GS2	12.035	≤ 0.0001	b	b	a
GS3	27.992	≤ 0.0001	c	b	a
GS4	47.285	≤ 0.0001	a	b	b
GS5	64.916	≤ 0.0001	a	b	c

جدول ۳: نتایج سه تجزیه و تحلیل واریانس یک طرفه که فرضیه صفر مبنی بر فقدان تفاوت معنی‌دار بین غلظت عناصر در نمونه‌های مغزه از هر یک از ایستگاه‌های نمونه‌برداری را آزمون می‌کنند. حروف یکسان نشان‌دهنده فقدان اختلاف معنی‌دار است ($p < 0.05$). بر اساس نتایج آزمون دانکن).

Table 3: Results of three one-way ANOVAs testing the null hypothesis that there were no significant differences among the element concentrations in core samples from each of the sampling sites. The elements which have a common letter are not significantly different from one another (Duncan's new multiple range test, $p < 0.05$).

Station	F-ratio	p-value	Ba	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	K	Li	Mg	Mn	Ni	Pb	Sr	Zn
1	200.436	≤ 0.0001	a	a	a	a	a	d	b	a	c	a	a	a	a	a
2	310.909	≤ 0.0001	a	a	a	a	a	d	b	a	c	b	a	a	a	a
3	13.655	≤ 0.0001	a	a	a	a	a	b	a	a	a	a	a	a	a	a

ترتیب تجمع عناصر در ایستگاه‌ها را می‌توان به ترتیب صعودی به صورت ذیل خلاصه نمود:

۱ ایستگاه: $\text{Cd, Li, Pb, Co, Ni, Cu, Cr, Zn, Ba, Sr, Mn} < \text{K} < \text{Mg} < \text{Fe}$

۲ ایستگاه: $\text{Cd, Li, Co, Pb, Cu, Ni, Cr, Zn, Ba, Sr} < \text{K, Mn} < \text{Mg} < \text{Fe}$

۳ ایستگاه: $\text{Cd, Li, Pb, Co, Cu, Sr, Ni, Cr, Zn, Ba, Mn, K, Mg} < \text{Fe}$

ریزتر (GS5: $r = 0.687, p \leq 0.01$)، همبستگی مثبت داشت. EC همبستگی منفی با بخش‌های درشت‌دانه رسوب (GS1: $r = -0.626, p \leq 0.01$; GS2: $r = -0.589, p \leq 0.05$) نشان داد. در ایستگاه ۲، همبستگی‌های معناداری بین Pb، Cd و TOM یافت شد (به ترتیب $r = 0.626$ و $r = 0.822, p \leq 0.01$). همبستگی منفی معناداری بین Eh و Mn مشاهده شد. ($r = -0.589, p \leq 0.05$) ایستگاه ۳ همبستگی مثبتی بین pH و EC ($r = 0.618, p \leq 0.05$) نشان داد. باریم هیچ همبستگی معناداری با هیچ‌یک از بخش‌های اندازه ذرات نداشت ($p > 0.05$).

ارتباط بین فراسنجه‌های فیزیکوشیمیایی رسوب و غلظت‌های عنصری

تجزیه و تحلیل همبستگی پیرسون (جدول ۴) روابط معناداری را بین برخی فراسنجه‌های فیزیکوشیمیایی رسوب و غلظت‌های عنصری آشکار کرد. در ایستگاه ۱، TOM همبستگی منفی معناداری را با پتانسیل احیاء ($r = -0.587, p \leq 0.05$) نشان داد. آهن دارای همبستگی مثبت قوی با بخش ریزترین اندازه ذرات ($r = 0.842, p \leq 0.01$) بود. باریم هیچ همبستگی معناداری با TOM نداشت ($r = -0.332, p > 0.05$) اما با اندازه‌های ذرات

جدول ۴: ضرایب همبستگی پیرسون در رابطه با روابط بین مقادیر عناصر و برخی فراسنجه‌های فیزیکی و شیمیایی در رسوبات گردآوری شده از ایستگاه‌های نمونه‌برداری ۱، ۲ و ۳ (به ترتیب حروف a، b و c). علامت * نشان‌دهنده معنی دار بودن در سطح ≤ 0.05 و علامت ** نشان‌دهنده معنی دار بودن در سطح ≤ 0.01 است. GS1 الی GS5 به ترتیب نشان‌دهنده دانه‌بندی‌های بزرگتر از ۵۰۰، ۲۵۰-۵۰۰، ۱۲۵-۲۵۰ میکرومتر، ۶۳-۱۲۵ میکرومتر و کوچکتر از ۶۳ میکرومتر است.

Table 4: Pearson's correlation coefficients for the elements level and some physical and chemical parameters of the sediment core collected from sampling sites 1, 2 and 3 (a, b and c, respectively). * Significant at ≤ 0.05 . ** Highly significant at ≤ 0.01 . GS1 to GS5 represent the grain sizes $>500\mu\text{m}$, $250-500\mu\text{m}$, $125-250\mu\text{m}$, $63-125\mu\text{m}$ and $<63\mu\text{m}$, respectively.

	Ba	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	K	Li	Mg	Mn	Ni	Pb	Sr	Zn	TOM	GS1	GS2	GS3	GS4	GS5	pH	Eh	EC
Ba	1																						
Cd	-0.090	1																					
Co	-0.086	0.937**	1																				
Cr	-0.033	0.852**	0.933**	1																			
Cu	-0.374	0.765**	0.811**	0.627**	1																		
Fe	-0.171	0.641**	0.736**	0.714**	0.632**	1																	
K	-0.167	0.897**	0.930**	0.852**	0.727**	0.652**	1																
Li	-0.189	0.847**	0.932**	0.818**	0.880**	0.724**	0.885**	1															
Mg	-0.131	0.766**	0.874**	0.781**	0.873**	0.714**	0.777**	0.937**	1														
Mn	-0.237	0.746**	0.851**	0.773**	0.884**	0.617**	0.757**	0.929**	0.963**	1													
Ni	-0.046	0.866**	0.895**	0.809**	0.783**	0.660**	0.810**	0.843**	0.764**	0.741**	1												
Pb	-0.159	0.881**	0.936**	0.837**	0.899**	0.712**	0.884**	0.964**	0.929**	0.932**	0.828**	1											
Sr	-0.026	-0.323	-0.262	-0.344	0.078	-0.105	-0.364	-0.043	0.196	0.164	-0.313	-0.084	1										
Zn	-0.189	0.904**	0.937**	0.813**	0.820**	0.521*	0.927**	0.886**	0.785**	0.804**	0.872**	0.887**	-0.312	1									
TOM	-0.332	0.100	0.053	-0.145	0.234	-0.200	0.246	0.097	0.071	0.114	-0.005	0.149	0.000	0.254	1								
GS1	0.183	-0.477*	-0.390	-0.201	-0.592**	-0.138	-0.433	-0.502*	-0.516*	-0.505*	-0.295	-0.530*	-0.216	-0.485*	-0.262	1							
GS2	-0.113	0.206	0.189	0.193	0.021	0.299	0.383	0.228	0.041	-0.009	0.265	0.131	-0.446*	0.207	-0.128	-0.234	1						
GS3	-0.194	0.540*	0.436	0.298	0.600**	0.206	0.370	0.471*	0.571**	0.526*	0.381	0.491*	0.295	0.467*	0.169	-0.852**	0.004	1					
GS4	0.041	0.178	0.187	0.022	0.312	-0.011	0.121	0.305	0.281	0.289	0.017	0.308	0.349	0.222	0.048	-0.470*	-0.202	0.290	1				
GS5	0.687**	-0.279	-0.252	-0.334	-0.043	0.842**	-0.126	-0.140	-0.166	-0.057	-0.343	-0.042	0.069	-0.119	0.349	-0.153	-0.145	-0.270	0.203	1			
pH	-0.403	0.023	0.037	-0.072	0.423	0.058	-0.171	0.114	0.219	0.251	0.107	0.113	0.464*	0.052	-0.055	-0.336	-0.335	0.510*	0.339	-0.199	1		
Eh	0.323	0.278	0.225	0.417	-0.065	0.138	0.151	0.080	-0.018	0.025	0.196	0.146	-0.488*	0.116	-0.587**	0.075	0.233	-0.117	-0.071	-0.078	-0.287	1	
EC	-0.323	0.315	0.382	0.375	0.447*	0.156	0.431	0.529*	0.551*	0.601**	0.295	0.477*	0.241	0.449*	0.161	-0.626*	-0.589*	0.395	0.016	0.028	0.110	0.002	1

(a)

	Ba	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	K	Li	Mg	Mn	Ni	Pb	Sr	Zn	TOM	GS1	GS2	GS3	GS4	GS5	pH	Eh	EC
Ba	1																						
Cd	0.414	1																					
Co	0.372	0.736	1																				
Cr	0.610	0.681	0.652	1																			
Cu	0.754	0.783	0.815	0.765	1																		
Fe	0.456	0.543	0.609	0.425	0.736	1																	
K	0.867	0.621	0.535	0.809	0.856	0.595	1																
Li	0.736	0.796	0.745	0.824	0.941	0.674	0.914	1															
Mg	0.857	0.675	0.700	0.801	0.943	0.702	0.957	0.932	1														
Mn	0.291	0.245	0.369	0.290	0.272	-0.289	0.269	0.240	0.271	1													
Ni	0.716	0.803	0.812	0.782	0.979	0.706	0.856	0.955	0.924	0.297	1												
Pb	0.678	0.818	0.761	0.709	0.956	0.667	0.833	0.909	0.905	0.346	0.940	1											
Sr	0.924	0.109	0.120	0.389	0.521	0.328	0.667	0.474	0.660	0.100	0.451	0.417	1										
Zn	0.810	0.770	0.754	0.783	0.982	0.729	0.911	0.950	0.976	0.255	0.955	0.949	0.593	1									
TOM	0.772	0.626	0.461	0.702	0.820	0.523	0.803	0.729	0.825	0.240	0.757	0.822	0.621	0.844	1								
GS1	0.190	0.288	0.381	0.149	0.523	0.343	0.319	0.429	0.390	0.223	0.524	0.602	0.032	0.465	0.405	1							
GS2	0.286	0.488	0.167	0.456	0.340	0.210	0.353	0.352	0.314	0.113	0.357	0.365	0.148	0.360	0.445	-0.144	1						
GS3	-0.727	-0.457	-0.567	-0.639	-0.684	-0.298	-0.647	-0.642	-0.725	-0.510	-0.677	-0.660	-0.611	-0.692	-0.554	-0.222	-0.258	1					
GS4	-0.241	-0.623	-0.560	-0.204	-0.605	-0.724	-0.391	-0.548	-0.500	0.057	-0.576	-0.688	-0.072	-0.581	-0.440	-0.514	-0.145	0.154	1				
GS5	0.383	0.216	0.346	0.238	0.258	0.256	0.246	0.339	0.077	0.195	0.174	0.414	0.267	0.079	-0.402	-0.108	-0.523	-0.193	1				
pH	0.289	-0.246	-0.370	-0.034	-0.046	0.112	0.105	-0.029	0.001	-0.406	-0.078	-0.196	0.436	-0.002	0.170	-0.116	-0.026	0.183	0.204	-0.149	1		
Eh	0.335	0.173	0.060	0.172	-0.641	0.268	0.210	0.231	0.250	-0.589	0.230	-0.590	0.352	0.313	0.450	0.204	0.085	-0.240	-0.182	0.059	0.365	1	
EC	0.372	0.713	0.641	0.481	0.755	0.613	0.648	0.711	0.705	0.279	0.755	0.856	0.091	0.738	0.612	0.614	0.309	-0.384	-0.682	-0.028	-0.428	0.043	1

