

# بررسی غلظت فلزات در رسوبات سطحی دریای خزر در امتداد نیم خطهای کپورچال، بندرانزلی و کیاشهر

راضیه لک<sup>۱</sup>

علیرضا ریاحی بختیاری<sup>۲</sup>

سید جواد هاشمی<sup>۱</sup>

(دريافت ۹۱/۱۱/۸) پذيرش (۹۲/۳/۱۸)

## چكيمده

در اين مطالعه به منظور بررسی پراکنش و تعیین منشاء فلزات سرب، مس، روی، نیکل، کروم و وانادیم در رسوبات سطحی سواحل جنوب غربی دریای خزر، نمونه برداری از رسوبات سطحی سه نیم خط کپورچال، بندرانزلی و کیا شهر در خرداد ماه ۱۳۹۱ انجام شد. غلظت فلزات توسط دستگاه ICP-OES تعیین شد. منشاء فلزات در منطقه طبیعی و ناشی از فرسایش خاک و سنگ‌های حوضه آبریز رودخانه‌های ورودی به دریا به دست آمد. میانگین غلظت کلی فلزات در امتداد نیم خطهای مورد مطالعه با افزایش فاصله از ساحل، افزایش معنی‌داری را نشان دادند که می‌تواند ناشی از انتقال رسوبات با توجه به شبیه ساحل در امتداد نیم خطها باشد. همچنین میانگین غلظت کلی فلزات در امتداد ساحل، افزایش معنی‌داری را در نیم خط بندرانزلی نشان دادند، که از دلایل آن می‌توان به وجود تالاب انزلی با توجه به تعدد رودخانه‌های ورودی به آن و مجاری خروجی از آن به دریا اشاره کرد. همچنین غلظت کلی فلزات در رسوبات سطحی منطقه در مقایسه با استانداردهای جهانی SQGs و NOAA پایین تر بود. کد ارزیابی رسک نیز برای فلزات مورد مطالعه، عدم رسک و فقط برای سرب و مس، رسک پایین را نشان داد.

**واژه‌های کلیدی:** منشأیابی، ارزیابی رسک، سرب، مس، روی

## Concentrations of Different Metals in the Caspian Sea Coastal Surface Sediments along the Three Transects of Kapourchal, Bandar-Anzali, and Kiashahr

S. J. Hashemi<sup>1</sup>

A.R. Riahi Bakhtiari<sup>2</sup>

R. Lak<sup>3</sup>

(Received Jan. 27, 2013 Accepted June 8, 2013)

### Abstract

This study was conducted to determine the origin and distribution of the lead, copper, zinc, nickel, chromium, and vanadium metals in the surface sediments of the southwestern coasts of the Caspian Sea. Surface sediment samples were collected from the three transects of Kapourchal, Bandar-Anzali, and Kiashahr at three different depths of 10, 20, and 50 m. Metal concentrations were determined by ICP-OES. The metals in these areas were identified to originate from such natural sources as rock weathering and soil erosion transported by rivers into the sea. The mean total concentrations of the metals along the three transects showed significant increases with increasing distance from the shore, which might be due to the transportation of sediments as a result of increasing slope along the sampling transects. The same trend was observed in the samples taken from the coastal areas along Bandar-Anzali, which was could be due to the wetlands in the region and the multitude of rivers flowing into this wetland which eventually carried the sediments into the sea. Results revealed that the total metal concentrations in the region were below the SQGs and NOAA standards. Finally, risk assessment code did not show any serious risks, but indicated only a low risk due to lead and copper levels.

**Keywords:** Source Identification, Risk Assessment, Lead, Copper, Zinc, Gamma Test.

1. MSc Student of Environmental Eng., Dept. of Natural Resources Eng.,

Tarbiat Modares University, Noor

2. Assoc. Prof. of Environment, Dept. of Natural Resources Eng., Tarbiat Modares University, Noor (Corresponding Author) (+98 122) 6253101 riahi@modares.ac.ir

3. Assist. Prof. of Geological Survey of Iran, Research Institute Earth Sciences, Tehran, Iran

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی محیط زیست، دانشکده مهندسی منابع طبیعی،

دانشگاه تربیت مدرس، نور

۲- دانشیار گروه محیط زیست، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه تربیت مدرس، نور (نویسنده مسئول) (۰۱۲۲) ۶۲۵۳۱۰۱ riahi@modares.ac.ir

۳- استادیار پژوهشکده علوم زمین، سازمان زمین‌شناسی و اکتشافات معدنی کشور، تهران

## ۱- مقدمه

تحقیق، بیشترین غلظت فلز روی در بخش تبادلی بود، که نشان دهنده تحرك بالای این فلز است. بنابراین انتظار می‌رود این فلز به راحتی بین رسوب و ستون آب مبالغه شود. بیشترین غلظت فلز مس در پیوند با اکسیدهای آهن و منگنز مشاهده شد. تایج برای فلز سرب تحرک متوسطی را نشان داد. در این تحقیق کمترین تحرک برای فلزات آهن، نیکل و کروم دیده شد، زیرا بیشترین غلظت آنها در بخش پایدار بود. دویومن و گورکم غلظت فلزات کروم، مس، سرب و روی را در چهار بخش ژئوشیمیایی رسوبات خلیج ازmir ترکیه بررسی و منشاء فلزات را تعیین نمودند [۱۰]. نتایج نشان داد که فلزات کروم و مس اغلب در پیوند با بخش آلی بوده که داشتن تحرک کمتر، نشان دهنده فرم پایدار آنها بود. فلز سرب بیشتر در ترکیب با اکسیدهای آهن و منگنز یافت شد، که این فرم ناپایدار بوده و می‌تواند به صورت کسر قابل دسترس در آید. بیشترین غلظت فلز روی در کسر تبادلی مشاهده شد، بنابراین در این تحقیق مشخص شد که فلز روی بیشترین تحرک را در رسوبات دارد. از دیگر مطالعات مشابه می‌توان به بررسی‌های لی و همکاران و یاپ و همکاران، اشاره کرد [۱۱ و ۱۲]. هدف از این مطالعه تعیین منشاء فلزات سرب، مس، روی، نیکل، کروم و وانادیم از طریق آنالیز فلزات در بخش‌های مختلف ژئوشیمیایی رسوبات سطحی سواحل جنوب غربی دریای خزر بود. این فلزات از عمدت‌های فلزات شاخص آلدگی نفتی می‌باشند [۱۳]. همچنین روند تغییرات غلظت و پراکنش این فلزات در امتداد ساحل و با افزایش فاصله از ساحل در امتداد نیم خط‌های نمونه‌برداری نیز بررسی شد. علاوه بر این، برای رسیدن به درک بهتری از وضعیت آلدگی رسوبات به فلزات در منطقه مورد مطالعه، میانگین غلظت فلزات با استاندارهای بین‌المللی کیفیت رسوب آمریکا<sup>۱</sup> و استاندارد کیفیت رسوب کانادا<sup>۲</sup> مقایسه شد. در ادامه برای ارزیابی تحرک و دسترسی بیشترین فلزات در رسوبات سطحی منطقه مورد مطالعه، کد ارزیابی ریسک برای آنها محاسبه شد.

