



Available Online: <http://jmst.kmsu.ac.ir>

Original Article



Environmental Hydrogeochemistry of Ziarat River in Gorgan District, Golestan Province

Zohreh Ebrahimi ¹, Giti Forghani Tehrani ^{1*}, Abd-al-Reza Kaboli ²

1. Department of Hydrology and Environmental Geology, Earth Sciences Faculty, Shahrood University of Technology, Shahrood, Iran.

2. Regional Water Company of Golestan Province, Gorgan, Iran.

* Corresponding Author E-mail: forghani@shahroodut.ac.ir

Received: 25 January 2022

Revise Date: 16 March 2022

Accepted: 18 April 2022

DOI: 10.22113/JMST.2022.326473.2463

Abstract

The Ziarat River is one of the tributaries of the Qarah-su catchment, and a part of this river flows through Gorgan City. To investigate the environmental hydrogeochemistry of the river, 11 water samples were collected. Physicochemical parameters, the concentrations of major ions and metals, and the biological parameters were analyzed. The obtained results show that pH and EC of the water samples vary from 7.2 to 7.9, and from 701 to 1422 $\mu\text{S}/\text{cm}$, respectively. The highest pH and EC values were observed near the discharging point of cowshed effluents and the Ziarat hot spring, respectively. Based on hydrogeochemical studies, the chemical composition of water samples is mainly controlled by the dissolution process. The water type changed from Ca-SO₄ upstream to Na-Cl downstream, probably because of natural and anthropogenic factors.

Regarding the major ion concentrations, all water samples are in the acceptable range for drinking usage. Based on the Wilcox diagram, and regarding the calculated residual sodium carbonate and sodium percentage values, the studied water samples are suitable for drinking and agricultural purposes; however, regarding the values of the magnesium hazard index, most of the samples are not appropriate for agricultural usage. Metal pollution indices show that studied samples are highly polluted, especially those samples that were collected at the wastewater discharge points. The values of dissolved oxygen in all samples are within the permissible limits. However, in some stations, BOD and COD levels are higher than permissible values, and the highest amount of these parameters is observed near the discharging point of the cowshed and agricultural effluents. All water samples are microbially polluted, and the lowest microbial pollution is observed in upstream stations. The values of Water Quality Indices indicate that all studied samples are classified as low and very low quality.

Key Words: Ziarat River, Hydrogeochemistry, Pollution, Water Quality.

1. INTRODUCTION

Rivers are one of the most important sources of freshwater supply, holding approximately 2000 km³ of water worldwide (Panneerselvam et al., 2021). According to the United Nations report, population

Copyrights:

Copyright for this article is retained by the author(s), with publication rights granted Journal of Marine Science and Technology. This is an open-access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution License (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0>), which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.



growth in urban areas worldwide will be duplicated by 2050, which is associated with negative environmental impacts, including adverse chemical, biological, and physical changes in river water quality (Zhu et al., 2021). Therefore, assessing and monitoring the hydrogeochemical characteristics of rivers are important steps in environmental management. River water quality may change through natural and anthropogenic factors (Hiruy et al., 2022). Wherever rivers pass through large urban areas, severe water contamination is possible due to the input of untreated wastewater as well as urban runoff discharges (Sekharan et al., 2022).

The Ziarat River, with a length of about 42 km, is one of the tributaries of the Qarasu watershed in Golestan Province, about 8 km of which flows within the city of Gorgan. The Qarasu River discharges into the Caspian Sea. Ziarat River receives various amounts of untreated sewage and wastewater during its flow path, therefore a significant reduction in water quality is likely. The aims of the present study are: to evaluate the hydrogeochemical quality of the Ziarat River water, to compare the hydrogeochemical characteristics of samples collected upstream and downstream, and to investigate the impact of the pollutant discharges on the water quality.

2. MATERIALS AND METHODS

11 sampling stations were selected based on the geology of the area, land uses, and location of potential pollutant sources. pH, EC, TDS, DO and temperature values were measured in situ. The collected water samples were immediately transported to the laboratory and stored at 4°C until analysis. The turbidity of the samples was measured by a turbidimeter. The concentrations of Na and K were measured by a flame photometer. Mg, Ca, Cl, and HCO₃ values were determined by titration, and the concentrations of SO₄, NO₃, and PO₄ were measured by a spectrophotometer. The concentration of potentially toxic elements in the water samples was measured by an atomic absorption spectrometer (AAS) device. BOD was measured by manometry and COD was determined using a spectrophotometer. A nine-tube MPN 9 method was applied to investigate bacteriological water contamination.