	Ba	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	K	Li	Mg	Mn	Ni	Pb	Sr	Zn	TOM	GS1	GS2	GS3	GS4	GS5	pH	Eh	EC
Ba	1																						
Cd	0.441	1																					
Co	0.539	0.866	1																				
Cr	0.765	0.650	0.820	1																			
Cu	0.634	0.901	0.948	0.860	1																		
Fe	-0.192	-0.059	-0.046	-0.163	-0.101	1																	
K	0.755	0.749	0.878	0.934	0.935	-0.176	1																
Li	0.681	0.635	0.798	0.822	0.843	-0.132	0.888	1															
Mg	0.684	0.744	0.920	0.926	0.936	-0.183	0.964	0.877	1														
Mn	0.388	0.690	0.813	0.532	0.774	0.122	0.725	0.726	0.722	1													
Ni	0.489	0.699	0.892	0.806	0.866	-0.123	0.849	0.788	0.889	0.701	1												
Pb	0.612	0.900	0.847	0.803	0.960	-0.149	0.887	0.821	0.878	0.682	0.772	1											
Sr	0.663	0.578	0.723	0.787	0.801	-0.115	0.873	0.811	0.897	0.624	0.689	0.808	1										
Zn	0.503	0.812	0.945	0.787	0.938	-0.061	0.880	0.837	0.916	0.792	0.838	0.870	0.815	1									
TOM	-0.295	-0.031	-0.015	-0.173	-0.103	0.809	-0.211	-0.184	-0.181	0.078	-0.180	-0.166	-0.130	-0.006	1								
GS1	-0.319	0.015	0.063	-0.120	-0.024	0.890	-0.124	-0.137	-0.091	0.189	-0.020	-0.092	-0.064	0.053	0.835	1							
GS2	-0.277	-0.021	0.020	0.061	-0.025	0.044	-0.120	-0.221	-0.077	-0.232	0.010	-0.104	-0.280	-0.025	0.378	0.331	1						
GS3	-0.125	-0.045	0.078	0.038	0.013	-0.085	0.052	0.159	0.138	-0.016	0.146	0.028	0.108	0.113	-0.096	0.068	0.080	1					
GS4	0.166	0.288	0.309	0.458	0.385	0.068	0.330	0.092	0.335	0.084	0.346	0.356	0.252	0.255	0.095	0.271	0.540	-0.265	1				
GS5	0.066	-0.140	-0.270	-0.305	-0.246	-0.090	-0.226	-0.163	-0.311	-0.049	-0.340	-0.226	-0.224	-0.262	-0.111	-0.383	-0.514	-0.722	-0.461	1			
pH	-0.377	-0.387	-0.340	-0.358	-0.383	-0.217	-0.373	-0.224	-0.279	-0.451	-0.290	-0.328	-0.161	-0.272	-0.003	-0.073	0.206	0.454	-0.208	-0.270	1		
Eh	0.359	0.250	0.124	0.197	0.206	-0.450	0.261	0.225	0.173	0.028	0.097	0.262	0.172	0.138	-0.613	-0.717	-0.597	-0.237	-0.323	0.542	-0.226	1	
EC	-0.173	-0.149	-0.106	-0.096	-0.150	0.506	-0.144	-0.174	-0.188	-0.165	-0.225	-0.232	-0.086	-0.046	0.707	0.486	0.341	-0.246	0.136	0.043	0.618	-0.247	1

(b)

(c)

؛ Mn و K (۲)؛ Ba و Pb، Co، Cu، Ni، Cr، Cd، Sr، Zn

Mg (۳)؛ و Fe (۴). در مورد ایستگاه ۳، عناصر به دو گروه تقسیم بندی می شوند: (۱)؛ Co، Pb، Cu، Li، Cd، Sr، Cr، و (۲)؛ Fe، K، Mn، Ba، Ni، Zn، Mg.

تجزیه و تحلیل نمونه های دو کفه ای

داده های مربوط به نسبت عناصر مورد بررسی در این تحقیق به کلسیم در لایه های پریزوماتیک و نکرئوس پوسته نمونه های صدف گردآوری شده از هر یک از ایستگاه های

گروه بندی عناصر در رسوبات

تجزیه و تحلیل خوشه ای سلسله مراتبی عناصر موجود در رسوبات مغزه ای (شکل ۴)، خوشه بندی را به تفکیک ایستگاه های نمونه برداری نشان می دهد. همانگونه که مشاهده می شود، در مورد هر سه ایستگاه، Fe در یک گروه جداگانه قرار می گیرد. در مورد ایستگاه ۱، عناصر در چهار گروه قرار می گیرند: (۱)؛ Co، Pb، Cd، Cu، Ni، Li، Sr، و (۲)؛ Ba و Cr، Zn، Mn و Fe (۴). در مورد ایستگاه ۲، چهار خوشه متمایز قابل مشاهده است: (۱)؛ Li،

به روابط بین نسبت عناصر به کلسیم (بر اساس ضرایب همبستگی پیرسون) در لایه‌های پوسته نمونه‌های صدف گردآوری شده از ایستگاه‌های نمونه‌برداری در جدول ۹ گزارش اصلی ارائه شده‌اند. تغییرات نسبت‌های عناصر به کلسیم در نقاط انتخاب شده روی لایه‌های پریزما تیک و نکرئوس در مقاطع عرضی پوسته صدف نمونه‌ها در شکل ۷ و طبقه‌بندی عناصر انتخابی در لایه‌های نمونه‌های صدف بر اساس تجزیه و تحلیل خوشه‌ای سلسله مراتبی در شکل ۸ نشان داده شده است.

نمونه‌برداری در جدول ۵، آمار توصیفی مربوط به نسبت عناصر به کلسیم در دو لایه مزبور، به تفکیک ایستگاه‌های نمونه‌برداری در جدول ۶، نتایج تجزیه و تحلیل‌های واریانس یک طرفه به منظور بررسی اختلاف بین ایستگاه‌های نمونه‌برداری از نظر نسبت‌های هر یک از عناصر مورد بررسی به کلسیم در لایه‌های پوسته صدف، به تفکیک ایستگاه‌ها در جدول ۷، نتایج تجزیه و تحلیل واریانس‌های یک طرفه به منظور بررسی وجود یا فقدان تفاوت معنی‌دار بین عناصر مورد بررسی در این تحقیق به تفکیک لایه‌های پوسته در هر یک از ایستگاه‌های نمونه‌برداری در جدول ۸ و نتایج مربوط

جدول ۵: نسبت عناصر به کلسیم (mmol/mol) در لایه‌های پوسته (Pr: Prismatic, Na: Nacreous) از ایستگاه‌های نمونه‌برداری (Na: لایه نکرئوس) نمونه‌های صدف گردآوری شده از ایستگاه‌های نمونه‌برداری

Table 5. Element: Ca levels (mmol/mol) in the shell layers (Pr: Prismatic, Na: Nacreous) of the specimens collected from the three sampling sites

Sampling Site	Age-Layer	Ba	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	K	Li	Mg	Mn	Ni	Pb	Sr	Zn
1	1-Pr	8.68	0.0017	0.021	0.089	0.219	32.43	0.86	0.044	8.11	193.29	0.050	0.00062	54.62	0.028
	2-Pr	8.00	0.0011	0.025	0.095	0.299	39.20	2.16	0.111	14.30	295.28	0.051	0.0010	89.82	0.052
	3-Pr	6.43	0.0000012	0.016	0.072	0.242	25.37	1.75	0.097	10.35	117.91	0.049	0.00093	79.65	0.060
	4-Pr	5.41	0.000032	0.014	0.033	0.267	21.66	1.88	0.084	8.15	91.18	0.035	0.00045	62.90	0.044
	5-Pr	6.06	0.0012	0.016	0.039	0.308	24.55	1.32	0.109	14.26	155.46	0.031	0.00050	81.37	0.067
	1-Na	2.26	0.0011	0.0107	0.0120	0.038	16.29	1.02	0.030	2.82	47.38	0.020	0.00018	21.59	0.012
	2-Na	2.26	0.00027	0.0104	0.0117	0.047	16.43	2.57	0.056	5.68	89.91	0.047	0.00118	37.50	0.297
	3-Na	2.87	0.000048	0.0105	0.0119	0.029	15.66	1.64	0.064	6.85	114.71	0.036	0.00037	33.42	0.101
	4-Na	2.74	0.000026	0.0104	0.0117	0.037	16.37	3.33	0.049	8.20	75.81	0.033	0.00077	29.74	0.060
	5-Na	2.31	0.00083	0.0114	0.0130	0.041	17.97	1.60	0.133	11.67	42.40	0.022	0.00037	57.44	0.092
	1-Pr	4.16	0.000048	0.0242	0.0959	0.126	35.80	2.06	0.040	8.94	328.61	0.052	0.00405	133.43	0.049
	2-Pr	2.69	0.000007	0.0156	0.0568	0.108	23.38	1.03	0.063	6.78	249.47	0.035	0.00139	91.41	0.004
	3-Pr	1.94	0.00073	0.0124	0.0586	0.276	20.32	1.70	0.057	13.56	208.82	0.055	0.00433	82.73	0.059
	4-Pr	3.10	0.000015	0.0159	0.0652	0.105	23.67	2.30	0.098	12.64	172.91	0.038	0.00211	85.47	0.084
	5-Pr	1.69	0.00025	0.0162	0.0665	0.133	23.68	2.03	0.099	9.05	143.37	0.069	0.00201	80.90	0.058
	6-Pr	0.47	0.00041	0.0112	0.0410	0.066	16.01	1.59	0.088	4.42	48.10	0.035	0.00203	37.03	0.064
	7-Pr	3.14	0.0014	0.0175	0.0740	0.185	24.03	2.60	0.231	22.13	226.79	0.127	0.00180	116.03	0.069
2	8-Pr	3.44	0.000017	0.0139	0.0546	0.092	19.95	2.27	0.134	13.11	161.67	0.032	0.00018	122.71	0.038
	9-Pr	4.24	0.0011	0.0191	0.0807	0.152	31.52	1.97	0.129	10.72	121.18	0.060	0.00080	120.11	0.064
	10-Pr	6.47	0.000077	0.0212	0.0701	0.181	37.47	1.93	0.182	18.71	148.99	0.052	0.00061	137.00	0.042
	11-Pr	6.13	0.00097	0.0727	0.0721	0.111	76.18	2.85	0.171	21.57	176.73	0.078	0.00345	125.94	0.115
	12-Pr	5.04	0.00015	0.0876	0.0631	0.325	100.37	8.85	0.164	25.90	168.17	0.140	0.01770	67.48	0.282
	13-Pr	5.50	0.00085	0.0456	0.0768	0.134	124.44	3.16	0.144	8.94	118.34	0.124	0.01011	111.58	0.109
	1-Na	1.62	0.00024	0.01634	0.0498	0.033	25.10	1.24	0.066	10.48	161.71	0.034	0.00273	45.41	0.061
	2-Na	1.61	0.0000059	0.01317	0.0517	0.026	19.04	5.97	0.079	6.81	190.64	0.032	0.00302	24.03	0.032
	3-Na	1.93	0.0013	0.01216	0.0612	0.033	19.58	1.59	0.067	5.79	213.85	0.061	0.00439	63.85	0.085
	4-Na	1.05	0.000039	0.01196	0.0360	0.025	16.78	1.04	0.047	5.16	37.66	0.034	0.00076	29.69	0.040
	5-Na	2.70	0.00021	0.01438	0.0471	0.031	19.00	1.32	0.054	7.58	67.46	0.036	0.00192	77.42	0.104
	6-Na	0.80	0.000049	0.01289	0.0484	0.032	18.69	1.35	0.059	5.19	29.56	0.066	0.00938	108.15	0.145
	7-Na	1.30	0.000596	0.01189	0.0349	0.029	16.45	1.48	0.080	5.97	39.91	0.043	0.00346	64.85	0.087
	8-Na	1.67	0.000043	0.01097	0.0449	0.029	16.68	1.32	0.121	13.71	82.19	0.032	0.00146	68.18	0.091
	9-Na	1.51	0.00077	0.010995	0.0393	0.022	16.55	1.35	0.082	9.86	70.16	0.053	0.00178	55.45	0.074
	10-Na	2.20	0.00096	0.014542	0.0514	0.028	19.85	1.26	0.071	10.50	105.69	0.031	0.00165	90.19	0.121
	11-Na	1.78	0.0000065	0.011257	0.0309	0.030	16.31	1.48	0.055	8.31	82.60	0.036	0.00477	79.84	0.107
	12-Na	1.84	0.000016	0.012755	0.04263	0.022	18.28	2.36	0.073	7.67	100.28	0.051	0.00446	107.78	0.144