## ۲- مواد و روش‌ها

### ۲-۱- نمونه‌برداری

نمونه‌برداری در خرداد ماه سال ۱۳۹۱ از رسوبات سطحی سواحل جنوب غربی دریای خزر انجام شد. انتخاب محل‌های نمونه‌برداری بر اساس حضور منابع آلاینده، توزیع آنها، پیوستن رودخانه‌ها به دریا، مناطق با اهمیت بندرگاهی و حمل و نقل، امکانات و تجهیزات موجود و سهولت دسترسی به محل برای انجام نمونه‌برداری صورت گرفت. در این مطالعه سعی شد غلظت فلزات هم در امتداد ساحل و هم با افزایش فاصله از ساحل مورد بررسی و ارزیابی قرار گیرد. بر

<sup>1</sup> National Oceanic and Atmospheric Administration (NOAA)

<sup>2</sup> Interim Sediment Quality Guideline (Environment Canada) (ISQG)

رسوبات به عنوان نشانگرهای حساس برای پایش آلدگی در مناطق ساحلی به کار می‌روند [۱]. این رسوبات محل تجمع انواع آلاینده‌های ورودی به سواحل هستند [۲]. در میان آلاینده‌های مختلف، فلزات سنگین به علت سمیت، پایداری و طبیعت غیر قابل تجزیه در محیط زیست، یکی از بزرگ‌ترین خطرات زیست محیطی اکوسیستم‌های ساحلی و دریاچی به شمار می‌روند [۳]. فلزات می‌توانند از طریق فعالیت‌های انسانی از جمله تخلیه فاضلاب‌های شهری و صنعتی، رواناب‌های کشاورزی، حمل و نقل، سوزاندن زباله، شیرابه معدن و فرایندهای طبیعی از جمله نشت اتمسفری و فرسایش سنگ و خاک، وارد آبهای ساحلی شوند [۴]. در رسوبات، سمیت، تحرک و دسترسی زیستی فلزات در فرم‌های شیمیایی مختلف متفاوت است، به طوری که فلزات با منشاء طبیعی عمدتاً با سیلیکات‌ها و مواد معدنی در ارتباط هستند، در نتیجه تحرک و سمیت کمتری دارند، در حالی که فلزات با منشاء انسانی با کربنات‌ها، اکسیدها، هیدروکسیدها و سولفیدها در ارتباط بوده و در نتیجه تحرک و سمیت بیشتری دارند [۵]. بنابراین فقط اندازه‌گیری غلظت کلی فلزات در رسوبات نمی‌تواند اطلاعات کافی در رابطه با تحرک، دسترسی زیستی و در نتیجه خطرات برای اکوسیستم‌های آبی را فراهم کند. در نقطه مقابل، بررسی فلزات در بخش‌های مختلف ژئوشیمیایی رسوبات، ارزیابی واقع بینانه‌تری از تأثیرات محیط زیستی را فراهم می‌کند [۶].

دریای خزر بزرگ‌ترین پیکره آبی محصور در دنیا است که به وسیله پنج کشور ساحلی آذربایجان، روسیه، ایران، قرقستان و ترکمنستان محصور شده است [۷]. این دریاچه به رغم ویژگی‌های اکولوژیکی خاص خود و همچنین محدودیت‌های جغرافیایی حاکم بر آن، همواره تحت تأثیر منابع آلاینده مختلف واقع شده است. بخشی از این آلاینده‌ها دارای منشاء طبیعی ناشی از غلظت زمینه‌ای آنها در خاک و سنگ‌های منطقه می‌باشد. علاوه بر این، توسعه فعالیت‌های ساحلی و برون‌ساحلی استخراج، پالایش و بهره‌برداری از نفت نشت چاهها، انتقال و پالایش نفت، انفجار خطوط لوله و چاههای نفت، تصادفات محتمل، آب موتورخانه و آب تعادل کشتهای، پسماندهای تأسیسات ساحلی و فرا ساحلی استخراج نفت در کنار تخلیه مستقیم فاضلاب‌های شهری و صنعتی ورودی به دریا و رودخانه‌های متنهی به آن را می‌توان عمدت‌ترین منابع ورود آلاینده‌ها به دریای خزر دانست [۸]. آنالیز فلزات در بخش‌های مختلف ژئوشیمیایی رسوبات در نقاط مختلف جهان در مطالعات زیادی گزارش شده است. موریلو و همکاران، غلظت و تحرک فلزات مس، روی، سرب، آهن، نیکل و کروم را در بخش‌های مختلف ژئوشیمیایی رسوبات دریایی سواحل جنوب غربی اسپانیا بررسی نمودند [۹]. در این تحقیق مقداری غلظت کلی برای فلزات کروم و نیکل مشابه با مناطق غیر آلدگی به دست آمد. بر اساس نتیجه‌گیری کلی این

نسبت ۴: ۱ بر روی دستگاه هضم کننده، ابتدا در دمای پایین (۴۰ درجه) به مدت ۱ ساعت و سپس در دمای ۱۴۰ درجه به مدت ۳ ساعت هضم شد. در ادامه نمونه‌های هضم شده تا ۲۵ میلی‌لیتر با استفاده از آب دو بار تقطیر شده رقیق و با کاغذ صافی واتمن<sup>۳</sup> شماره ۱ صاف شدند. بعد از فیلتر کردن و رقیق‌سازی، غلظت کلی فلزات در نمونه‌های رسوب توسط دستگاه پلاسمای جفت شده القایی- طیف سنج نوری نشری<sup>۴</sup> مدل واریان ۷۳۵<sup>۵</sup> تعیین شد.

#### ۴- آنالیز فلزات در بخش‌های مختلف ژئوشیمیایی رسوبات

آنالیز فلزات در بخش‌های ژئوشیمیایی رسوبات به وسیله روش اصلاح شده<sup>۶</sup> (SET) انجام شد [۱۱ و ۱۲]:

۱- فرم تبادلی: در حدود ۱۰ گرم از هر نمونه رسوب خشک شده به طور متنابع به مدت ۳ ساعت با ۵۰ میلی‌لیتر استات آمونیوم ۱ مولار و pH برابر ۷ در دمای اتاق توسط دستگاه تکان دهنده مدل OS1OLD ساخت شرکت فن آوران سهند آذر تکان داده شد. ۲- فرم احیاء: ماده با قیمانده از بخش قبلی به طور متنابع برای مدت سه ساعت با ۵۰ میلی‌لیتر از هیدروکسیل آمونیوم کلرید ۰/۲۵ مولار، اسیدی شد تا pH برابر ۲ با HCl در دمای اتاق بر روی دستگاه تکان دهنده، تکان داده شد. ۳- فرم واپسی به مواد آلی: ماده با قیمانده از مرحله قبل با ۲۰ میلی‌لیتر  $H_2O_2$  ۳۰ درصد در حمام آبی در دمای ۹۰ تا ۹۵ درجه سلسیوس اکسیده شد و بعد از سرد شدن، به طور متنابع به مدت سه ساعت با استات آمونیوم ۱ مولار pH برابر ۲ شده با استفاده از HCl. در دمای اتاق بر روی دستگاه تکان دهنده، تکان داده شد. ۴- فرم پایدار: ماده با قیمانده از مرحله سوم توسط ترکیبی از اسید نیتریک (۶۹ درصد) و اسید پرکلریدریک (۶۰ درصد) (با نسبت ۴: ۱ بر روی دستگاه هضم کننده ابتدا در دمای پایین (۴۰ درجه) به مدت ۱ ساعت و سپس در دمای ۱۴۰ درجه به مدت ۳ ساعت هضم شد. ماده با قیمانده تا حجم نهایی بخش قبل از انجام مرحله بعد وزن شد. ماده با قیمانده تا حجم نهایی ۸۰ میلی‌لیتر با استفاده از آب دو بار تقطیر شده، رقیق و سپس با کاغذ صافی واتمن شماره ۱ صاف شد. پس از آن، محلول صاف شده در ظروف پلی‌اتیلنی مخصوص نگهداری شد. بعد از فیلتر کردن و رقیق‌سازی، غلظت فلزات در بخش‌های مختلف

این اساس نمونه برداری در سه نیم خط عمود بر ساحل انجام شد. نیم خط‌های انتخاب شده از غرب به شرق شامل: کپورچال، بندر انزلی و کیا شهر بودند. در هر نیم خط، نمونه‌های رسوب از لایه سطحی (۰-۵ سانتی‌متری) و از سه عمق متفاوت ۱۰، ۲۰ و ۵۰ متری و با سه تکرار در هر عمق با دستگاه نمونه بردار گراب ون وین<sup>۱</sup> جمع آوری شدند. نمونه‌ها در یونولیت محتوی بیخ به آزمایشگاه انتقال داده شدند و در آنجا تا انجام مراحل بعدی در سرخانه، در دمای ۲۰- درجه سلسیوس نگهداری شدند. شکل ۱ موقعیت نیم خط‌های نمونه برداری را در طول ساحل نشان می‌دهد.