3. RESULTS

The turbidity value of the studied samples varied between 3 and 529 (average value of 163.63) NTU, and except for one sample, the value of this parameter in all samples exceeded the World Health Organization standard (5 NTU). The pH and EC of the samples changes from 7.20 to 7.9, and from 701 to 1422 $\mu\text{S}/\text{cm}$, respectively. Based on pH and EC values, all studied samples were within the permissible limit for drinking and agricultural usage. The TDS values varied between 443 and 898 (average value of 621) mg/L. All studied samples were within the permissible range for drinking in terms of TDS values. The water samples were classified as very hard and hard. The concentrations of major ions in most of the studied samples were within the permissible limit for drinking. Based on the statistical analyses and Saturation Index values, the water chemistry was dominantly controlled by dissolution. While the facies-type of water samples in upstream was Ca-SO₄, it changed to Na-Cl downstream. Based on the standard values provided by WHO and regarding the calculated RSC and Na % values, the samples were suitable for drinking and irrigation purposes; however, based on the MH index values, most of the samples are unsuitable for irrigation. HEI index values showed that 64% of the samples were categorized as low level of pollution, 27% as medium level of pollution, and 9% as high level of pollution. The HPI index of water samples also showed that 36% of the studied samples were polluted by potentially toxic elements. The values of Contamination Degree (Cd) showed that 64 % of the studied samples were classified as low level of pollution, 9% as medium level pollution, and 27% as high level of pollution. Overall, the obtained results indicated that the highest level of metal pollution was observed in urban areas. The dissolved oxygen (DO) content of all samples was lower than the permissible value of 5 mg/L. BOD and COD values were higher than the acceptable limits (5 and 10 mg/L, respectively) in about 50% of the studied samples. Moreover, the highest BOD and COD values were measured at the sampling sites adjacent to the discharge of dairy farm effluent and agricultural runoff. All the studied water samples were microbially contaminated. The National Sanitation Foundation Water Quality and Oregon Quality Indices values showed that all samples were of very bad (50 > NSFWQI > 26) and bad (60 > OWQI > 0) quality.

4. DISCUSSION AND CONCLUSION

The facies and type of water samples were significantly changed because of both natural and anthropogenic factors. The obtained results showed that the water chemistry was mostly controlled by dissolution. Most sampling sites are polluted with potentially toxic elements, and the highest level of metal pollution was detected in sampling sites that were affected by a discharge of urban wastewater. The values of BOD and COD exceeded the permissible limits in about 50% of the sampling sites and their highest values were observed at the discharge site of dairy wastewater and agricultural runoff. All water samples were microbially polluted. The obtained results in the present study show that controlling and managing the input of anthropogenic pollutants into the Ziarat River is of crucial importance to protect the health of water consumers and to reduce the pollutant load entering the Caspian Sea.

5. REFERENCES

- Hiruy, A.M., Mohammed, J., Haileselassie, M.M., Acharya, K., Butte, G., TamiruHaile, A., Walsh, C., Werner, D. 2022. Spatiotemporal variation in urban wastewater pollution impacts on river microbiomes and associated hazards in the Akaki catchment, Addis Ababa, Ethiopia. *Science of the Total Environment*, 826, 153912. (In Persian).
- Panneerselvam, B., Muniraj, K., Thomas, M., Ravichandran, N. and Bidorn, B., 2021. Identifying influencing groundwater parameters on human health associated with irrigation indices using the Automatic Linear Model (ALM) in a semi-arid region in India. *Environmental Research*, 202, p.111778. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2021.111778>
- Sekharan, S., Samal, D.R., Phuleria, H.C., Chandel, M.K., Gedam, S., Kumar, R., Sethi, V., Supate, A.R. and Karmakar, S., 2022. River pollution monitoring over an industrial catchment in the urban ecosystem: Challenges and proposed geospatial framework. *Environmental Challenges*, 7, p.100496. <https://doi.org/10.1016/j.envc.2022.100496>
- Zhu, Y., Chen, Z. and Asif, Z., 2021. Identification of point source emission in river pollution incidents based on Bayesian inference and genetic algorithm: Inverse modeling, sensitivity, and uncertainty analysis. *Environmental Pollution*, 285, p.117497. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2021.117497>



مقاله پژوهشی

Available Online: <http://jmst.kmsu.ac.ir>



هیدروژئوشیمی زیست محیطی رودخانه زیارت در محدوده شهر گرگان، استان گلستان

زنده یاد زهره ابراهیمی^۱، گیتی فرقانی تهرانی^{۱*}، عبدالرضا کابلی^۲

۱. گروه آب شناسی و زمین شناسی زیست محیطی، دانشکده علوم زمین، دانشگاه صنعتی شاهرود، شاهرود، ایران.