Sampling Site	Age-Layer	Ba	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	K	Li	Mg	Mn	Ni	Pb	Sr	Zn
3	13-Na	1.96	0.000065	0.012707	0.04070	0.022	17.83	0.99	0.050	10.48	110.70	0.022	0.00633	33.31	0.044
	1-Pr	4.29	0.000054	0.013333	0.05891	0.169	18.57	1.86	0.069	4.06	96.34	0.028	0.00287	68.53	0.080
	2-Pr	5.16	0.000050	0.015507	0.05444	0.140	21.30	1.51	0.089	9.95	98.82	0.025	0.00143	64.11	0.042
	3-Pr	7.19	0.000063	0.016144	0.07143	0.355	23.92	2.44	0.116	7.13	80.88	0.034	0.00079	82.66	0.062
	4-Pr	6.06	0.000013	0.015847	0.04593	0.243	26.93	3.37	0.058	7.80	110.51	0.041	0.00645	56.57	0.135
	1-Na	3.43	0.00040	0.009517	0.03574	0.022	13.42	1.03	0.026	3.64	105.34	0.019	0.00236	33.11	0.0369
	2-Na	3.18	0.000422	0.011668	0.04737	0.021	15.79	1.33	0.028	6.10	69.46	0.025	0.00327	52.84	0.058
	3-Na	5.81	0.000028	0.012414	0.05063	0.025	16.90	1.01	0.039	5.78	103.31	0.018	0.00109	76.67	0.027
	4-Na	4.48	0.0015	0.011859	0.06038	0.024	17.63	1.00	0.031	2.67	82.26	0.021	0.00253	40.67	0.038

جدول ۶: آمار توصیفی نسبت عناصر به کلسیم (میلی مول بر مول) در لایه‌های پوسته صدف (Pr: لایه پریزماتیک، Na: لایه نکرئوس)

نمونه‌های دوکفه‌ای گردآوری شده از سه ایستگاه نمونه‌برداری

Table 6: Descriptive statistics of element: Ca levels (mmol/mol) in the shell layers (Pr: Prismatic, Na: Nacreous) of the specimens collected from the three sampling sites

Sampling site	Element/Ca	Layer	Mean	SD	Min	Max
1	Ba /Ca	Pr	6.92	1.37	5.41	8.68
		Na	2.49	0.299	2.26	2.87
	Cd/Ca	Pr	0.00079	0.00068	1.2E-11	0.0017
		Na	0.00044	0.00037	2.55E-05	0.0011
	Co/Ca	Pr	0.019	0.0046	0.000026	0.025
		Na	0.011	0.00045	0.010	0.011
	Cr/Ca	Pr	0.066	0.028	0.034	0.095
		Na	0.012	0.00051	0.012	0.013
	Cu/Ca	Pr	0.26	0.037	0.22	0.31
		Na	0.039	0.0062	0.030	0.047
	Fe/Ca	Pr	28.64	7.10	21.66	39.20
		Na	16.542	0.85	15.66	17.97
	K/Ca	Pr	1.60	0.51	0.86	2.16
		Na	2.03	0.91	1.02	3.33
	Li/Ca	Pr	0.089	0.027	0.043	0.110
		Na	0.067	0.039	0.030	0.133
	Mg/Ca	Pr	11.03	3.10	8.11	14.30
		Na	7.05	3.26	2.82	11.67
	Mn/Ca	Pr	170.62	79.64	91.18	295.28
		Na	74.04	30.09	42.40	114.71
	Ni/Ca	Pr	0.043	0.009	0.031	0.051
		Na	0.032	0.011	0.020	0.047
	Pb/Ca	Pr	0.00071	0.00026	0.00045	0.0010
		Na	0.00058	0.00040	0.00017	0.00118
	Sr/Ca	Pr	73.67	14.44	54.62	89.82
		Na	35.94	13.37	21.59	57.43
	Zn/Ca	Pr	0.050	0.015	0.028	0.067
		Na	0.112	0.108	0.012	0.297
2	Ba /Ca	Pr	3.69	1.79	0.47	6.47
		Na	1.69	0.48	0.80	2.70
	Cd/Ca	Pr	0.00046	0.00040	0.0000071	0.0014
		Na	0.00033	0.00023	0.0000059	0.0013
	Co/Ca	Pr	0.029	0.025	0.011	0.088
		Na	0.013	0.0015	0.011	0.016
	Cr/Ca	Pr	0.067	0.013	0.041	0.096
		Na	0.044	0.0083	0.031	0.061

Sampling site	Element/Ca	Layer	Mean	SD	Min	Max
3	Cu/Ca	Pr	0.15	0.074	0.067	0.32
		Na	0.028	0.0040	0.022	0.033
	Fe/Ca	Pr	42.83	34.77	16.01	124.44
		Na	18.47	2.36	16.31	25.10
	K/Ca	Pr	2.64	1.94	1.03	8.85
		Na	1.75	1.31	0.99	5.97
	Li/Ca	Pr	0.123	0.055	0.039	0.231
		Na	0.069	0.019	0.047	0.121
	Mg/Ca	Pr	13.96	6.71	4.42	25.90
		Na	8.09	2.61	5.16	13.71
	Mn/Ca	Pr	174.93	68.84	48.99	328.61
		Na	99.42	57.85	29.56	213.85
	Ni/Ca	Pr	0.069	0.038	0.032	0.140
		Na	0.041	0.013	0.022	0.066
	Pb/Ca	Pr	0.00389	0.00287	0.00019	0.01770
		Na	0.00355	0.00236	0.00076	0.00938
	Sr/Ca	Pr	100.91	29.48	37.03	137.00
		Na	65.24	27.56	24.03	108.15
	Zn/Ca	Pr	0.080	0.067	0.004	0.283
		Na	0.087	0.036	0.032	0.145
	Ba /Ca	Pr	5.67	1.24	4.29	7.19
		Na	4.23	1.20	3.18	5.81
	Cd/Ca	Pr	0.00030	0.00024	0.000013	0.00063
		Na	0.00059	0.00048	0.000028	0.0015
	Co/Ca	Pr	0.015	0.0013	0.013	0.016
		Na	0.011	0.0013	0.0095	0.012
	Cr/Ca	Pr	0.058	0.011	0.046	0.071
		Na	0.048	0.010	0.036	0.060
	Cu/Ca	Pr	0.23	0.096	0.14	0.35
		Na	0.023	0.0017	0.021	0.025
	Fe/Ca	Pr	22.68	3.58	18.57	26.93
		Na	15.93	1.84	13.47	17.63
	K/Ca	Pr	2.29	0.81	1.51	3.37
		Na	1.09	0.16	1.00	1.33
	Li/Ca	Pr	0.083	0.025	0.058	0.116
		Na	0.031	0.005	0.026	0.039
	Mg/Ca	Pr	7.23	2.43	4.06	9.95
		Na	4.55	1.66	2.67	6.10
	Mn/Ca	Pr	96.64	12.19	80.88	110.51
		Na	90.097	17.26	69.46	105.35
	Ni/Ca	Pr	0.032	0.007	0.025	0.041
		Na	0.021	0.003	0.018	0.025
	Pb/Ca	Pr	0.00289	0.00243	0.00079	0.00645
		Na	0.00232	0.00090	0.00109	0.00327
	Sr/Ca	Pr	67.97	10.97	56.57	82.66
		Na	50.82	19.05	33.11	76.67
	Zn/Ca	Pr	0.079	0.040	0.042	0.135
		Na	0.040	0.013	0.027	0.059

(جداول ۵ و ۶، شکل ۷). به طور کلی، لایه نکرئوس تغییرپذیری بین‌ایستگاهی بیشتری را نسبت به لایه پریماتیک به‌ویژه در مورد نسبت‌های، Ba/Ca ($F=25.185$)

تغییرات بین ایستگاهی تجمع عناصر

نسبت‌های عنصر به کلسیم در پوسته‌های صدف *A. anatina* الگوهای مختص لایه و ایستگاه را نشان دادند

تفاوت معنادار بین ایستگاهی در لایه‌های پوسته نشان ندادند. شایان ذکر است که نسبت‌های Mn/Ca در لایه پریزوماتیک در تمامی ایستگاه‌ها بالاتر از لایه نکرئوس بود (جدول ۶).

روند تجمع عناصر در هر ایستگاه

نتایج شش تجزیه و تحلیل واریانس یک طرفه و متعاقباً آزمون‌های Duncan (جدول ۸) تفاوت‌های کاملاً معنی‌داری ($p \leq 0.0001$) را بین غلظت عناصر (نسبت عناصر به کلسیم) در هر سه ایستگاه نشان داد. ترتیب تجمع عناصر به تفکیک لایه‌های پوسته در ایستگاه‌ها به ترتیب صعودی به صورت ذیل خلاصه می‌شود:

جدول ۷: نتایج ۲۸ تجزیه و تحلیل واریانس یک طرفه به منظور آزمون فرضیه‌های صفر مبنی بر فقدان اختلاف معنی‌دار بین ایستگاه‌های نمونه‌برداری از نظر نسبت‌های هر یک از عناصر مورد بررسی به کلسیم در لایه‌های پوسته صدف نمونه‌های دوکفه‌ای گردآوری شده از ایستگاه‌ها (Pr: لایه پریزوماتیک، Na: لایه نکرئوس). حروف یکسان نشان‌دهنده فقدان اختلاف معنی‌دار است ($p < 0.05$), بر اساس نتایج آزمون دانکن).

Pb, Cd, Co, Ni, Zn, Cr, Li, Cu, K, Ba, Mg, Fe < Sr < Mn: ایستگاه ۱- لایه پریزوماتیک
Cd, Pb, Co, Cr, Ni, Cu, Li, Zn, K, Ba, Mg < Fe < Sr < Mn: ایستگاه ۱- لایه نکرئوس
Cd, Pb, Co, Cr, Ni, Zn, Li, Cu, K, Ba, Mg < Fe < Sr < Mn: ایستگاه ۲- لایه پریزوماتیک
Cd, Pb, Co, Cu, Ni, Cr, Li, Zn, Ba, K, Mg < Fe < Sr < Mn: ایستگاه ۲- لایه نکرئوس
Cd, Pb, Co, Ni, Cr, Zn, Li, Cu, K, Ba, Mg < Fe < Sr < Mn: ایستگاه ۳- لایه پریزوماتیک
Cd, Pb, Co, Ni, Cu, Li, Zn, Cr, K, Ba, Mg < Fe < Sr < Mn: ایستگاه ۳- لایه نکرئوس

جدول ۷: نتایج ۲۸ تجزیه و تحلیل واریانس یک طرفه به منظور آزمون فرضیه‌های صفر مبنی بر فقدان اختلاف معنی‌دار بین ایستگاه‌های نمونه‌برداری از نظر نسبت‌های هر یک از عناصر مورد بررسی به کلسیم در لایه‌های پوسته صدف نمونه‌های دوکفه‌ای گردآوری شده از ایستگاه‌ها (Pr: لایه پریزوماتیک، Na: لایه نکرئوس). حروف یکسان نشان‌دهنده فقدان اختلاف معنی‌دار است ($p < 0.05$), بر اساس نتایج آزمون دانکن).

Table 7: One-way ANOVA results (n=28) assessing whether element: Ca levels in the shell layers (Pr: Prismatic, Na: Nacreous) vary significantly among sampling sites. Sampling sites which have a common letter are not significantly different from one another (Duncan's new multiple range test, $p < 0.05$).

Element/Ca	Layer	F-ratio	p-value	Sampling sites		
				1	2	3
Ba	Pr	7.757	0.003	b	a	ab
	Na	25.185	≤ 0.0001	b	a	c
Cd	Pr	1.099	0.353	a	a	a
	Na	0.484	0.623	a	a	a
Co	Pr	0.954	0.403	a	a	a
	Na	4.824	0.020	a	b	ab
Cr	Pr	0.480	0.626	a	a	a
	Na	36.421	≤ 0.0001	a	b	b
Cu	Pr	5.036	0.018	a	a	a
	Na	16.654	≤ 0.0001	b	a	a
Fe	Pr	1.023	0.379	a	a	a
	Na	3.169	0.065	a	a	a
K	Pr	0.779	0.473	a	a	a
	Na	0.816	0.457	a	a	a
Li	Pr	1.650	0.218	a	a	a
	Na	4.111	0.033	b	b	a

Element/Ca	Layer	F-ratio	p-value	Sampling sites		
				1	2	3
Mg	Pr	1.387	0.274	a	a	a
	Na	1.878	0.180	a	a	a
Mn	Pr	2.243	0.134	a	a	a
	Na	0.498	0.615	a	a	a
Ni	Pr	2.901	0.080	a	a	a
	Na	4.812	0.020	ab	b	a
Pb	Pr	1.144	0.339	a	a	a
	Na	4.392	0.067	a	a	a
Sr	Pr	3.911	0.038	ab	b	a
	Na	53.150	≤ 0.0001	b	a	c
Zn	Pr	0.531	0.597	a	a	a
	Na	1.758	0.199	a	a	a

جدول ۸: نتایج شش تجزیه و تحلیل واریانس یک طرفه به منظور آزمون فرضیه‌های صفر مبنی بر فقدان تفاوت معنی‌دار بین عناصر مورد بررسی در این تحقیق (نسبت عناصر به کلسیم) به تفکیک لایه‌های پوسته (Pr: لایه پریماتیک، Na: لایه نکرئوس) و ایستگاه‌های نمونه‌برداری. حروف یکسان نشان‌دهنده فقدان اختلاف معنی‌دار است ($p < 0.05$), بر اساس نتایج آزمون دانکن).