شکل ۱- موقعیت ایستگاه‌های نمونه برداری در امتداد نیم خط‌های کپورچال، بندرانزلی و کیا شهر

#### ۲- آماده‌سازی نمونه‌ها

به منظور خشک کردن نمونه‌های رسوب، این نمونه‌ها پس از توزیع و اندازه‌گیری وزن تر، به مدت ۷۲ ساعت در دستگاه خشک کننده انجام داده شد. درجه سلسیوس قرار داده شدند تا به وزن ثابتی برسند. نمونه‌های خشک شده توزیع شدند و درصد رطوبت برای هر نمونه بدست آمد. سپس رسوبات خشک شده با استفاده از الک ۶۳ میکرون برای حذف موجودات ریز مرده و یکنواخت شدن، غربال شدند.

#### ۳- تعیین غلظت کلی فلزات در نمونه‌های رسوب

برای تعیین غلظت کلی فلزات در نمونه‌های رسوب از روش ارائه شده توسط یاپ و همکاران استفاده شد [۱۲]. در این روش حدود ۱ گرم از هر نمونه رسوب خشک و یکنواخت شده توسط ترکیبی از اسید نیتریک (۶۹ درصد) و اسید پرکلریدریک (۶۰ درصد) با

<sup>1</sup> Van Veen Grab  
<sup>2</sup> Freeze Dryer

<sup>3</sup> Whatman

<sup>4</sup> Inductively Coupled Plasma – Optical Emission Spectrometer (ICP – OES)

<sup>5</sup> Varian

<sup>6</sup> Sequential Extraction Technique (SET)

جدول ۱- حداقل، حداکثر، انحراف استاندارد و میانگین غلظت کلی فلزات سرب، مس، روی، نیکل، کروم و وانادیم

V	Cr	Ni	Zn	Cu	Pb	Aیستگاه
۲/۶۴ ± ۳۹/۳	۱/۷۴ ± ۲۳/۳	۲/۱۱ ± ۳۳/۳	۱/۴۹ ± ۴۴/۱	۲/۸۸ ± ۳۰/۱	۰/۶۸ ± ۹/۷۹	Mean ± S.D. Min – Max
۴۲/۸ - ۳۵/۵	۲۵ - ۲۱/۵	۳۵/۵ - ۳۱/۳	۴۵/۸ - ۴۳	۳۳/۳ - ۲۷/۷	۱۰/۵ - ۹/۲۷	A <sub>۱</sub> .
۰/۲۲ ± ۲۳/۹	۰/۲۳ ± ۲۴/۰۲	۱/۰۱ ± ۴۷	۰/۳۹ ± ۶۲/۷	۰/۹۶ ± ۳۶/۴	۱/۴۱ ± ۱۶/۹	Mean ± S.D. Min – Max
۲۴/۱ - ۲۳/۷	۲۴/۲ - ۲۳/۸	۴۸/۰۱ - ۴۵/۹	۶۳/۲ - ۶۲/۴	۳۵/۷ - ۳۷/۵	۱۸/۳ - ۱۵/۵	A <sub>۲</sub> .
۱/۷۴ ± ۲۵/۵	۳/۲ ± ۳۳/۴	۵/۲۲ ± ۵۵/۵	۹/۱۸ ± ۸۶/۹	۴/۹۶ ± ۵۶/۷	۶/۱ ± ۲۸/۱	Mean ± S.D. Min – Max
۲۶/۶ - ۲۳/۵	۳۵/۷ - ۲۹/۸	۵۹/۳ - ۴۹/۵	۹۴/۴ - ۷۶/۶	۶۰/۳ - ۵۱	۳۱/۸ - ۲۱/۰۵	A <sub>۳</sub> .
۱/۰۱ ± ۴۷/۰۱	۰/۷۸ ± ۳۰/۸	۱/۱۶ ± ۵۲/۰۹	۰/۷۵ ± ۷۲/۹	۰/۲۱ ± ۴۸/۷	۰/۹۷ ± ۱۱/۱	Mean ± S.D. Min – Max
۴۸/۶ - ۴۵/۶	۳۱/۶ - ۳۰/۱	۵۳/۲ - ۵۰/۹	۷۳/۶ - ۷۲/۱	۴۸/۹ - ۴۸/۵	۱۱/۷ - ۱۰/۰۲	B <sub>۱</sub> .
۰/۹۶ ± ۴۰/۳	۱/۳۳ ± ۴۰	۱/۹۷ ± ۶۰/۲	۲/۷۹ ± ۹۳/۳	۴/۹۴ ± ۵۵/۸	۱/۰۳ ± ۱۷/۶	Mean ± S.D. Min – Max
۴۱/۳ - ۳۹/۳	۴۱/۱ - ۳۸/۶	۶۲ - ۵۸/۱	۹۶/۱ - ۹۰/۵	۶۱ - ۵۱/۱	۱۹/۸ - ۱۵/۸	B <sub>۲</sub> .
۰/۶۳ ± ۳۷/۱	۳/۶۸ ± ۴۶/۴	۲/۹۷ ± ۶۷/۵	۲/۷۸ ± ۱۲۱/۱	۴/۶۸ ± ۷۶/۹	۱/۱۳ ± ۲۰/۵	Mean ± S.D. Min – Max
۳۷/۹ - ۳۶/۷	۴۳/۸ - ۵۰/۶	۷۰/۹ - ۶۵/۲۶	۱۲۳/۳ - ۱۱۸	۷۲/۹ - ۸۲/۱	۳۱/۳ - ۲۹/۲	B <sub>۳</sub> .
۲/۸۳ ± ۳۰/۹	۲/۲۶ ± ۱۷/۱	۱/۲۴ ± ۲۰/۵	۰/۷۷ ± ۵۸/۲	۲/۵۸ ± ۳۰/۸	۰/۵۲ ± ۱۲/۰۲	Mean ± S.D. Min – Max
۳۵/۴ - ۲۸/۷	۱۵/۷ - ۱۹/۷	۲۱/۳ - ۱۹/۰۸	۵۹/۱ - ۵۷/۷	۳۲/۴ - ۲۷/۹	۱۲/۶ - ۱۱/۶	C <sub>۱</sub> .
۲/۶۵ ± ۴۰/۶	۵/۶۳ ± ۲۲/۵	۱۲/۴ ± ۳۰/۱	۱۵/۲ ± ۶۵/۷	۱۴/۴ ± ۳۱/۱	۷/۸۶ ± ۱۸/۹	Mean ± S.D. Min – Max
۴۳/۵ - ۳۸/۳	۲۷/۷ - ۱۶/۵	۴۰/۶ - ۱۶/۳	۶۹/۶ - ۴۹/۶	۴۴/۴ - ۱۵/۸	۲۶/۲ - ۱۰/۶	C <sub>۲</sub> .
۱/۴ ± ۴۱/۳	۰/۳۳ ± ۴۴/۳	۰/۹ ± ۶۱/۷	۴/۲۱ ± ۱۰۹/۹	۰/۸۸ ± ۶۹/۹	۳/۷۵ ± ۲۵/۸	Mean ± S.D. Min – Max
۴۲/۲ - ۳۹/۷	۴۴/۶ - ۴۴	۶۲/۶ - ۶۰/۸	۱۱۴/۷ - ۱۰۶/۷	۷۰/۷ - ۶۹	۳۰/۲ - ۲۳/۴	C <sub>۳</sub> .