۲. شرکت آب منطقه‌ای استان گلستان، گرگان، ایران.

نویسنده مسئول، پست الکترونیک: forghani@shahroodut.ac.ir

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۱/۰۱/۲۹

تاریخ بازنگری: ۱۴۰۰/۱۲/۲۵

تاریخ دریافت: ۱۴۰۰/۱۱/۰۵

شناسه دیجیتال (DOI): 10.22113/JMST.2022.326473.2463

چکیده

رودخانه زیارت یکی از سرشاخه‌های حوضه آبریز قره‌سو است که بخشی از مسیر آن داخل شهر گرگان عبور می‌کند. به منظور مطالعه هیدروژئوشیمی زیست محیطی رودخانه، ۱۱ نمونه آب در طول رودخانه برداشت شد. ویژگی‌های فیزیکوشیمیایی، غلظت یون‌های اصلی و فلزات آهن، مس، آلومینیم، کروم، سرب و منگنز، و پارامترهای بیولوژیکی، اندازه‌گیری شد. نتایج بدست آمده نشان می‌دهد که pH نمونه‌ها بین ۷/۲۰ تا ۷/۹، و هدایت الکتریکی نمونه‌ها بین ۷۰۱ تا ۱۴۲۲ میکروزیمنس بر سانتی‌متر متغیر است. بالاترین pH و هدایت الکتریکی به ترتیب در ایستگاه مجاور تخلیه پساب گاوداری‌ها، و ایستگاه متأثر از چشمه آبگرم زیارت مشاهده شد. بر اساس مطالعات هیدروژئوشیمیایی، ترکیب آب رودخانه زیارت عمدتاً توسط فرآیند انحلال کنترل می‌شود. تیپ نمونه‌های آب در بالادست رودخانه سولفات کلسیک بوده و تحت تأثیر عوامل طبیعی و انسانی در پایین‌دست به کلروره سدیک تغییر می‌یابد. غلظت یون‌های اصلی در بیشتر نمونه‌های مورد مطالعه در محدوده مجاز برای آشامیدن است. بر اساس مقایسه با مقادیر استاندارد سازمان بهداشت جهانی، رسم نمودار ویلکاکس، و محاسبه پارامترهای کرنات سدیم باقی‌مانده و درصد سدیم، تمامی نمونه‌های آب رودخانه زیارت برای مصارف شرب و کشاورزی مناسبند، اما بر اساس شاخص خطر منیزیم بیشتر نمونه‌ها برای کشاورزی نامناسب هستند. محاسبه شاخص فلزی نشان می‌دهد که بیشتر ایستگاه‌ها دارای آلودگی فلزی می‌باشند و بیشترین آلودگی فلزی در ایستگاه‌هایی که تحت تأثیر تخلیه فاضلاب‌های شهری قرار دارند، مشاهده می‌شود. مقدار اکسیژن حل شده همه نمونه‌ها در حد مجاز، و میزان اکسیژن‌خواهی زیستی و اکسیژن‌خواهی شیمیایی در برخی ایستگاه‌ها بالاتر از حد مجاز بوده و بالاترین مقدار آن‌ها در ایستگاه مجاور تخلیه پساب گاوداری‌ها و رواناب‌های کشاورزی مشاهده می‌شود. همه نمونه‌های آب مورد مطالعه دارای آلودگی میکروبی بوده و کمترین آلودگی میکروبی در بالادست رودخانه مشاهده می‌شود. بر اساس محاسبه شاخص‌های کیفی، آب رودخانه زیارت در رده کیفی بد و خیلی بد قرار می‌گیرد.

واژگان کلیدی: رودخانه زیارت، هیدروژئوشیمی، آلودگی، کیفیت آب

Copyrights:

Copyright for this article is retained by the author(s), with publication rights granted Journal of Marine Science and Technology. This is an open-access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution License (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0>), which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.