Table 8: Results of six one-way ANOVAs assessing the null hypothesis that there were no significant differences among the element: Ca levels in the shell layers (Pr: Prismatic, Na: Nacreous) of the specimens collected from each of the sampling sites. The elements which have a common letter are not significantly different from one another (Duncan's new multiple range test, $p < 0.05$).

Sampling site	Layer	F-ratio	p-value	B	C	C	C	C	F	K	L	M	M	N	P	Sr	Z
				a	d	o	r	u	e		i	g	n	i	b		n
1	Pr	23.935	≤ 0.0001	a	a	a	a	a	a	a	a	a	c	a	a	b	a
	Na	28.187	≤ 0.0001	a	a	a	a	a	a	a	a	ab	d	a	a	c	a
2	Pr	70.721	≤ 0.0001	a	a	a	a	a	b	a	a	a	d	a	a	c	a
	Na	40.230	≤ 0.0001	a	a	a	a	a	b	a	a	ab	d	a	a	c	a
3	Pr	172.748	≤ 0.0001	a	a	a	a	a	b	a	a	a	d	a	a	c	a
	Na	58.007	≤ 0.0001	a	a	a	a	a	b	a	a	a	d	a	a	c	a

جدول ۹: ضرایب همبستگی پیرسون در مورد روابط بین نسبت عناصر به کلسیم در لایه‌های پوسته (Pr: لایه پریماتیک، Na: لایه نکرئوس) نمونه‌های صدف گردآوری‌شده از ایستگاه‌های نمونه‌برداری ۱، ۲ و ۳ (به ترتیب a، b و c). علامت * نشان‌دهنده معنی‌دار بودن در سطح ≤ 0.05 و علامت ** نشان‌دهنده معنی‌دار بودن در سطح ≤ 0.01 است.

Table 9: Pearson's correlation coefficients for the element: Ca levels in shell layers (Pr: Prismatic, Na: Nacreous) of the specimens collected from sampling sites 1, 2 and 3 (a, b and c, respectively). Statistically significant correlations are shown in bold. Significant correlations are bolded. * Significant at ≤ 0.05 . ** Highly significant at ≤ 0.01 .

are shown in bold. Significant correlations are bolded.														Significant at ≤ 0.05 .										Highly significant at ≤ 0.01 .									
Ba-Pr	Ba-Na	Cd-Pr	Cd-Na	Co-Pr	Co-Na	Cr-Pr	Cr-Na	Cu-Pr	Cu-Na	Fe-Pr	Fe-Na	K-Pr	K-Na	Li-Pr	Li-Na	Mg-Pr	Mg-Na	Mn-Pr	Mn-Na	Ni-Pr	Ni-Na	Pb-Pr	Pb-Na	Sr-Pr	Sr-Na	Zn-Pr	Zn-Na						
Ba-Pr	1																																
Ba-Na	-0.663	1																															
Cd-Pr	0.753	-0.954*	1																														
Cd-Na	0.538	-0.773	0.903*	1																													
Co-Pr	0.888*	-0.715	0.667	0.308	1																												
Co-Na	-0.218	-0.362	0.392	0.613	-0.269	1																											
Cr-Pr	0.911*	-0.391	0.457	0.185	0.877	-0.441	1																										
Cr-Na	-0.218	-0.362	0.392	0.613	-0.269	1.000**	-0.441	1																									
Cu-Pr	-0.360	-0.288	0.025	-0.138	0.051	0.392	-0.345	0.392	1																								
Cu-Na	0.350	-0.806	0.596	0.283	0.644	0.098	0.199	0.098	0.651	1																							
Fe-Pr	0.865	-0.666	0.609	0.235	0.997**	-0.321	0.884*	-0.321	0.060	0.630	1																						
Fe-Na	-0.233	-0.547	0.444	0.520	-0.114	0.867	-0.493	0.867	0.691	0.514	-0.160	1																					
K-Pr	-0.342	0.370	-0.604	-0.870	0.055	-0.523	-0.026	-0.523	0.503	0.199	0.124	-0.263	1																				
K-Na	-0.518	0.342	-0.575	-0.734	-0.207	-0.484	-0.392	-0.484	0.425	0.255	-0.160	-0.096	0.790	1																			
Li-Pr	-0.461	0.113	-0.336	-0.483	-0.057	0.201	-0.240	0.201	0.850	0.272	-0.018	0.334	0.713	0.389	1																		
Li-Na	-0.488	-0.139	0.051	0.177	-0.331	0.864	-0.542	0.864	0.715	0.149	-0.350	0.823	-0.031	-0.132	0.656	1																	
Mg-Pr	0.017	-0.448	0.263	0.058	0.364	0.442	0.081	0.442	0.847	0.594	0.370	0.572	0.347	-0.013	0.816	0.697	1																
Mg-Na	-0.813	0.178	-0.134	-0.162	-0.612	0.650	-0.818	0.650	0.726	0.037	-0.613	0.698	0.207	0.261	0.690	0.892*	0.486	1															
Mn-Pr	0.763	-0.760	0.651	0.271	0.969**	-0.146	0.755	-0.146	0.296	0.773	0.968**	0.070	0.166	-0.109	0.157	-0.129	0.564	-0.402	1														
Mn-Na	-0.153	0.680	-0.717	-0.851	-0.012	-0.661	0.262	-0.661	-0.111	-0.405	0.059	-0.744	0.720	0.324	0.373	-0.303	-0.013	-0.156	-0.045	1													
Ni-Pr	0.752	-0.057	0.146	-0.082	0.688	-0.640	0.940*	-0.640	-0.506	-0.078	0.713	-0.753	0.099	-0.281	-0.259	-0.679	-0.119	-0.849	0.532	0.521	1												
Ni-Na	-0.004	0.227	-0.423	-0.767	0.353	-0.672	0.327	-0.672	0.332	0.245	0.421	-0.444	0.936*	0.619	0.568	-0.346	0.327	-0.109	0.409	0.779	0.431	1											
Pb-Pr	0.458	-0.007	-0.042	-0.352	0.641	-0.477	0.768	-0.477	0.036	0.101	0.688	-0.507	0.516	-0.052	0.360	-0.243	0.397	-0.398	0.622	0.715	0.808	0.751	1										
Pb-Na	-0.036	-0.073	-0.198	-0.570	0.385	-0.508	0.135	-0.508	0.583	0.617	0.434	-0.085	0.873	0.786	0.557	-0.129	0.412	0.037	0.500	0.392	0.123	0.871	0.449	1									
Sr-Pr	-0.118	-0.065	-0.122	-0.348	0.261	0.132	0.124	0.132	0.738	0.333	0.298	0.212	0.643	0.158	0.386	0.533	0.507	0.428	0.716**	0.428	0.067	0.627	0.635	0.538	1								
Sr-Na	-0.429	-0.216	0.075	0.108	-0.185	0.776	-0.453	0.776	0.839	0.312	-0.196	0.818	0.125	-0.020	0.767	0.491	0.820	0.868	0.458	-0.240	-0.612	-0.069	-0.111	0.073	0.667	1							
Zn-Pr	-0.560	0.200	-0.324	-0.293	-0.302	0.502	-0.385	0.502	0.703	-0.019	-0.280	0.438	0.396	0.069	0.897*	0.849	0.737	0.817	-0.107	0.243	-0.392	0.215	0.173	0.134	0.809	0.872	1						
Zn-Na	0.207	-0.256	0.029	-0.367	0.619	-0.281	0.420	-0.281	0.624	0.616	0.662	-0.014	0.753	0.369	0.698	0.080	0.734	0.017	0.743	0.434	0.340	0.845	0.756	0.844	0.832	0.284	0.370	1					

(a)

(a)

	Ba-Pr	Ba-Na	Cd-Pr	Cd-Na	Co-Pr	Co-Na	Cr-Pr	Cr-Na	Cu-Pr	Cu-Na	Fe-Pr	Fe-Na	K-Pr	K-Na	Li-Pr	Li-Na	Mg-Pr	Mg-Na	Mn-Pr	Mn-Na	Ni-Pr	Ni-Na	Pb-Pr	Pb-Na	Sr-Pr	Sr-Na	Zn-Pr	Zn-Na
Ba-Pr	1																											
Ba-Na	0.315	1																										
Cd-Pr	0.101	-0.109	1																									
Cd-Na	0.019	0.226	0.342	1																								
Co-Pr	0.624*	0.199	0.113	-0.360	1																							
Co-Na	0.011	0.334	-0.498	0.002	-0.109	1																						
Cr-Pr	0.563*	0.251	0.241	0.160	0.183	0.359	1																					
Cr-Na	-0.380	0.275	-0.433	0.455	-0.431	0.462	-0.272	1																				
Cu-Pr	0.208	0.332	0.134	0.478	0.431	-0.008	0.080	0.245	1																			
Cu-Na	-0.444	-0.018	-0.040	0.191	-0.390	0.315	-0.111	0.359	-0.231	1																		
Fe-Pr	0.660*	0.269	0.190	-0.315	0.832**	-0.038	0.291	-0.354	0.309	-0.547	1																	
Fe-Na	-0.051	0.195	-0.460	0.129	-0.149	0.895**	0.372	0.618*	0.068	0.428	-0.110	1																
K-Pr	0.369	0.120	-0.052	-0.264	0.820**	-0.075	0.034	-0.264	0.664*	-0.490	0.654*	-0.122	1															
K-Na	-0.146	-0.024	-0.271	-0.216	-0.001	0.045	-0.277	0.269	0.014	-0.196	-0.101	0.055	-0.043	1														
Li-Pr	0.527	0.062	0.490	0.058	0.394	-0.379	0.099	-0.621*	0.213	-0.323	0.349	-0.593*	0.377	-0.259	1													
Li-Na	-0.012	-0.048	-0.108	0.101	-0.212	-0.308	-0.166	0.137	0.029	-0.037	-0.316	-0.151	-0.010	0.196	0.155	1												
Mg-Pr	0.412	0.091	0.490	0.388	-0.018	-0.285	0.279	-0.379	-0.019	0.243	-0.084	-0.328	-0.253	-0.310	0.605*	0.072	1											
Mg-Na	0.278	0.618*	-0.184	0.120	-0.290	0.067	0.283	0.073	-0.389	0.200	-0.279	0.155	-0.399	-0.175	-0.005	0.613*	0.288	1										
Mn-Pr	0.118	0.083	-0.169	0.080	-0.026	0.402	0.523	0.170	0.164	0.271	-0.144	0.553*	-0.064	0.332	-0.263	0.142	0.171	0.163	1									
Mn-Na	0.065	0.351	-0.216	0.324	-0.015	0.313	0.137	0.699**	0.352	0.132	0.046	0.555*	-0.107	0.493	-0.530	0.092	-0.156	0.067	0.587*	1								
Ni-Pr	0.396	0.223	0.498	-0.052	0.662*	-0.088	0.308	-0.411	0.575*	-0.409	0.728**	-0.214	0.712**	-0.141	0.620*	-0.180	0.110	-0.459	-0.015	-0.134	1							
Ni-Na	-0.541	-0.387	0.252	0.348	-0.100	-0.243	-0.433	0.266	0.335	0.238	-0.325	-0.052	0.102	-0.076	-0.168	0.019	-0.265	-0.375	-0.297	-0.070	-0.066	1						
Pb-Pr	0.312	0.166	-0.022	-0.251	0.789**	0.061	0.078	-0.080	0.648*	-0.462	0.798**	0.061	0.897**	0.012	0.141	-0.231	-0.402	-0.542	-0.026	0.142	0.734**	0.065	1					
Pb-Na	-0.229	-0.312	0.290	-0.199	0.241	-0.041	-0.378	0.064	-0.029	0.167	0.330	0.007	0.127	-0.024	-0.036	-0.334	-0.297	-0.495	-0.413	-0.056	0.242	0.448	0.346	1				
Sr-Pr	0.701**	0.286	0.172	0.241	0.024	0.066	0.719**	-0.230	-0.112	-0.035	0.109	0.096	-0.212	-0.178	0.322	0.299	0.641*	0.717**	0.434	0.156	0.028	-0.623*	-0.286	-0.541	1			
Sr-Na	-0.014	0.092	0.014	0.080	0.329	0.006	-0.377	0.053	0.318	0.216	0.045	-0.065	0.431	-0.286	0.353	0.068	-0.033	-0.086	-0.462	-0.340	0.188	0.528	0.236	0.380	-0.337	1		
Zn-Pr	0.348	0.060	0.064	-0.260	0.859**	-0.142	0.023	-0.338	0.626*	-0.460	0.700**	-0.184	0.967**	-0.142	0.359	-0.198	-0.226	-0.512	-0.172	-0.174	0.717**	0.185	0.902**	0.248	-0.287	0.446	1	
Zn-Na	-0.014	0.092	0.014	0.080	0.329	0.006	-0.377	0.053	0.318	0.216	0.045	-0.065	0.431	-0.286	0.353	0.068	-0.033	-0.086	-0.462	-0.340	0.188	0.528	0.236	0.380	-0.337	1.000**	0.446	1