به طور کلی غلظت فلزات سرب، مس، روی، نیکل و کروم افزایش معنی داری را در طول هر سه نیم خط کپورچال، بندرانزلی و کیاشهر با افزایش فاصله از ساحل نشان می دهد ( $P < 0.05$ ): به استثنای فلز وانادیم که در امتداد نیم خط های کپورچال و بندرانزلی روند کاهشی را نشان می دهد و فقط در نیم خط کیا شهر این روند افزایشی است ( $P < 0.05$ ). این روند افزایش غلظت می تواند متأثر از عوامل مختلفی باشد. از جمله این عوامل، روند افزایشی شبی در ساحل دریا با افزایش عمق است. شکل ۵ نمودارهای تغییرات شبی دریا را در امتداد نیم خط های مورد مطالعه با افزایش فاصله از ساحل نشان می دهد. این شکل با استفاده از نقشه توپوگرافی ۱/۵۰۰۰۰ دریایی خزر تهیه شده از سازمان زمین شناسی کشور تنظیم شده است. در این شکل، محور طولی نشان دهنده فاصله از ساحل بر حسب متر در امتداد نیم خط های نمونه برداری و محور عرضی نشان دهنده درصد شبی در ایستگاه های نمونه برداری است. همان طور که در شکل نشان داده شده است، نمودارهای شبی در امتداد نیم خط های نمونه برداری به ویژه برای دو نیم خط بندرانزلی و کیا شهر، روند شدیداً افزایشی دارد.

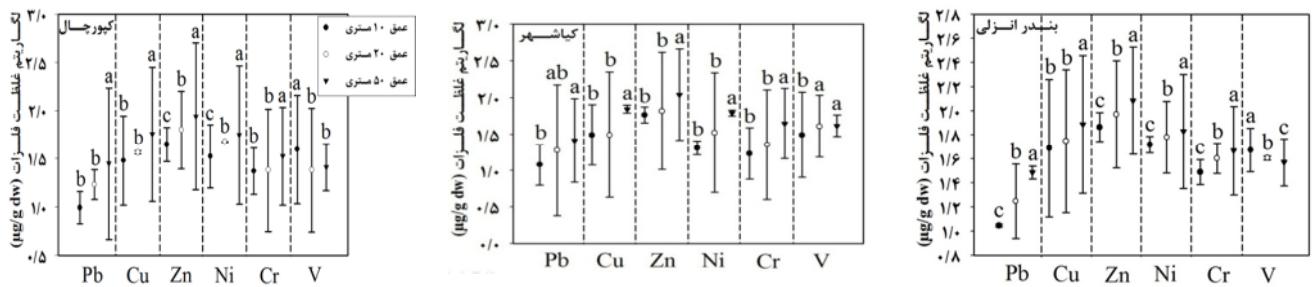
بر اساس تحقیقات صورت گرفته توسط کامفیوس و همکاران،

ژئوشیمیایی رسوبات توسط دستگاه پلاسمای جفت شده القایی - طیف سنج نوری نشری مدل واریان ۷۳۵ تعیین شد.

### ۳- نتایج و بحث

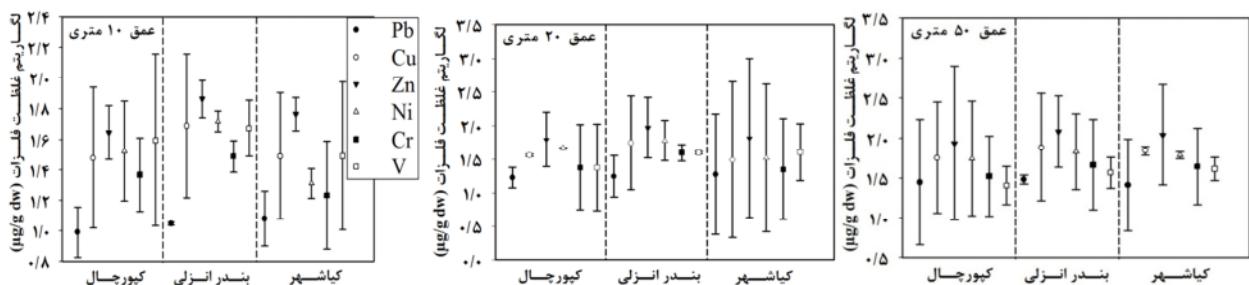
۱-۳- غلظت کلی فلزات در نمونه های رسوبات سطحی نتایج حاصل از این تحقیق شامل میانگین غلظت کلی فلزات، انحراف استاندارد، حداقل و حداکثر غلظت فلزات در نمونه های رسوب در هر ایستگاه در جدول ۱ نشان داده شده است.

۱-۱-۱- بررسی روند تغییرات میانگین غلظت کلی فلزات در امتداد نیم خط های نمونه برداری با افزایش فاصله از ساحل شکل ۲ روند تغییرات میانگین غلظت کلی فلزات سرب، مس، روی، نیکل، کروم و وانادیم را در امتداد هر یک از ۳ نیم خط کپورچال، بندرانزلی و کیا شهر با افزایش فاصله از ساحل نشان می دهد. در این شکل و همچنین شکل های ۳ و ۴ برای نمایش بهتر نتایج این تحقیق از لگاریتم میانگین غلظت کلی فلزات و لگاریتم انحراف استاندارد استفاده شد. حروف a, b, c, d نیز نشان دهنده وجود یا عدم اختلاف معنی دار بین داده ها در ایستگاه های مورد مطالعه می باشند.



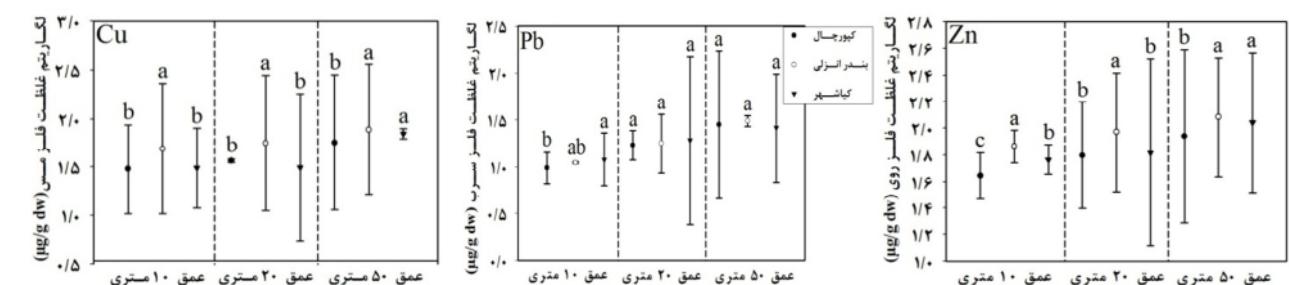
شکل ۲- روند تغییرات میانگین غلظت کلی فلزات سرب، مس، روی، نیکل، کروم و وانادیم