۱. مقدمه

سفیداب و نهارخوران) در جنوب گرگان سرچشمه می‌گیرد. این رودخانه تأمین کننده ۲۰ درصد آب شرب شهر گرگان می‌باشد. رودخانه زیارت پس از طی مسافت ۲۴ کیلومتر در ارتفاعات کوهستانی، به جنوب شهر گرگان وارد می‌شود و پس از طی مسافت ۸ کیلومتر در محدوده شهر از گرگان خارج می‌گردد و پس از طی مسیر حدود ۱۰ کیلومتر به رودخانه قره‌سو می‌پیوندد. قره‌سو پس از گذشتن از جنوب بندر ترکمن به دریای خزر می‌ریزد. میانگین درجه حرارت و بارش سالانه حوضه زیارت به ترتیب ۱۰/۸ درجه سانتی‌گراد و ۴۵۲ میلی‌متر می‌باشد. بیشینه رطوبت در حوضه در فصل سرد به ۷۸ و در فصل گرم به ۷۱ درصد می‌رسد. بر اساس مقادیر بارش، دما، تبخیر، و رطوبت، حوضه زیارت دارای آب و هوای معتدل تا سرد کوهستانی است. مهم‌ترین واحدهای رخنمون یافته در حوضه زیارت عبارتند از شیست‌های گرگان به سن اردوئیسین، آهک و آهک دولومیتی و شیل خاکستری تیره به سن دونین، آهک‌های ناپیوسته کربونیفر، آهک و آهک دولومیتی ضخیم تا توده‌ای خاکستری به سن کربونیفر زیرین، سنگ آهک انکولیتی به سن پرمین زیرین، آهک متوسط لایه تا توده‌ای با میان لایه مارن به سن پرمین فوقانی، ماسه سنگ خاکستری و شیل به سن ژورا سیک زیرین، لس‌های کواترنر و کفه‌های رسی کواترنر (شکل ۱). از آنجا که بخشی از مسیر رودخانه زیارت از منطقه شهری می‌گذرد و در این محدوده انواع فاضلاب‌های تصفیه نشده شهر گرگان وارد رودخانه می‌شود، آب رودخانه از سرچشمه تا محل اتصال آن به رودخانه قره‌سو احتمالاً دچار آلودگی شده و ویژگی‌های هیدروژئوشیمیایی آن تغییر نموده است که این امر در نهایت، بر آلودگی خلیج گرگان و دریای خزر تأثیر گذار است. هدف از این مطالعه ارزیابی کیفیت هیدروژئوشیمیایی آب رودخانه زیارت، مقایسه ویژگی‌های هیدروژئوشیمیایی آب این رودخانه در بالادست و پایین‌دست و بررسی اثر ورود منابع آلاینده انسانزاد بر کیفیت آب این رودخانه می‌باشد.

۲. مواد و روش‌ها

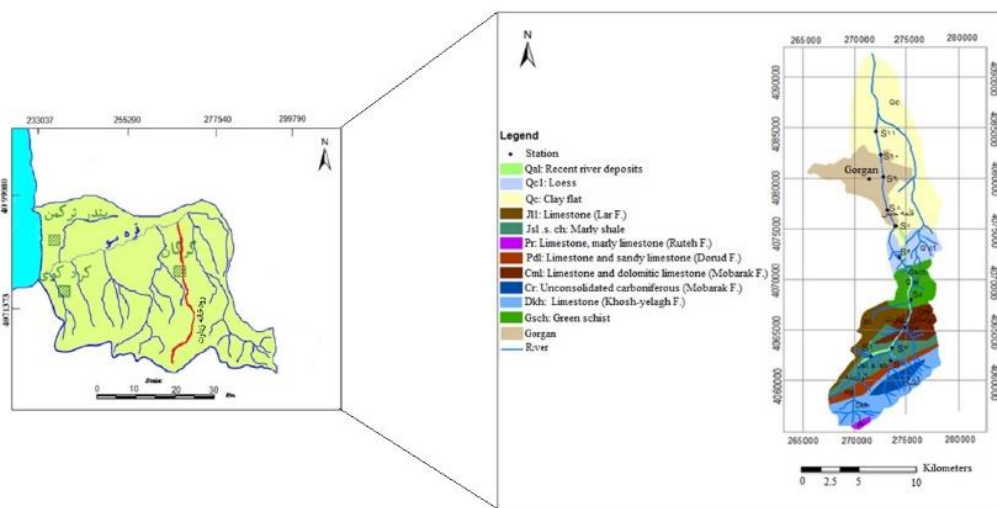
پس از مطالعه گزارش‌های موجود و بازدید میدانی از منطقه، ۱۱ ایستگاه نمونه‌برداری با توجه به زمین‌شناسی منطقه، کاربری اراضی، و موقعیت منابع احتمالی آلاینده انتخاب شد (شکل ۱). نمونه‌برداری از قسمت میانی مقطع جریان انجام شد، و در هر ایستگاه ۳ نمونه به منظور اندازه‌گیری غلظت یونهای اصلی، فلزات سنگین، و تعیین پارامترهای بیولوژیکی برداشت شد. برای نمونه‌برداری از بطری‌های پلی‌اتیلن با حجم‌های ۱۵۰۰ میلی‌لیتری (برای