	Ba-Pr	Ba-Na	Cd-Pr	Cd-Na	Co-Pr	Co-Na	Cr-Pr	Cr-Na	Cu-Pr	Cu-Na	Fe-Pr	Fe-Na	K-Pr	K-Na	Li-Pr	Li-Na	Mg-Pr	Mg-Na	Mn-Pr	Mn-Na	Ni-Pr	Ni-Na	Pb-Pr	Pb-Na	Sr-Pr	Sr-Na	Zn-Pr	Zn-Na
Ba-Pr	1																											
Ba-Na	0.927	1																										
Cd-Pr	0.534	0.379	1																									
Cd-Na	-0.061	-0.141	-0.728	1																								
Co-Pr	0.863	0.614	0.539	0.152	1																							
Co-Na	0.882	0.642	0.603	0.069	0.138	1																						
Cr-Pr	0.411	0.554	0.695	-0.894	0.051	0.132	1																					
Cr-Na	0.690	0.488	0.021	0.633	0.853	0.810	-0.375	1																				
Cu-Pr	0.910	0.893*	0.377	-0.172	0.578	0.609	0.583	0.446	1																			
Cu-Na	0.925	0.861*	0.195	0.154	0.695	0.699	0.282	0.699	0.943	1																		
Fe-Pr	0.743	0.603	-0.027	0.618	0.815	0.774	-0.294	0.595	0.567	0.802	1																	
Fe-Na	0.827	0.621	0.241	0.433	0.945	0.919	-0.160	0.492	0.582	0.776	0.684	1																
K-Pr	0.542	0.575	-0.415	0.719	0.449	0.401	-0.331	0.786	0.554	0.778	0.873	0.706	1															
K-Na	-0.327	-0.620	0.421	-0.202	0.096	0.101	-0.190	-0.138	-0.637	-0.640	-0.317	-0.115	-0.688	1														
Li-Pr	0.598	0.558	0.947	-0.817	0.436	0.510	0.880	-0.072	0.567	0.334	-0.061	0.165	-0.330	0.137	1													
Li-Na	0.674*	0.635*	0.584	-0.228	0.757	0.790	0.580	0.531	0.572	0.907	0.606	0.694	0.447	-0.389	0.697	1												
Mg-Pr	0.337	-0.040	0.500	0.156	0.754	0.739	-0.266	0.591	-0.081	0.057	0.442	0.629	-0.030	0.700	0.223	0.193	1											
Mg-Na	0.259	0.094	0.702	-0.786	0.334	0.397	0.620	-0.192	0.095	-0.106	-0.273	0.007	-0.657	0.620	0.859	0.316	0.488	1										
Mn-Pr	-0.424	-0.335	-0.757	0.911	-0.100	-0.182	0.356	0.354	-0.562	-0.263	0.288	0.131	0.370	0.109	-0.916	-0.586	0.182	-0.689	1									
Mn-Na	0.102	0.459	-0.085	-0.426	-0.414	-0.371	0.653	-0.447	0.500	0.291	-0.276	-0.378	0.075	-0.768	0.234	0.275	-0.874	-0.173	-0.580	1								
Ni-Pr	0.615	0.643	-0.334	0.662	0.506	0.464	-0.258	0.803	0.622	0.831	0.893	0.743	0.652	-0.690	-0.243	0.526	-0.005	-0.592	0.294	0.095	1							
Ni-Na	-0.430	-0.736	0.097	0.170	0.070	0.043	-0.544	0.031	-0.762	-0.649	-0.152	-0.031	-0.457	0.927	-0.217	-0.549	0.704	0.294	0.473	-0.908	-0.487	1						
Pb-Pr	-0.111	-0.095	-0.847	0.613	-0.011	-0.090	-0.818	0.512	-0.116	0.178	0.538	0.306	0.757	-0.402	-0.862	-0.242	-0.093	-0.914	0.857	-0.197	0.695	-0.031	1					
Pb-Na	-0.689	-0.897	-0.326	0.411	-0.231	-0.279	-0.775	-0.063	-0.918	-0.756	-0.216	-0.211	-0.327	0.716	-0.594	-0.809	0.410	-0.102	0.734	-0.788	-0.390	0.905	0.281	1				
Sr-Pr	0.467	0.607	0.698	-0.865	0.101	0.181	0.196	-0.317	0.635	0.344	-0.232	-0.101	-0.273	-0.225	0.886	0.631	-0.613*	-0.721*	0.462	0.654	-0.198	-0.573	-0.790	-0.808	1			
Sr-Na	0.827	0.733	0.906	-0.569	0.706	0.763	0.734	0.275	0.729	0.588	0.28																	

(b)

(c)

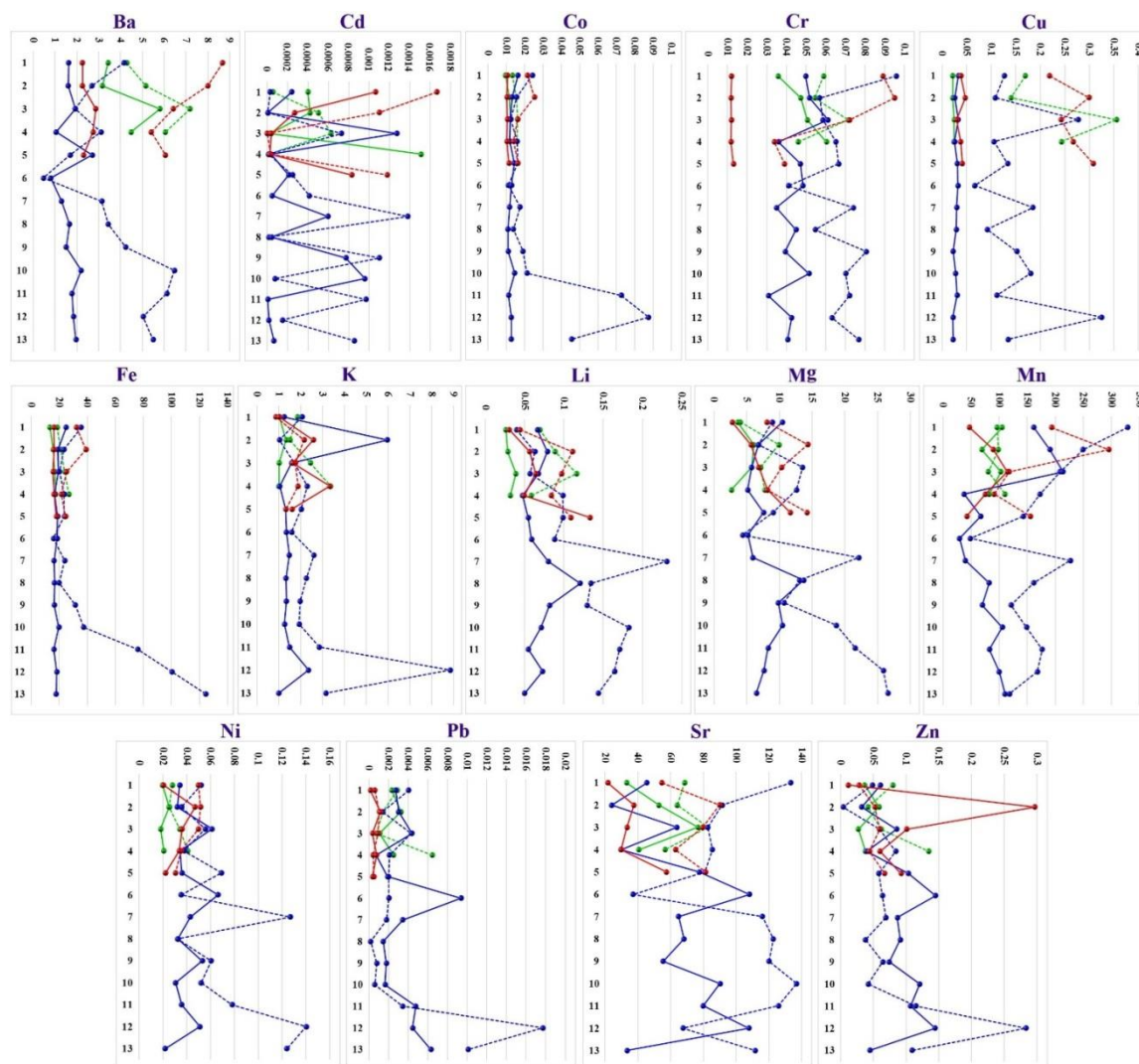
کادمیم (Cd/Ca و Pb/Ca) هیچ همبستگی معناداری نشان ندادند ($r=0.12, p>0.05$) در ایستگاه ۳، استرانسیوم (Sr/Ca) در هر دو لایه پوسته همبستگی منفی با منیزیم (Mg/Ca) داشت. فقدان همبستگی‌های معنادار برای Mn/Ca با Fe/Ca در هر دو لایه، در ایستگاه ۳ نیز مشاهده شد.

گروه‌بندی عناصر در پوسته

تجزیه و تحلیل خوشه‌ای سلسله مراتبی نسبت‌های عناصر به کلسیم در پوسته صدف‌ها (شکل ۸) خوشه‌بندی را به تفکیک لایه‌ها و ایستگاه‌های نمونه‌برد

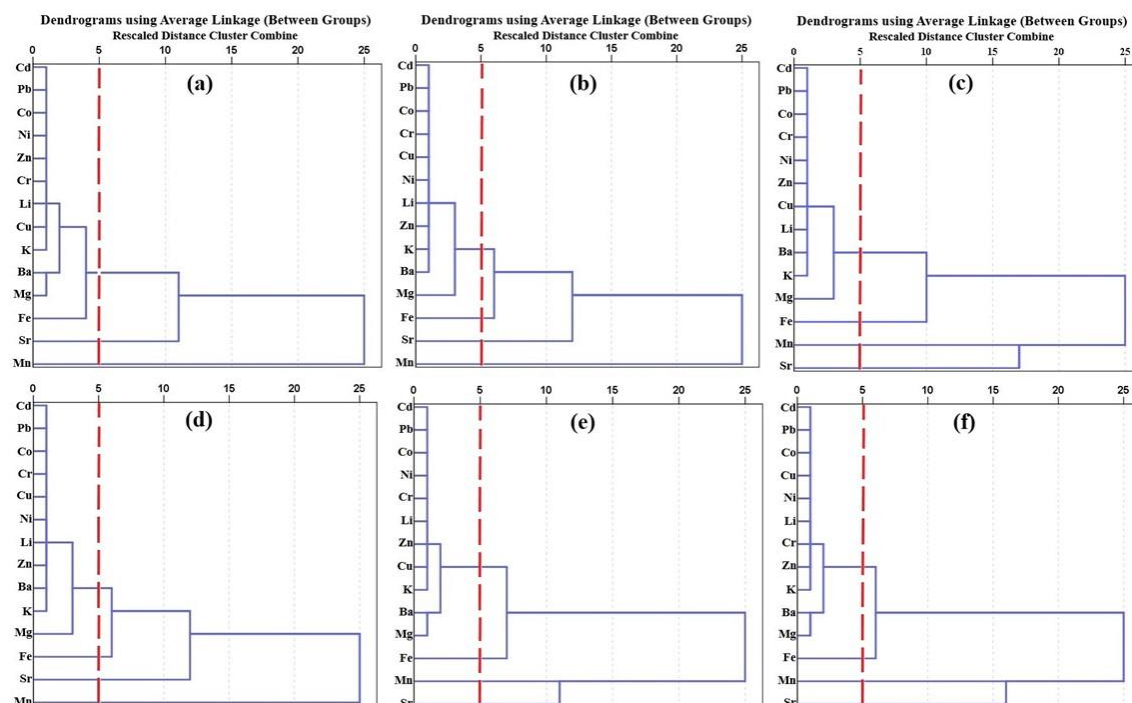
عنصر در چهار گروه خوشه بندی شدند: (۱) Cd, Pb, Co, (۲) Mn(۳), Fe(۲), Cr, Ni, Zn, Cu, Li, Ba, K, Mg و (۴) Sr. در ایستگاه ۳ نیز گروه بندی عناصر مشابه ایستگاه ۲ بود و Mn و Sr مجدداً از سایر عناصر جدا شدند.