در امتداد نیم خط‌های کپورچال، بندرانزلی و کیاشهر با افزایش فاصله از ساحل



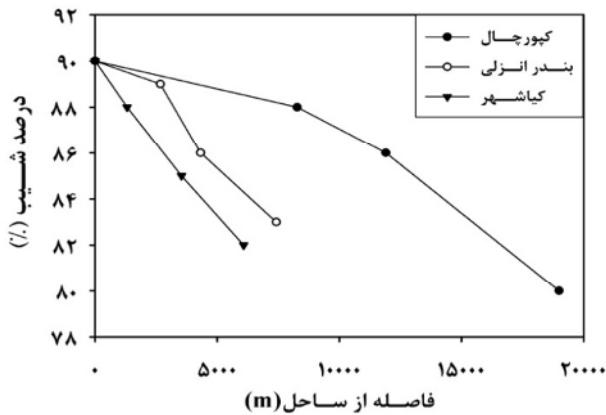
شکل ۳- مقایسه میانگین غلظت کلی فلزات سرب، مس، روی، نیکل، کروم و وانادیم

در عمق‌های یکسان نیم خط‌های کپورچال، بندرانزلی و کیاشهر



شکل ۴- روند تغییرات میانگین غلظت کلی فلزات سرب، مس، روی، نیکل، کروم و وانادیم

در امتداد ساحل در بین عمق‌های یکسان ۱۰، ۲۰ و ۵۰ متری



شکل ۵- روند تغییرات شیب در امتداد نیم خط‌های کپورچال، بندرانزلی و کیاشهر

( $P < 0.05$ ). بنابراین بیشترین غلظت کلی فلزات مورد مطالعه در امتداد نیم خط بندرانزلی به دست آمد.

تالاب انزلی در ساحل جنوبی دریای خزر با مساحت حوزه آبریز ۳۷۴ هزار هکتار در منتهی الیه ۱۹ روودخانه مهم واقع شده است. این روودخانه‌ها با عبور از مناطق جنگلی، شهری و روستایی انواع مواد آرایی، معدنی، مواد رسوی، پساب‌های خانگی و صنعتی را با خود حمل می‌کنند. در ادامه، آب‌های ورودی به تالاب از طریق مجاري خروجی انزلی و غازیان وارد دریای خزر می‌شوند [۱۶]. البته این به این معنی نیست که منابع انسانی در ورود آلاینده‌ها به سواحل نقشی ندارند. فلزات سرب و مس در ترکیب فاضلاب‌های صنعتی و شهری وجود دارند [۱۸]. فعالیت‌های مختلف شهری، صنعتی و کشاورزی در حاشیه تالاب، روودخانه‌های منتهی به تالاب، عدم وجود سیستم تصفیه فاضلاب و همچنین ورود مستقیم پساب‌های کشاورزی که حاوی کودها و سموم کشاورزی هستند، باعث ورود مقادیر زیادی از آلاینده‌های مختلف به ویژه فلزات سنگین به این اکوسیستم آبی شده است. علاوه بر این، فاضلاب‌های روستایی و همچنین فاضلاب شهر رشت نیز به طور مستقیم به وسیله شبکه فاضلاب به روودخانه‌های زرگوب و گوهر رود و در نهایت به تالاب انزلی هدایت شده و در ادامه مسیر به دریا تخلیه می‌شوند [۱۹]. در حوضه آبریز سفیدرود، نیز توسعه فعالیت‌های انسانی در چند دهه اخیر باعث شده فاضلاب‌های انسانی اعم از شهری، صنعتی و کشاورزی وارد روودخانه سفیدرود شده و در ادامه مسیر، وارد دریای خزر شوند [۲۰]. همچنین فلزات سرب و مس در ترکیب رنگ‌ها از جمله رنگ‌های مورد استفاده برای کشتی‌ها و شناورها وجود دارند [۱۸]. بنابراین وجود بندر انزلی به عنوان خزر که باعث تردد کشتی‌ها و نفت کش‌ها در این منطقه شده است نیز می‌تواند در بروز این مهم مؤثر باشد [۱۵].

خصوصیات هندسی بستر دریا (شیب ساحل) و مشخصات امواج (ارتفاع، پریود و جهت موج) از مهم‌ترین عوامل مؤثر بر انتقال رسوبات به سمت دریا شناخته شده‌اند [۱۴]. مطالعات اخیر نشان داده است که وجود جریان‌های برگشتی ناشی از شکست موج در سواحل دریای خزر باعث جابه‌جایی ذرات بستر به سمت دریا می‌شوند [۱۵]. مطالعه دیگری توسط لشت نشاپی و همکاران، در سواحل جنوبی دریای خزر نیز نشان داد که مقدار قطر متوسط ذرات از ساحل به سمت دریا کاهش پیدا می‌کند و جهت انتقال رسوب، عمود بر ساحل به سمت دریا است [۱۶]. با توجه به اینکه تجمع فلزات در رسوبات ریزدانه به علت افزایش سطح، بیشتر صورت می‌گیرد، این عامل را نیز می‌توان یکی از عوامل افزایش غلظت به حساب آورد [۱۷].

**۱-۲-۳- بررسی روند تغییرات میانگین غلظت کلی فلزات در امتداد ساحل در بین عمق‌های یکسان**  
شکل ۴ روند تغییرات میانگین غلظت کلی فلزات سرب، مس، روی، نیکل، کروم و وانادیم را در امتداد ساحل برای مقایسه بین عمق‌های یکسان نشان می‌دهد.

به طور کلی میانگین غلظت فلزات مورد مطالعه در امتداد ساحل در بین عمق‌های یکسان، در عمق‌های ۱۰ و ۵۰ متری بندر انزلی، افزایش معنی‌داری را نشان داد ( $P < 0.05$ )؛ به جز برای فلز سرب که در میان عمق‌های ۱۰ متری، در عمق ۱۰ متری کیاشهر، افزایش معنی‌داری را نشان داد ( $P < 0.05$ ) و در بین عمق‌های ۲۰ و ۵۰ متری، تفاوت معنی‌داری برای این فلز مشاهده نشد ( $P > 0.05$ ) . برای فلز وانادیم نیز فقط در بین عمق‌های ۱۰ متری، این روند حاکم بود و در بین عمق‌های ۲۰ و ۵۰ متری، افزایش معنی‌داری در عمق‌های ۲۰ و ۵۰ متری کیاشهر مشاهده شد

این فلزات نشان می‌دهد. در این تحقیق روند تغییرات دسترسی زیستی فلزات در منطقه مورد مطالعه که از مجموع درصد غلظت فلزات در ۳ بخش ناپایدار حاصل شده است، به صورت زیر است:  $Pb > Cu > Zn > Ni > Cr > V$ ،  $10/5, 12/2$  که به ترتیب  $4/95, 4/96, 4/16, 4/04, 3/96$  درصد، از غلظت کل را تشکیل می‌دهند. در نتیجه بیش از ۸۵ درصد غلظت فلزات مورد مطالعه در بخش پایدار به دست آمد. نتایج به دست آمده در این تحقیق مشابه با نتایج به دست آمده توسط دمورا بود. دمورا و همکاران غلظت کلی فلزات  $Pb, Ni, Mn, Mg, Li, Hg, Fe, Cu, Cr, Co, Cd, Ca, Ba, As, Al, Ag, Zn, V, U, Sn, Se, Sb$  را در رسوبات سطحی سواحل دریای خزر، در امتداد سواحل کشورهای آذربایجان، ایران، قراقستان، روسیه و ترکمنستان بررسی کردند [۲۵]. در این مطالعه با توجه به اهمیت فلز آلمینیوم که توزیع بسیاری از فلزات را تحت تأثیر قرار می‌دهد، با استفاده از نمودار درختی و بر اساس میزان قرابت و قرار گرفتن در خوشه‌های یکسان با آلمینیوم، مشخص شد بسیاری از فلزات از جمله فلزات مورد مطالعه، منشاء طبیعی و منشاء حاصل از فرسایش سنگ و خاک در منطقه دارند. بنابراین به نظر می‌رسد رودخانه‌ها و آوردهای رسوبی حاصل از فرسایش حوضه آبریزشان، نقش مهمی در ورود فلزات به منطقه مورد مطالعه ایفا می‌کنند.