منابع آب در توسعه اجتماعی و اقتصادی جوامع اهمیت بسیار زیادی دارند (Mekuria et al., 2021). در بهره‌برداری از منابع آب جهت مصارف مختلف (شرب، صنعت و کشاورزی) تنها کمیت آب مطرح نبوده و کیفیت آب از نظر ویژگی‌های هیدروژئوشیمیایی نیز تعیین‌کننده است (Dey et al., 2021). رودخانه‌ها از مهم‌ترین و مناسب‌ترین منابع تأمین آب شیرین هستند و حدود 2000 Km^3 آب را در سراسر جهان در خود جای داده‌اند (Oki and Kanae, 2006; Panneerselvam et al., 2021). اکثر تمدن‌های بشری به علت نیاز انسان به آب در کنار رودخانه‌ها شکل گرفته‌اند، بنابراین رودخانه‌ها از زیرسیستم‌های محیط شهری محسوب می‌شوند. بر طبق پیش‌بینی سازمان ملل متحد، رشد جمعیت در مناطق شهری در سراسر جهان تا سال ۲۰۵۰ دو برابر خواهد شد. این امر با اثرات زیست‌محیطی منفی همراه است که از جمله آن‌ها می‌توان به تغییرات شیمیایی، هیدروژئوشیمی و فیزیکی رودخانه‌ها اشاره کرد (Poletto et al., 2009; Whitehead et al., 2019; Zhu et al., 2021). بنابراین ارزیابی و پایش شرایط هیدروژئوشیمیایی رودخانه‌ها و در صورت لزوم رفع آلودگی آن‌ها از مسائل حائز اهمیت در مباحث زیست‌محیطی می‌باشد. کیفیت آب رودخانه‌ها ممکن است تحت تأثیر عوامل طبیعی (شامل فیزیوگرافی حوضه مساحت، محیط، شکل، ارتفاع، شیب و تراکم زهکشی حوضه)، آمیختگی و رقیق شدن، رسوب املاح، برهم‌کنش بین آب و توالی‌های سنگی، تبخیر و بارش، جذب، تبادل یونی؛ و همچنین عوامل انسانزاد (شامل ورود فاضلاب‌های صنعتی و شهری، و پساب‌های کشاورزی)، تغییر کند (Green et al., 2005; Holtzman et al., 2005; Frans et al., 2006; Mekuria et al., 2021; Hiruy et al., 2022). به ویژه در مناطقی که رودخانه‌ها از مراکز بزرگ شهری عبور می‌کنند، امکان آلودگی این منابع آبی در اثر ورود فاضلاب‌های تصفیه نشده و همچنین رواناب‌های شهری وجود دارد (Sekharan et al., 2022). به همین سبب در چند دهه اخیر، رودخانه‌های مناطق شهری کانون مطالعات ژئوشیمیایی زیست‌محیطی متعددی بوده‌اند (Shin et al., 2013; Mishra et al., 2017). رودخانه زیارت با طول حدود ۴۲ کیلومتر در حوضه رودخانه زیارت (به مساحت ۹۷۸۰ هکتار و با مختصات ۵۴ درجه و ۱۵ دقیقه تا ۵۴ درجه و ۳۰ دقیقه طول شرقی، و ۳۶ درجه و ۳۰ دقیقه تا ۳۶ درجه و ۳۷ دقیقه عرض شمالی) جریان دارد و یکی از سرشاخه‌های حوضه آبگیر قره‌سو در استان گلستان است (شکل ۱). رودخانه زیارت از ارتفاعات سلسله جبال البرز (ارتفاعات بالاچال، زرشک کوه،