جداگانه ای را تشکیل می دهند. در ایستگاه ۱ و لایه پریماتیک، عناصر در سه گروه خوشه بندی شده اند: (۱) Cd, (۲) Pb, Co, Ni, Zn, Cr, Li, Cu, K, Ba, Mg, Fe و (۳) Mn. در لایه نکرئوس الگوی مشابهی مشاهده گردید اما از Fe گروه اصلی جدا شد. در ایستگاه ۲، در هر دو لایه،



شکل ۷: نسبت های عناصر به کلسیم اندازه گیری شده در نقاط انتخابی در لایه های پریماتیک (خطوط نقطه چین) و نکرئوس (خطوط ممتد) در مقاطع عرضی پوسته صدف نمونه های *Anodonta anatina* گردآوری شده از سه ایستگاه نمونه برداری (ایستگاه های ۱، ۲ و ۳ به ترتیب با رنگ های قرمز، آبی و سبز نشان داده شده اند). محور عمودی نشان دهنده نقاط تجزیه و تحلیل متوالی از ناحیه آمو تا حاشیه شکمی است (اعداد نشان دهنده سن لایه های مربوطه بر حسب سال است). محور افقی نسبت های اندازه گیری شده (عنصر به کلسیم) را بر حسب میلی مول بر مول نشان می دهد.

Figure 7: Element-to-calcium ratios measured at selected points along the prismatic (dashed lines) and nacreous (solid lines) shell layers in cross-sections of *Anodonta anatina* specimens collected from three sampling sites (Sites 1, 2, and 3, represented by red, blue, and green lines, respectively). The vertical axis represents sequential analysis points from the umbo to the ventral margin (numbers indicate the age of the corresponding layers), while the horizontal axis shows the measured ratios in mmol/mol.



شکل ۸: طبقه‌بندی عناصر انتخابی (نسبت عناصر به کلسیم) در لایه‌های نمونه‌های صدف گردآوری شده از ایستگاه‌های نمونه‌برداری a: ایستگاه ۱، لایه پریماتیک، b: ایستگاه ۱، لایه نکرئوس، c: ایستگاه ۲، لایه پریماتیک، d: ایستگاه ۲، لایه نکرئوس، e: ایستگاه ۳، لایه پریماتیک، f: ایستگاه ۳، لایه نکرئوس)، بر اساس تجزیه و تحلیل خوشه‌ای سلسله مراتبی (HCA) و بر مبنای پیوند میانگین و فواصل اقلیدسی. خط چین‌های قرمز به منظور گروه‌بندی خوشه‌ها استفاده شده است.

Figure 8: The classification of selected elements (elements: Ca) in the shell layers of the specimens collected from the sampling sites (a: Site1-Prismatic, b: Site1-Nacreous, c: Site2-Prismatic, d: Site2-Nacreous, e: Site3-Prismatic, f: Site3-Nacreous), based on hierarchical cluster analysis (HCA) derived by average linkage clustering with Euclidean distances. The red dashed lines are used to show cluster partitioning.

بحث

تخلیه‌های صنعتی و منابع زمین‌شناسی مستند کرده‌اند، همخوانی دارد (Jamshidi-Zanjani and Saeedi, 2013; Schneider *et al.*, 2021). سطوح بالای باریم در ایستگاه ۳ (جدول ۱) ممکن است، نشان‌دهنده ورودی‌های ناشی از رواناب زمینی^۴ یا فعالیت‌های انسانی باشد (Schneider *et al.*, 2021). در مقابل، بالاترین غلظت‌های کادمیم و سرب در ایستگاه ۲ (جدول ۱)، احتمالاً آلودگی محلی ناشی از منابع کشاورزی یا شهری است (Zare Khosheghbal *et al.*, 2013). یافته‌های مربوط به دانه‌بندی و ماده آلی کل (جدول ۲)، حاکی از آن است که رسوبات ریزدانه و غنی از مواد آلی، به طور موثر بقایای آلی را انباشته و حفظ می‌کنند (Luoma and Rainbow, 2008). هدایت الکتریکی بالاتر

تحلیل تلفیقی بایگانی‌های زمین‌شیمیایی رسوب و صدف، کنترل‌های پیچیده‌ای بر توزیع عناصر را آشکار می‌سازد که ناهمگونی مکانی در ترکیب رسوب، تنظیم زیستی^۱ در زیست‌کانی‌سازی^۲ صدف و همزمانی زمانی^۳ بین این دو سابقه ثبت شده را دربرمی‌گیرد. تفاوت‌های مشاهده شده در زمین‌شیمی رسوب (جدول ۲، شکل ۵) بینش‌هایی در مورد شرایط محیطی، تأثیرات انسانی و کنترل‌های زیستی بر جذب عناصر ارائه می‌دهد. تغییرات معنادار بین‌ایستگاهی با مطالعات پیشین که ناهمگونی فضایی را در رسوبات تالاب به دلیل ورودی‌های متفاوت از سیستم‌های رودخانه‌ای،

¹ Biological regulation

² Biomineralization

³ Temporal synchrony

⁴ Terrestrial runoff

آب‌شناختی^۳ منحصربه فرد یا اثرات حیاتی فیزیولوژیک^۴ را منعکس کند (Schöne *et al.*, 2023). عدم ارتباط بین فراهمی محیطی^۵ و ترکیب پوسته برای عناصری مانند Cd، Fe، K، Mg، Mn و Zn (جدول ۷) اهمیت تنظیم زیستی^۶ را در جذب عناصر برجسته می‌کند (Dick *et al.*, 2007). نسبت‌های ثابت Mg/Ca در بین ایستگاه‌ها (جدول ۷) به‌ویژه از این تفسیر حمایت می‌کند، زیرا مشخص شده است که منیزیم در نرم‌تنان دوکفه‌ای آب شیرین به‌شدت تحت کنترل فیزیولوژیک است (Lazareth *et al.*, 2013). غنی‌شدگی^۷ منگنز در لایه پرزوماتیک در تمامی ایستگاه‌ها (جدول ۶) با یافته‌های Pourang و همکاران (۲۰۱۴) در مورد صدف دو کفه‌ای *Pinctada radiata* مطابقت دارد و ممکن است ناشی از ارتباط آن با نوارهای رشد غنی از مواد آلی تشکیل‌شده در دوره‌های کاهش رشد پوسته باشد (Siegele *et al.*, 2001).

روابط پیچیده بین زمین‌شیمی رسوب و صدف، نقش کنترل‌های فیزیولوژیک در جذب عناصر را تأکید می‌کند (Schöne *et al.*, 2010; Lazareth *et al.*, 2013). تطابق تغییرات مس و باریم در صدف‌ها با غلظت‌های رسوب (جداول ۱ و ۷)، نشان‌دهنده آن است که جذب آنها ممکن است، فراهمی محیطی را منعکس کند. این نتایج از قابلیت استفاده از پوسته نرم‌تنان دوکفه‌ای به عنوان شاخص‌های زیستی برای آلودگی مس (Becker *et al.*, 2005; Pourang *et al.*, 2014) و تأثیر مستقیم باریم از شیمی آب حمایت می‌کند (Fröhlich *et al.*, 2022). در مقابل عدم تطابق تغییرات سرب و روی در صدف‌ها با غلظت‌های رسوب (جداول ۱ و ۷)، نقش تنظیم زیستی را برجسته می‌کند که احتمالاً به دلیل جذب گزینشی یا مکانیسم‌های سم‌زدایی است (Dick *et al.*, 2007; Schöne *et al.*, 2011).

نسبت‌های ثابت Zn/Ca در بین ایستگاه‌ها (جدول ۷) نیز بر تأثیر کنترل‌های فیزیولوژیک بر جذب فلزات کمیاب تأکید

در ایستگاه ۲ و مقادیر پایین‌تر پتانسیل اکسایش-کاهش در ایستگاه‌های ۱ و ۳ (جدول ۲) نشان می‌دهد که این ایستگاه‌ها شرایط احیایی بیشتری را تجربه می‌کنند که ممکن است بر تحرک و فراهمی زیستی فلزات تأثیر بگذارد (Esmacilzadeh *et al.*, 2021). فراسنجه‌های فیزیوشیمیایی ارائه‌شده در شکل ۶ نیز تأثیر شرایط محیطی را آشکار می‌سازد. برای مثال، ماده آلی کل بالاتر و رسوبات درشت‌دانه‌تر در ایستگاه ۱ (شکل ۶) ممکن است، به دلیل شکل‌گیری کمپلکس آلی، جذب فلز را افزایش دهد (Luoma and Rainbow, 2008). در مقابل، شرایط احیایی در ایستگاه ۲ احتمالاً موجب افزایش میزان انحلال اکسیدهای آهن و منگنز می‌شود و در نتیجه، تحرک فلزات کمیاب مرتبط را افزایش می‌دهد (Mehdizadeh *et al.*, 2023). رسوبات ریزدانه‌تر در ایستگاه ۳ (شکل ۶) سطح بالاتری برای جذب فلزات ارائه می‌کند که به طور بالقوه غلظت‌های بالای باریم و استرانسیم را توضیح می‌دهد (Schneider *et al.*, 2021).

تغییرپذیری بیشتر بین ایستگاهی در لایه نکرئوس (جدول ۷) از این فرضیه حمایت می‌کند که این لایه به دلیل سرعت رشد سریع‌تر و ریزساختار^۱ متفاوتش، به نوسانات محیطی حساس‌تر است (Pourang *et al.*, 2014). الگوی مکانی متمایز نسبت‌های Ba/Ca، با بالاترین مقادیر در ایستگاه ۳ (شکل ۷، جدول ۶)، ممکن است شکوفایی‌های جلبکی موضعی را منعکس کند، زیرا جذب باریم در پوسته نرم‌تنان دوکفه‌ای تا حدود زیادی با تولیدات اولیه جلبکی ارتباط دارد (Fröhlich *et al.*, 2022). زی‌توده جلبکی بالاتر در اطراف ایستگاه ۳ می‌تواند از مطالعات پیشین در منطقه نیز استنباط شود (Fallahi *et al.*, 2016; Bagheri *et al.*, 2025). زمان اوج‌های^۲ مقادیر باریم در پوسته صدف‌ها با چرخه‌های شناخته‌شده شکوفایی جلبکی در تالاب انزلی مطابقت دارد (Marali *et al.*, 2017). تفاوت در مقادیر Ba/Ca بین ایستگاه‌ها ممکن است به دلیل تغییرات در ورودی مواد مغذی یا زمان ماندگاری آب باشد. مقادیر بالاتر Sr/Ca در ایستگاه ۲ (جدول ۶) ممکن است، شرایط

³ Hydrological

⁴ Physiological vital effects

⁵ Environmental availability

⁶ Biological regulation

⁷ Enrichment

¹ Microstructure

² Peaks

می‌کند (Lazareth *et al.*, 2013). عدم تفاوت معنادار در نسبت‌های Fe/Ca و Mn/Ca در پوسته صدف‌ها بین ایستگاه‌ها (جدول ۷)، به رغم تغییرات در غلظت‌های رسوب، حاکی از آن است که این عناصر به‌شدت با فرایندهای زیستی تنظیم می‌شوند. توزیع اختصاصی لایه‌های منگنز (جدول ۶) اهمیت در نظر گرفتن ریزساختار پوسته را هنگام تفسیر پروفایل‌های عنصری تأکید می‌کند (Shirai *et al.*, 2014). تفاوت‌های مشاهده‌شده لزوم احتیاط هنگام استفاده از پوسته نرم تنان دوکفه‌ای به عنوان نمایه‌های محیطی را برجسته می‌سازد. اگرچه برخی عناصر (Ba, Cu) ممکن است به طور قابل اعتمادی شرایط محیطی را منعکس کنند، اما سایر عناصر (Pb, Zn) به طور موثرتری تحت تأثیر عوامل زیستی قرار دارند. این یافته‌ها با مطالعات پیشین که بر کنش متقابل بین سیگنال‌های محیطی و اثرات حیاتی در شیمی پوسته نرم تنان دوکفه‌ای تأکید کرده‌اند، همسو است (Poulain *et al.*, 2015; Schöne *et al.*, 2023).