رودخانه‌های اصلی تأمین کننده آب دریای خزر، ولگا در روسیه، کورا در آذربایجان و اورال در قراقستان هستند که به ترتیب  $6, 80, 5$  و  $5$  درصد جریان ورودی به دریا را فراهم می‌کنند [۲۵]. در تحقیق صورت گرفته توسط دمورا و همکاران، حوضه آبریز رودخانه کورا به عنوان منبعی برای ورود فلزات نیکل و مس و حوضه آبریز رودخانه اورال به عنوان منبعی برای ورود فلز کروم به دریا معرفی شد [۲۵]. در سواحل جنوبی دریای خزر نیز رسوبات به وسیله  $61$  رودخانه به دریا وارد می‌شوند [۲۰].

این رودخانه‌ها به طور متوسط سالانه  $16$  کیلومتر مکعب آب و  $47$  میلیون تن رسوب را به خط ساحلی عرضه می‌کنند. در این میان، سفیدرود به عنوان بزرگ‌ترین رودخانه جنوب دریای خزر، با مساحت حوضه آبریز  $67000$  کیلومتر مربع، طول  $800$  کیلومتر، آبدیهی سالانه  $4$  کیلومتر مکعب و تولید  $30$  میلیون تن رسوب در سال که معادل  $70$  درصد از کل بار رسوبی است که از ساحل ایران وارد دریا می‌شود، از ناحیه کیاشهر به دریای خزر می‌ریزد [۱۴]. کتک لاهیجانی و همکاران غلظت فلزات سرب، مس، نیکل، کروم و روی را در رسوبات دلتای سفیدرود بررسی کردند، که در این تحقیق منشاء این فلزات عمده‌تاً از منابع طبیعی (فرسایش حوضه آبریز)، بوده و اثر فعالیت‌های انسانی در تمکر فلزات در دلتای سفیدرود ناچیز بیان شده است که این نتایج با تحقیق حاضر مطابقت دارد [۱۴].

**۳-۱-۳- مقایسه میانگین غلظت کلی فلزات در عمق‌های یکسان سه نیم خط نمونه‌برداری**

شکل ۳ میانگین غلظت کلی فلزات مورد مطالعه را در اعمق  $1, 10$  و  $50$  متری نیم خط‌های کپورچال، بندرانزلی و کیاشهر نشان می‌دهد.

بررسی میانگین غلظت کلی فلزات مورد مطالعه نشان می‌دهند که، در بین اعمق  $10$  متری، فلز روی با  $72/9$  میکروگرم بر گرم در نیم خط بندر انزلی بیشترین و فلز سرب با  $9/79$  میکروگرم بر گرم در نیم خط کپورچال، کمترین غلظت را دارا می‌باشد. در میان اعمق  $20$  متری، فلز روی با  $93/3$  میکروگرم بر گرم در نیم خط بندرانزلی، بیشترین و فلز سرب با  $16/9$  میکروگرم بر گرم در نیم خط کپورچال کمترین غلظت را نشان دادند.

در میان اعمق  $50$  متری، فلز روی با  $121/1$  میکروگرم بر گرم در نیم خط بندر انزلی بیشترین و فلز وانادیم با  $25/5$  میکروگرم بر گرم در نیم خط کپورچال کمترین غلظت را دارا می‌باشد.

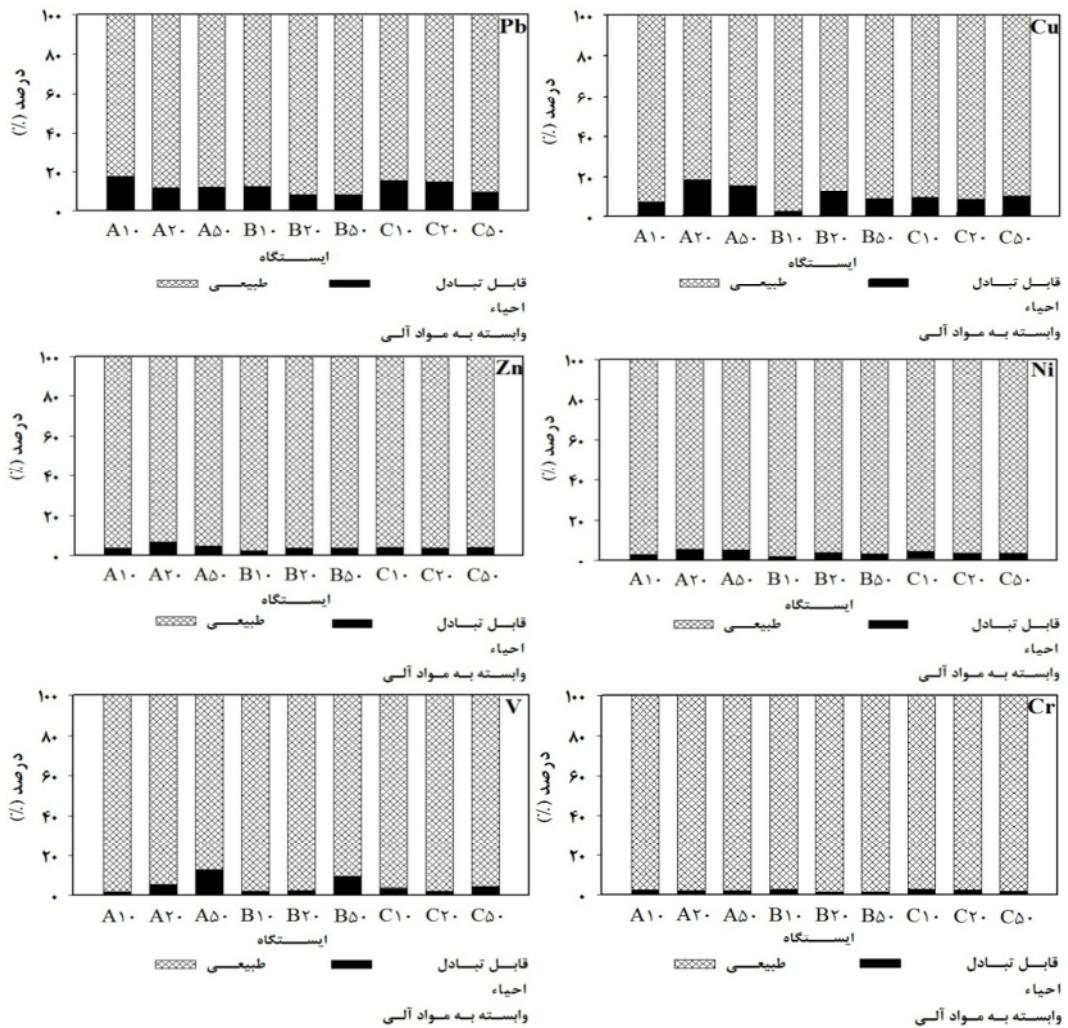
**۲-۳- تعیین منشاء فلزات در نمونه‌های رسوبات سطحی**

اگر چه اندازه‌گیری غلظت کلی فلزات به عنوان معیاری برای ارزیابی آводگی آنها در محیط رسوب به حساب می‌آید، اما تفاوتی بین منابع طبیعی و انسانی قائل نمی‌شود [۲۱]. این مسئله، لزوم انجام مطالعات تفکیک شیمیایی را به منظور دستیابی به منشاء و نوع پیوندها، ضروری می‌سازد [۲۲]. لذا به منظور تعیین منشاء فلزات در محیط زیست باید علاوه بر اندازه‌گیری غلظت کلی فلزات، نسبت حضور فلزات در بخش‌های مختلف ژئوشیمیایی رسوبات (پایدار و ناپایدار) تعیین شود [۲۳]. بخش‌های ناپایدار (تبادلی، احیاء و وابسته به مواد آلی) ناشی از ورود در اثر فعالیت‌های انسانی از جمله تخلیه پساب‌های شهری و صنعتی، رواناب‌های کشاورزی و معدن کاوی می‌باشند، در حالی که بخش پایدار در نتیجه حضور فلزات با منشاء طبیعی ناشی از هوازدگی سنگ و خاک منطقه است.