در جدول ۴، تجزیه و تحلیل همبستگی Pearson بین میزان تجمع عناصر و فراسنجه‌های مورد بررسی در لایه‌های مختلف رسوبات ارائه شده است. همبستگی منفی بین ماده آلی کل و پتانسیل اکسایش-کاهش در ایستگاه ۱، نشان‌دهنده انباشت ماده آلی تحت شرایط احیایی است (Mehdizadeh *et al.*, 2023). ارتباط قوی آهن و باریم با ذرات ریز (GS5) با پوشش‌های اکسید آهن روی ذرات رسی و جذب باریم روی رسوبات دانه‌ریز مطابقت دارد. همبستگی بین Pb، Cd و ماده آلی کل در ایستگاه ۲ نشان می‌دهد که ماده آلی نقش مهمی در انباشت این فلزات ایفاء می‌کند (Luoma and Rainbow, 2008). همبستگی قوی در مورد سرب ممکن است، بیشتر منعکس کننده ورودی‌های تاریخی انسان ساخت باشد (Zare Khosheghbal *et al.*, 2021; Schneider *et al.*, 2013). رفتار حساس به وضعیت اکسایش-کاهش منگنز با همبستگی منفی آن با پتانسیل اکسایش-کاهش (جدول ۴) تأیید می‌شود (Poulain *et al.*, 2015). همبستگی مثبت بین pH و هدایت الکتریکی در ایستگاه ۳ پیشنهاد می‌کند که شرایط قلیایی با غلظت‌های یونی بالاتر مرتبط بوده است (Zhang *et al.*, 2023).

دسته‌بندی‌های متمایز آشکارشده با تجزیه و تحلیل خوشه‌ای سلسله‌مراتبی (شکل ۴)، رفتارهای زمین‌شیمیایی مشترک، تأثیرات محیطی و کنترل‌های زیستی را منعکس می‌کند. جدایی مداوم آهن در رسوبات احتمالاً به دلیل غلبه آن به عنوان یک عنصر زمین‌زاد و ارتباط آن با ماده آلی و فرایندهای حساس به وضعیت اکسایش-کاهش است (Luoma and Rainbow, 2008). گروه‌بندی فلزات کمیاب در ایستگاه‌های ۱ و ۲ (شکل ۴) نشان‌دهنده منابع انسانی یا دیاژنزی مشترک است که احتمالاً ناشی از تخلیه‌های صنعتی یا رواناب‌های کشاورزی است (Schneider *et al.*, 2021). جدایی پتاسیم و منیزیم ممکن است، چرخه زمین‌شیمیایی متمایز آنها را منعکس کند (Zhang *et al.*, 2023). خوشه‌بندی منگنز با پتاسیم در ایستگاه ۲ (شکل ۴)، نشان‌دهنده نقش اکسیدهای منگنز در جذب فلزات قلیایی است، زیرا چرخه منگنز به تغییرات اکسایش-کاهش حساس بوده و اغلب با تجزیه مواد آلی مرتبط است (Mehdizadeh *et al.*, 2023). خوشه‌بندی ساده‌شده در ایستگاه ۳ (شکل ۴) ممکن است، نشان‌دهنده تأثیر کمتر فعالیت‌های انسانی یا ترکیب رسوبی یکنواخت‌تر باشد، به همراه همراهی Ba با سایر فلزات کمیاب که نشان‌دهنده ورودی مشترک زمینی یا فیتوپلانکتون‌محور است (Fröhlich *et al.*, 2022).

در پوسته‌ها، جداسازی مکرر منگنز و استرانسیوم (شکل ۸) احتمالاً به دلیل کنترل‌های شدید محیطی و فیزیکولوژیک آنهاست (Schöne *et al.*, 2023). خوشه‌بندی کادمیوم، سرب و کبالت در برخی لایه‌ها (شکل ۸)، نشان‌دهنده تنظیم متابولیک مشترک یا قرار گرفتن در معرض آلودگی است (Becker *et al.*, 2005). گروه‌بندی قوی باریم با پتاسیم و منیزیم در لایه نکرئوس در ایستگاه ۳ (شکل ۸) ممکن است، منعکس‌کننده تأثیرات فصلی فیتوپلانکتون‌ها باشد (Fröhlich *et al.*, 2022). الگوهای همبستگی ویژه لایه‌ها (جدول ۹) (همبستگی قوی Mn-Fe در لایه پریزوماتیک در ایستگاه ۱)، از رسوب هم‌زمان آنها در نوارهای رشد غنی از مواد آلی حمایت می‌کند (Siegele *et al.*, 2001) در حالی که فقدان همبستگی Sr با سایر عناصر با نقش آن به عنوان یک نمایه دما سازگار است (Poulain *et al.*, 2015).

تولید اولیه و مس برای آلودگی) از تعدیل زیستی^۱ (منگنز در نوارهای رشد و سم‌زدایی سرب)، هنگام بازسازی شرایط گذشته تأکید می‌کنند.

رویکرد دو نمایه‌ای اتخاذ شده در این تحقیق یک چارچوب مستحکم برای ارزیابی پویایی‌های منبع تا مقصد^۲ زیست‌فراهمی^۳ و پاسخ‌های بوم‌شناختی در اکوسیستم‌های تالابی ارائه می‌دهد. با این حال، قدرت تفسیر چنین بایگانی‌هایی می‌تواند از طریق بهینه‌سازی‌های روش‌شناختی در پژوهش‌های آتی افزایش یابد. برای مثال، استفاده از گونه‌های نرم‌تن دوکفه‌ای با عمر طولانی‌تر می‌تواند ثبت زمانی^۴ را گسترش دهد و وضوح زمانی^۵ را بهبود بخشد. علاوه بر این، به‌کارگیری روش‌های تاریخ‌گذاری ایزوتوپی^۶ (Pb^{210} و Cs^{137}) برای مغزه‌های رسوبی، مدل‌های سن-عمق^۷ دقیق‌تری ارائه داده است و همبستگی بین افزایش رشد پوسته و رویدادهای رسوبی را اصلاح خواهد کرد. پژوهش‌های آینده می‌توانند از تحلیل سامانه‌های ایزوتوپی اضافی ($\delta^{18}O$ ، $\delta^{13}C$ ، ایزوتوپ‌های فلزی) نیز در هر دو نمونه صدف و رسوب بهره‌مند شوند تا ورودی‌های انسانی از زمینه‌های طبیعی را بهتر متمایز کنند و چرخه زیست‌زمین‌شیمیایی^۸ تحت شرایط اکسایش-کاهش مختلف را روشن سازند.

تشکر و قدردانی

از کلیه همکاران محترم در پژوهشکده آبی‌پروری آبهای داخلی که به‌نحوی در اجرای این پروژه مشارکت و همکاری داشتند به‌ویژه آقایان علیرضا میرزاجانی، علی عابدینی، محمد صیاد بورانی، سیامک باقری جونقانی و رضا محمدی دوست نویری صمیمانه تشکر و قدردانی می‌گردد.

همبستگی منفی Sr-Mg در ایستگاه ۳ (جدول ۹)، الگویی است که قبلاً در دوکفه‌ای‌های آب شیرین تحت استرس فیزیولوژیک مشاهده شده است (Lazareth *et al.*, 2013). رفتارهای خوشه‌بندی مشابه عناصری مانند آهن و فلزات کمیاب در رسوبات و پوسته صدف‌ها، نشان‌دهنده همپوشانی کنترل‌های محیطی و زیستی است.

رفتار متمایز منگنز و استرانسیم در پوسته‌ها، واسطه‌گری زیستی قوی آنها را برجسته می‌کند (Shirai *et al.*, 2014). ارتباط متغیر باریم، نقش دوگانه آن را به عنوان نمایه تولید اولیه و ردیاب زمینی برجسته می‌کند (Fröhlich *et al.*, 2022). جدایی مداوم منگنز و استرانسیم در صدف‌ها (شکل ۸) ارزش آنها را به عنوان شاخص‌های محیطی، به رغم ناهمگونی رسوب، تأکید می‌کند (Siegele *et al.*, 2001; Poulain *et al.*, 2015).

هماهنگی بین سیگنال‌های ژئوشیمیایی پوسته و رسوب بسیار وابسته به عنصر است. همبستگی قوی Ba/Ca به‌ویژه در لایه پریزوماتیک، کاربرد آن را به عنوان یک نمایه محیطی برای تولید اولیه فیتوپلانکتونی تقویت می‌کند (Fröhlich *et al.*, 2022). سیگنال بسیار قوی‌تر باریم در لایه پریزوماتیک در مقایسه با لایه نکرئوس (شکل ۷)، نشان‌دهنده جذب ترجیحی است که احتمالاً به دلیل محتوای آلی بالاتر است (Siegele *et al.*, 2001). همزمانی معنادار برای Cu/Ca در ایستگاه ۳، قابلیت اطمینان مس را به عنوان ردیاب آلودگی تأکید می‌کند (Becker *et al.*, 2005). در مقابل، عدم همبستگی معنادار برای منگنز، سرب، روی و کادمیم، تنظیم فیزیولوژیک یا سم‌زدایی غالب را منعکس می‌کند. رفتار وابسته به زمینه St/Ca، با یک همبستگی معکوس در ایستگاه ۲ که نشان‌دهنده یک پاسخ فیزیولوژیک تأخیری به تغییرات دما یا شوری است، عوامل محرک چندمتغیره را در این ایستگاه برجسته می‌سازد (Poulain *et al.*, 2015). این نتایج بر ضرورت رویکردهای چندنمایه‌ای و مختص به لایه تأکید می‌کنند، زیرا لایه‌های پریزوماتیک عموماً سیگنال‌های محیطی را برای عناصر کلیدی مانند Ba با اطمینان بیشتری نسبت به لایه‌های نکرئوس ثبت می‌کنند. این یافته‌ها بر اهمیت حیاتی تفکیک عوامل محرک محیطی (باریم برای

¹ Biological modulation

² Source-to-sink dynamics

³ Bioavailability

⁴ Chronological record

⁵ Temporal resolution

⁶ Isotopic dating

⁷ Age-depth models

⁸ Biogeochemical cycling

منابع

- invertebrate larval tracking. *Limnology and Oceanography*, 50(1):48-61. DOI:10.4319/lo.2005.50.1.0048
- Brosset, C., Höche, N., Shirai, K., Nishida, K., Mertz-Kraus, R. and Schöne, B.R., 2022.** Strong coupling between biomineral morphology and Sr/Ca of *Arctica islandica* (Bivalvia)- Implications for shell Sr/Ca-based temperature estimates. *Minerals*, 12:500. DOI:10.3390/min12050500
- Coral-Carrillo, K., Ruiz-Gutiérrez, G., Gómez-Arozamena, J. and Viguri, J.R., 2023.** Sedimentation Rate and Contamination Levels Profile of Potentially Toxic Elements in the Limoncocha Lagoon RAMSAR Wetland in the Ecuadorian Amazon. *Environments*, 10:2. DOI:10.3390/environments10010002
- Dick, D., Philipp, E., Kriews, M. and Abele, D., 2007.** Is the umbo matrix of bivalve shells (*Laternula elliptica*) a climate archive? *Aquatic Toxicology*, 84:450–456. DOI:10.1016/j.aquatox.2007.07.005
- Esmailzadeh, M., Karbassi, A. and Moattar, F., 2016.** Assessment of metal pollution in the Anzali Wetland sediments using chemical partitioning method and pollution indices. *Acta Oceanologica Sinica*, 35:28–36. DOI:10.1007/s13131-016-0920-z
- Esmailzadeh, M., Mahmoudpuor, E., Haghghat, S., Esmailzadeh, S., Aliani, H. and Yazdanfar, N., 2021.** Contamination and ecological risk assessment of trace elements in sediments of the Anzali Wetland, Northern Iran. *Water Science and Technology*, 84(9):2578-2590. DOI:10.2166/wst.2021.455
- Abbasi, A., 2019.** ²¹⁰Pb and ¹³⁷Cs based techniques for the estimation of sediment chronologies and sediment rates in the Anzali Lagoon, Caspian Sea. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 322:319–330. DOI:10.1007/s10967-019-06739-8
- Armiento, G., Barsanti, M., Caprioli, R., Chiavarini, S., Conte, F., Crovato, C., De Cassan, M., Delbono, I., Montereali, M.R., Nardi, E., Parrella, L., Pezza, M., Proposito, M., Rimauro, J., Schirone, A. and Spaziani, F., 2022.** Heavy metal background levels and pollution temporal trend assessment within the marine sediments facing a brownfield area (Gulf of Pozzuoli, Southern Italy). *Environmental Monitoring and Assessment*, 194:814. DOI:10.1007/s10661-022-10480-3
- Asadi, H., Ebrahimi, E., Rahmani, M. and Alidoust, E., 2025.** Quantifying the contribution of sediment sources upstream of Anzali wetland in north Iran using the fingerprinting technique. *Hydrology Research*, 56(3):213–232. DOI:10.2166/nh.2025.114
- Bagheri, S., Mirzajani, A., Khatib Haghighi, S., Madadi, F., 2025.** Distribution and abundance of phytoplankton in the Anzali Wetland in 2023, and comparing it with three decades. *Journal of Aquatic Ecology*, 15(1):20-34 (in Persian).
- Becker, B.J., Fodrie, F.J., McMillan, P.A. and Levin L.A., 2005.** Spatial and temporal variation in trace elemental fingerprints of mytilid mussel shells: A precursor to