به طور کلی، فلزات در بخش پایدار، کمترین سمیت و دسترسی زیستی را برای موجودات زنده در محیط آبی دارند. در حالی که بخش‌های ناپایدار به راحتی جذب سطحی ذرات رسوب شده و دسترسی زیستی زیادی دارند [۲۴].

شکل ۶ درصد غلظت فلزات سرب، مس، روی، نیکل، کروم و وانادیم در بخش‌های مختلف ژئوشیمیایی رسوبات سطحی را نشان می‌دهد. با توجه به درصد کم غلظت فلزات در بخش‌های قابل تبادل، احیاء و وابسته به مواد آلی، مجموع درصد غلظت فلزات در این سه بخش در شکل ۶ نشان داده شده است.

با توجه به نتایج به دست آمده، بیشترین درصد غلظت فلزات مورد مطالعه در بخش پایدار مشاهده شد که منشاء طبیعی را برای



شکل ۶- درصد غلظت فلزات سرب، مس، روی، نیکل، کروم و وانادیم در بخش های مختلف ژئوشیمیایی رسوبات سطحی سواحل جنوب غربی دریای خزر

مقایسه با این استانداردها پایین تر بود که نشان دهنده عدم آلوودگی منطقه به این فلزات است. میانگین غلظت فلزات مس و نیکل نیز فقط نسبت به شاخص های ERL که نشان دهنده کمترین میزان تأثیر TEC و که نشان دهنده آستانه تأثیر غلظت هستند، بالاتر بود. بنابراین برای این فلزات نیز در منطقه مورد مطالعه نگرانی وجود ندارد. لازم به ذکر است برای فلز وانادیم به علت در دسترس نبودن استانداردهای یاد شده، مقایسه ای صورت نگرفت.

#### ۴-۳- ارزیابی ریسک

در این مطالعه به منظور ارزیابی تحرک و دسترسی زیستی فلزات در رسوبات سطحی منطقه مورد مطالعه، کد ارزیابی ریسک<sup>۵</sup> برای آنها مشخص شد. کد ارزیابی ریسک برای اولین بار توسط پرین معرفی

#### ۳-۳- مقایسه غلظت فلزات در رسوبات سطحی با استانداردهای جهانی

به منظور تعیین میزان آلوودگی رسوبات سطحی منطقه مورد مطالعه به فلزات سرب، مس، روی، نیکل و کروم، مقدار میانگین غلظت آنها با استانداردهای NOAA و SQGs مقایسه شد (جدول ۲). استانداردهای NOAA و SQGs برای ارزیابی درجه آلوودگی و بررسی میزان تأثیر آلاند ها بر روی موجودات زنده مورد استفاده قرار گرفتند [۲۶ و ۲۷]. با دو شاخص<sup>۱</sup> TEC و<sup>۲</sup> PEC و NOAA با شاخص های<sup>۳</sup> ERL و<sup>۴</sup> ERM نشان داده می شوند. به طور کلی میانگین غلظت فلزات سرب، روی و کروم در

<sup>1</sup> Threshold effect concentration

<sup>2</sup> Probable effect concentration

<sup>3</sup> Effects range low

<sup>4</sup> Effects range median

<sup>5</sup> Risk Assessment Code

جدول ۲- مقایسه میانگین غلظت کلی فلزات سرب، مس، روی، نیکل و کروم با استانداردهای NOAA و SQGs

مرجع	Cr	Ni	Zn	Cu	Pb	
[۲۷]	۸۱	۲۰/۹	۱۵۰	۳۴	۴۷	ERL
[۲۷]	۳۷۰	۵۱/۶	۴۱۰	۲۷۰	۲۱۸	ERM
[۲۶]	۴۳/۴	۳۵	۱۲۱	۳۱/۶	۳۵/۸	TEC
[۲۶]	۱۱۱	۹۱/۳	۴۵۹	۱۴۹	۱۲۸	PEC
	۳۱/۳۷	۴۷/۵۶	۷۹/۴۸	۴۸/۵۵	۱۹/۰۱	مطالعه حاضر

#### ۴- نتیجه‌گیری

نتایج حاصل از منشأیابی و برآورد غلظت کلی فلزات سرب، مس، روی، نیکل، کروم و وانادیم در سواحل جنوب غربی دریای خزر نشان دهنده منشاء طبیعی این فلزات ناشی از ورود آنها از طریق آوردهای رسویی رودخانه‌های منتهی به دریا در این منطقه است. اگر چه اثرات کمی از فعالیت‌های انسانی نیز به چشم می‌خورد، میانگین غلظت کلی فلزات مورد مطالعه در امتداد نیم خط‌های کپورچال، بندرانزلی و کیاشهر، افزایش معنی‌داری را با افزایش فاصله از ساحل نشان دادند. این افزایش غلظت می‌تواند ناشی از انتقال رسوبات بهویژه با اندازه کوچک‌تر توسط جریانات برگشتی و با توجه به شب ساحل در امتداد نیم خط‌های نمونه‌برداری باشد. علاوه بر این، میانگین غلظت کلی فلزات مورد مطالعه در امتداد ساحل در بین عمق‌های یکسان، در عمق‌های ۱۰، ۲۰ و ۵۰ متری بندرانزلی افزایش معنی‌داری را نشان دادند. که از دلایل آن می‌توان به وجود تالاب انزلی در این ناحیه اشاره کرد. غلظت کلی فلزات در رسوبات سطحی منطقه مورد مطالعه در مقایسه با استانداردهای جهانی NOAA و SQGs پایین‌تر بود که نشان دهنده عدم آلوگی منطقه به این فلزات است. همچنین کد ارزیابی ریسک که بر مبنای درصد حضور فلزات در بخش تبادلی تعريف شد، نیز برای فلزات مورد مطالعه عدم ریسک و فقط برای فلزات سرب و مس، ریسک پایین را نشان داد. بنابراین با وجود توسعه صنعتی و افزایش فعالیت‌های انسانی در منطقه، هنوز تأثیر این عوامل برای ورود آلوگی به رسوبات در حد بحرانی نیست. به هر حال با توجه به پیشرفت‌های روزافزون این منطقه، نظارت دقیق، کنترل شده و دوره‌ای برای ورود آلاینده‌ها به سواحل، امری ضروری به نظر می‌رسد.

شد [۶]. در معیار RAC، درصد هر فلز در بخش تبادلی برای بررسی در دسترس بودن فلزات در رسوبات به کار برده می‌شود [۶]. طبقه‌بندی RAC در جدول ۳ نشان داده شده است. درصد فلزات مورد مطالعه در بخش تبادلی نیز در جدول ۴ آمده است. با توجه به نتایج، درصد فلزات روی، نیکل، کروم و وانادیم در بخش تبادلی کمتر از ۱ درصد از میزان غلظت کل به دست آمد. که در طبقه‌بندی RAC، نشان دهنده طبقه بدون ریسک است. درصد فلزات سرب و مس نیز در بخش تبادلی به ترتیب در محدوده ۱/۱۲-۱/۳۵ و ۰/۳۹-۰/۰۴ محدود است. بنابراین از نتایج می‌توان استنباط کرد که فلزات مورد بررسی برای محیط زیست محلی کم خطر هستند.

جدول ۳- طبقه‌بندی کد ارزیابی ریسک (RAC)

معیار (درصد)	RAC
<۱	بدون ریسک
۱-۱۰	ریسک پایین
۱۱-۳۰	ریسک متوسط
۳۱-۵۰	ریسک بالا
>۵۰	ریسک بسیار زیاد

جدول ۴- محدوده درصد فلزات در بخش تبادلی

فلز	محدوده درصد بخش تبادلی
Pb	۰/۳۵-۱/۱۲
Cu	۰/۳۹-۱/۸
Zn	۰/۰۵۴-۰/۱۴
Ni	۰/۰۹۸-۰/۳۲
Cr	۰/۰۴۶-۰/۱۱
V	۰/۰۴۶-۰/۰۹۳

#### ۵- مراجع

- Muzuka, A.N.N.(2007). "Distribution of heavy metals in the coastal marine surficial sediments in the Msasani Bay- Dar es Salaam Harbour Area." *J. of Marine Science*, 6(1), 73 - 83.
- Berkowitz, B., Dror, I., and Yaron, B.( 2008). *Contaminant geochemistry: Interactions and transport in the subsurface environment*, Springer Verlag, Berlin.
- Pekey, H. (2006). "The distribution and sources of heavy metals in Izmit Bay surface sediments affected bay polluted stream." *Marine Pollution Bulletin*, 52(10), 1197- 1208.

4. Hosono, T., Su, C.C., Delinom, R., Umezawa, Y., Toyota, T., Kaneko, S., and Taniguchi, M. (2011). "Decline in heavy metal contamination in marine sediments in Jakarta Bay, Indonesia due to increasing environmental regulations." *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 92(2), 297 - 306.
5. Heltai, G., Peresich, K., Halász, G., Jung, K., and Fekete, I. (2005). "Estimation of ecotoxicological potential of contaminated sediments based on a sequential extraction procedure with supercritical CO<sub>2</sub> and subcritical H<sub>2</sub>O solvents." *J. of Microchemical*. 79(1), 231 - 237.
6. Perin, G., Craboledda, L., Lucchese, M., Cirillo, R., Dotta, L., Zanetta, M.L., and Oro, A.A. (1985). "Heavy metal speciation in the sediments of Northern Adriatic Sea-a new approach for environmental toxicity determination." *International Conf. of Heavy Metals in the Environmental*, University of Cafoscari, Vinizai, Italy, 2, 454-456.
7. Kosarev, A.N., and Yablonskaya, E.A. (1994). *The Caspian Sea*, SPB Academic Publishing, Hague.
8. Effimoff, I. (2000). "The oil and gas resource base of the Caspian region." *J. of Petroleum Science and Engineering*, 28(4), 157-159.
9. Morillo, J., Usero, J., and Gracia, I. ( 2003). "Heavy metal distribution in marine sediments from the southwest coast of spain." *Chemosphere*, 55, 431-442.
10. Duyusen, G., and Gorkem, A. (2007). "Heavy metals partitioning in the sediments of Izmir Inner Bay". *J. of Environmental Sciences*, 20(4), 413-418.
11. Li, X., Shen, Z., Wai, O.W.H., and Li, Y.S.( 2001). "Chemical fraction of Pb, Zn and Cu in the Sediment profiles of the Pearl River Estuary." *Marine Pollution Bulletin*, 42(3), 215 - 223.
12. Yap, C.K., Ismail, A., Tan, S.G., and Omar, H. (2002). "Correlations between speciation of Cd, Cu, Pb and Zn in sediment and their concentrations in total soft tissue of green-lipped mussel Perna viridis from the west coast of Peninsular Malaysia." *Environment International*, 28(1-2), 117-126.
13. Wong, K., Wong, P.P.K., and Chu, L.M. ( 2001). "Heavy metal concentrations in marine fishes collected from fish culture sites in Hong Kong." *Archives of Environmental Contamina and Toxicology*, 40(1), 60 - 69.
14. Kamphuis, J.W., Davies, M.H., Nairn, R.B., and Sayao, O.J. (1986). "Calculation of littoral sand transport rate." *Coastol Engineering*, 10(1), 1-22.
15. Lashte Neshaei, M.A. (1997). "Beach profile evolution in front of a partially reflective structure." Ph.D. Thesis, Imperial College, University of London, England.
16. Lashte Neshaei, M.A., Eslami, A., and Peiravi Chashnasar, M. (2006). "Sediment transport potential of the Caspian Sea." *J. of International Engineering*, 2, 39-45. (In Persian).
17. Furness, R.W., and Rainbow, P.S. (1990). *Heavy Metals in the marine environment*, CRC Press, 256 p.
18. Luoma, S.N., and Rainbow, P.S. (2008). "Metal contamination in aquatic environments: Science and lateral Heavy metals mobility in harbour contaminated sediments: The case of Port-en-Bessin." *Marine Pollution Bulletin*, 50, 504-516.
19. Karimi, A., Yazdan Dad, H., and Esmaeeli Sari, A. (2007) . "Accumulation of heavy metals Cd, Cr, Cu, Zn and Fe in some organs of Phalacrocorax carbo in Anzali Lagoon." *J. of Environmental Studies*, 43, 83-92. (In Persian)
20. Voropaev, G.V., Krasnozhon, G.F., and Lahijani, H. (1998). "Caspian river deltas." *Caspia Bulletin*, 1, 23-27.
21. Adami, G., Barbieri, P., and Reisenhofer, E. (2000). "An improved index for monitoring metal pollutants in surface sediments." *Toxicological and Environmental Chemistry*, 77(3 - 4), 189 -197.
22. Kesavan, K., Raja, P., Ravi, V., and Rajagopal, S. (2010). " Heavy metals in telescopium and sediments from two station of velar estuary, southeast coast of India." *J. of African Marine Science*, 26(1), 35-41.
23. Karbassi, A.R., Monavari, S.M., Nabi Bidhendi, Gh.R., Nouri, J., and Nematpour, K. (2008)."Metal pollution assessment of sediment and water in the Shur river." *Environmental Monitoring and Assessment*, 147(1-3),107-116.
24. Wang, S., Jia, Y., Wang, S., Wang, X., Wang, H., Zhao, Z., and Liu, B. (2010). "Fractioation of heavy metals in shallow marine sediments from Jinzhou Bay, China." *J. of Environmental Sciences*, 22(1), 23-31.
25. Demora, S., Sheikholeslami, M.R., Wyse, E., Azemard, S., and Cassi, R. (2004). "An assessment of metal contamination in coastal sediments of the Caspian Sea." *Marine Pollution Bulletin*, 48, 61-77.
26. Hongyi, N., Wenjing, D., Qunhe, W., and Xingeng, C. ( 2009). "Potential toxic risk of heavy metals from sediment of the Pearl River in South China." *J. of Environmental Sciences*, 21(8), 1053 - 1058.
27. Long, E.R., Robertson, A., Wolfe, D.A., Hameedi, J., and Sloane, G.M. (1995). " Estimates of the spatial extent of sediment toxicity in major US estuaries." *Environmental Science and Technology*, 30(12), 3585 - 3592.