- Fallahi, M., Makaremi, M. and Khatib, S., 2016.** Phytoplankton population structure of the Anzali Wetland (2010 and 2011). *Iranian Journal of Fisheries Sciences*, 25(1):105-118. DOI:10.22092/ISFJ.2017.110227 (In Persian)
- Filippi, G., Dassenakis, M., Paraskevopoulou, V. and Lazogiannis, K., 2023.** Sediment quality assessment in an industrialized Greek coastal marine area (western Saronikos Gulf). *Biogeosciences*, 20:163–189. DOI:10.5194/bg-20-163-2023
- Fröhlich, L., Siebert, V., Walliser, E.O., Thébault, J., Jochum, K.P., Chauvaud, L. and Schöne, B.R., 2022.** Ba/Ca profiles in shells of *Pecten maximus* – A proxy for specific primary producers rather than bulk phytoplankton. *Chemical Geology*, 593:120743. DOI:10.1016/j.chemgeo.2022.120743
- Gao, J., Liu, J., Li X., Yan, Q., Wang, X. and Wang, H., 2017.** The determination of 52 elements in marine geological samples by an inductively coupled plasma optical emission spectrometry and an inductively coupled plasma mass spectrometry with a high-pressure closed digestion method. *Acta Oceanologica Sinica*, 36(1):109–117, DOI:10.1007/s13131-017-0991-5
- Gelfand, A.E., Fuentes, M., Hoeting, J.A. and Smith, R.L., 2020.** Handbook of environmental and ecological statistics. CRC Press, New York. 876 P.
- Henderson, P.A. and Southwood, T.R.E., 2016.** Ecological methods, 4th Edition. Wiley-Blackwell. 656 P.
- Jamshidi-Zanjani, A. and Saeedi, M., 2013.** Metal pollution assessment and multivariate analysis in sediment of Anzali international wetland. *Environmental Earth Sciences*, 70:1791–1808. DOI:10.1007/s12665-013-2267-5
- Kádár, E., Salánki, J., Powell, J., White, K.N. and McCrohan, C.R., 2002.** Effect of sub-lethal concentrations of aluminium on the filtration activity of the freshwater mussel *Anodonta cygnea* L. at neutral pH. *Acta Biologica Hungarica*, 53: 485–493.
- Lazareth, C.E., Le Cornec, F., Candaudap, F. and Freydier, R., 2013.** Trace element heterogeneity along isochronous growth layers in bivalve shell: Consequences for environmental reconstruction. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 373:39-49. DOI:10.1016/j.palaeo.2011.04.024
- Luoma, S.N. and Rainbow, P.S., 2008.** Metal contamination in aquatic environments: Science and lateral management. Cambridge University Press, UK. 573 P.
- Marali, S., Schöne, B.R., Mertz-Kraus, R., Griffin, S.M., Wanamaker, A.D., Butler, P.G., Holland, H.A. and Jochum, K.P., 2017.** Reproducibility of trace element time-series (Na/Ca, Mg/Ca, Mn/Ca, Sr/Ca, and Ba/Ca) within and between specimens of the bivalve *Arctica islandica* – A LA-ICP-MS line scan study. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 484:109-128.
- Mehdizadeh, Y., Karbassi, A.R., Nasrabadi, T. and Sarang, A., 2023.** Behavior, toxicity

- and diffusive flux of metals in a sediment core and pore-water from Anzali wetland. *Acta Geochimica*, 42(2):309. DOI:10.1007/s11631-022-00578-3
- Mitsch, W.J. and Gosselink, J.G., 2015.** Wetlands. 5th ed. Hoboken: John Wiley & Sons 752 P.
- MOOPAM, 2010.** Manual of oceanographic observations and pollutant analysis methods. Kuwait: Regional Organization for Protection of the Marine Environment (ROPME), Kuwait. 543 P.
- Nishimuta, K., Ueno, D., Takahashi, S., Kuwae, M., Tsugeki, N.K., Kadokami, K., Miyawaki, T., Matsukami, H., Kuramochi, H., Miyamoto, H., Haraguchi, T., Ryuda, N., Sakai, S.I., 2021.** Contaminants of emerging concern detected by comprehensive target analysis in a sediment core collected from Osaka Bay, Japan. *Journal of Pollution Effects and Control*, 9:283.
- Poulain, C., Gillikin, D.P., Thébault, J., Munaron, J.M., Bohn, M., Robert, R., Paulet, Y.M. and Lorrain, A., 2015.** An evaluation of Mg/Ca, Sr/Ca, and Ba/Ca ratios as environmental proxies in aragonite bivalve shells. *Chemical Geology*, 396:42-50.
- Pourang, N., 1996.** Heavy metal concentration in surficial sediments and benthic macroinvertebrates from Anzali Wetland. *Hydrobiologia*, 331(1-3):53-61. DOI:10.1007/BF00025407.
- Pourang, N., Richardson, C.A. and Mortazavi, M.S., 2010.** Heavy metal concentrations in soft tissues of swan mussel (*Anodonta cygnea*) and surficial sediments from Anzali Wetland. *Environmental Monitoring and Assessment*, 163:195-213. DOI:10.1007/s10661-009-0827-7
- Pourang, N., Richardson, C.A., Chenery, S.R.N. and Nasrollahzadeh, H., 2014.** Assessment of trace elements in the shell layers and soft tissues of the pearl oyster *Pinctada radiata* using multivariate analyses: a potential proxy for temporal and spatial variations of trace elements. *Environmental Monitoring and Assessment*, 186(4):2465-2485. DOI:10.1007/s10661-013-3553-0
- Rahnama, R., Javanshir, A. and Mashinchian, A., 2010.** The effects of lead bioaccumulation on filtration rate of zebra mussel (*Dreissena polymorpha*) from Anzali wetland – Caspian Sea. *Toxicological and Environmental Chemistry*, 92(1):107-114.
- Richardson, C.A., 2001.** Molluscs as archives of environmental change. *Oceanography and Marine Biology: An Annual Review*, 39:103-164.
- Ridgway, I.D., Richardson, C.A., Enos, E., Ungvari, Z., Austad, S.N., Philipp, E.E., Csiszar, A., 2011.** New species longevity record for the northern quahog (=hard clam), *Mercenaria mercenaria*. *Journal of Shellfish Research*, 30(1):35-38. DOI:10.2983/035.030.0106
- Schleinkofer, N., Raddatz, J., Evans, D., Gerdes, A., Flögel, S., Voigt, S., Büscher, J. and Wisshak, M., 2021.** Compositional variability of Mg/Ca, Sr/Ca, and Na/Ca in the deep-sea bivalve *Acesta excavata* (Fabricius, 1779). *PLoS ONE*, 16(4):e0245605. DOI:10.1371/journal.pone.024560

- Schneider, T., Musa Bandowe, B.A., Bigalke, M., Mestrot, A., Hampe, H., Mosquera, P.V., Fränk, L., Wienhues, G., Voge, H., Tylmann, W. and Grosjean, M., 2021. 250-year records of mercury and trace element deposition in two lakes from Cajas National Park, SW Ecuadorian Andes. *Environmental Science and Pollution Research*, 28:16227–16243. DOI:10.1007/s11356-020-11437-0
- Schöne, B.R., Zhang, Z., Jacob, D., Gillikin, D.P., Tütken, T., Garbe-Schönberg, D., McConnaughey, T. and Soldati, A., 2010. Effect of organic matrices on the determination of the trace element chemistry (Mg, Sr, Mg/Ca, Sr/Ca) of aragonitic bivalve shells (*Arctica islandica*) –Comparison of ICP-OES and LA-ICP-MS data. *Geochemical Journal*, 44:23-37.
- Schöne, B.R., Zhang, Z., Radermacher, P., Thébault, J., Jacob, D.E., Nunn, E.V., Maurer, A.F., 2011. Sr/Ca and Mg/Ca ratios of ontogenetically old, long-lived bivalve shells (*Arctica islandica*) and their function as paleotemperature proxies. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 302(1-2):52-64.
- Schöne, B.R. and Gillikin, D.P., 2013. Unravelling environmental histories from skeletal diaries - advances in sclerochronology. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 373:1–5. DOI:10.1016/j.palaeo.2012.11.026
- Schöne, B.R., Marali, S., Jantschke, A., Mertz-Kraus, R., Butler, P.G. and Fröhlich, L., 2023. Can element chemical impurities in aragonitic shells of marine bivalves serve as proxies for environmental variability? *Chemical Geology*, 616:121215. DOI:10.1016/j.chemgeo.2022.121215
- Sharmad, T., Adabi, M.H., Karbassi, A. and Bageri, H., 2012. An investigation of major climatic change, determination of age and type of diagenesis in south coast of the Caspian Sea using oxygen and carbon stable isotopes. *Environmental Sciences*, 9(3):93-110.
- Shirai, K., Schöne, B.R., Miyaji, T., Radarmacher, P., Krause, R.A., Tanabe, K., 2014. Assessment of the mechanism of elemental incorporation into bivalve shells (*Arctica islandica*) based on elemental distribution at the microstructural scale. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 126:307–320.
- Siegele, R., Orlic, I., Cohen, D.D., Markich, S.J. and Jeffree, R.A., 2001. Manganese profiles in freshwater mussel shells. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, 181B: 593-597.
- Sokal, R.R. and Rohlf, F.J., 2012. Biometry: The principles and practice of statistics in biological research. 4th Edition. W.H. Freeman and Co.: New York. 937 P.
- University of Wisconsin-Madison, 2005. Analysis of major, minor and trace elements in soil and sediment samples with ICP-OES and ICP-MS. Soil and Plant Analysis Laboratory. SOP Soil & Plant Analysis Laboratory web site. Available at: http://uwlabs.soils.wisc.edu/files/procedures/soil_icp.pdf (accessed on June 20, 2012)

- Vihtakari, M., Ambrose, W.G., Renaud, P.E., Locke, W.L., Carroll, M.L., Berge, J., Clarke, L.J. Cottier, F. and Hop, H., 2017.** A key to the past? Element ratios as environmental proxies in two Arctic bivalves. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 465(Part B):316-332. DOI:10.1016/j.palaeo.2016.10.020
- Wanamaker, A.D., Butler, P.G., Scourse, J.D., Heinemeier, J., Eiriksson, J., Knudsen, K.L., Richardson, C.A., 2012.** Surface changes in the North Atlantic meridional overturning circulation during the last millennium. *Nature Communications*, 3:1–7. DOI:10.1038/ncomms1901
- Warton, D.I., 2022.** Eco-stats: Data analysis in ecology. Springer International Publishing. 433 P.
- Zar, J.H., 2010.** Biostatistical analysis. 5th Edition. Prentice-Hall. Inc., Englewood Cliffs New, Jersey. 944P.
- Zare Khosheghbal, M., Charkhabi, A.H., Sharifi, F. and Ghazban, F., 2013.** An investigation of sediment pollution in the Anzali Wetland. *Polish Journal of Environmental Studies*, 22(1):283-288.
- Zhang, X., Du, W., Xu, Z., Cundy, A.B., Croudace, I.W., Zhang, W., Jin, H. and Chen, J., 2023.** The distribution and enrichment of trace elements in surface and core sediments from the Changjiang River Estuary, China: Evidence for anthropogenic inputs and enhanced availability of rare earth elements (REE). *Marine Pollution Bulletin*, 193:115082. DOI:10.1016/j.marpolbul.2023.115082