کدورت-سنج (Turbidimeter) و بر اساس واحد کدورت نفلومتری (Nephelometric Turbidity Unit; NTU) قرائت شد. غلظت یون‌های سدیم و پتاسیم توسط نورسنج شعله‌ای، غلظت منیزیم، کلسیم، کلر، بی‌کربنات توسط تیتراسیون، و غلظت سولفات، نترات و فسفات توسط طیف‌سنج نوری اندازه‌گیری شد. با توجه به اینکه آب محلولی خنثی است بنابراین مجموع غلظت آنیون‌ها و کاتیون‌ها (بر حسب میلی‌اکی‌والان بر لیتر) در آن برابر است، از این رو درصد خطای اندازه‌گیری آنیون‌ها و کاتیون‌ها برای هر نمونه آب از طریق رابطه ۱ محاسبه گردید (Ravikumar and Somashekar, 2011; Panneerselvam et al., 2021). غلظت فلزات در نمونه‌های آب، توسط دستگاه طیف‌سنجی جذب اتمی (AAS) اندازه‌گیری شد. حد آشکارسازی دستگاه برای کروم $۰/۵$ ، سرب $۲/۵$ ، مس ۱ میکروگرم بر لیتر و برای آلومینیم $۰/۳$ ، آهن $۰/۰۵$ و منگنز $۰/۰۱۵$ میلی‌گرم بر لیتر است. BOD مقدار اکسیژن مصرف شده توسط باکتری‌ها در طول تجزیه آلاینده‌های آلی تجزیه‌پذیر تحت شرایط هوایی است و به شکل BOD_{5}^{20} گزارش می‌شود. عدد ۵ مشخصه تعداد روز و عدد ۲۰ نمایانگر دما بر حسب درجه سانتی‌گراد است. هرچه میزان BOD_{5}^{20} بیشتر باشد آب آلوده‌تر خواهد بود (Girija et al., 2007).

این پارامتر با روش مانومتري (تغییر فشار اکسیژن در طی ۵ روز در دمای ۲۰ درجه سانتی‌گراد) اندازه‌گیری شد، به این صورت که ابتدا ۴۲۵ سی‌سی آب داخل بطری کهربایی رنگ

اندازه‌گیری غلظت یونهای اصلی) و ۱۰۰۰ میلی‌لیتری (برای اندازه‌گیری غلظت فلزات) استفاده شد. از بطری‌های شیشه‌ای تیره رنگ برای اندازه‌گیری پارامترهای میکروبی و بیولوژیکی استفاده شد. ظروف نمونه‌برداری فلزات ابتدا در آزمایشگاه با استفاده از اسید نیتریک رقیق و سپس با آب مقطر شسته شد و در هر ایستگاه، پیش از نمونه‌برداری چندین بار با آب رودخانه آبکشی شد. پارامترهای pH، EC، TDS، DO و دما در محل اندازه‌گیری شد. pH نمونه‌های آب توسط دستگاه pH متر مدل SUNTEX با دقت $۰/۰۱$ ، EC و TDS (که نمایانگر مقدار کل نمک‌های حل‌شده در آب بوده و بار آلودگی غیر آلی آب را نشان می‌دهد؛ (Garg et al., 2009) توسط دستگاه EC متر مدل HACH با دقت $۰/۰۱$ اندازه‌گیری شد. دستگاه‌های pH متر و EC متر از قبل توسط محلول‌های بافر کالیبره شدند. نمونه‌های برداشت شده در کمتر از ۴ ساعت به آزمایشگاه شرکت آب منطقه‌ای استان گلستان منتقل شده و تا هنگام انتقال به آزمایشگاه و آنالیز، در دمای $4^{\circ}C$ نگهداری شدند. نمونه‌ها ظرف مدت ۴۸ ساعت آماده‌سازی شده و توسط روش‌های استاندارد آنالیز شدند. نمونه‌های برداشت شده برای اندازه‌گیری پارامترهای بیولوژیکی بلافاصله پس از انتقال به آزمایشگاه در یخچال قرار گرفتند. به منظور جلوگیری از لخته شدن و یا چسبیدن فلزات به دیواره ظرف، نمونه‌ها ابتدا با صافی $۰/۴۵$ میکرون فیلتر شدند و سپس pH آنها توسط اسید نیتریک ۱۰ درصد کمتر از ۳ رسید. کدورت نمونه‌ها توسط دستگاه



شکل ۱ - موقعیت جغرافیایی رودخانه زیارت در حوضه آبریز قره‌سو

Fig. 1- geographic and geological setting of Ziarat River in Qarah-Sou Catchment

$$E = \frac{|total_{cations} - total_{anions}|}{total_{cations} + total_{anions}} \quad \text{رابطه (۱)}$$

2009). در آزمایش باکتریولوژیکی آب از روش آزمایش MPN ۹ لوله‌ای استفاده شد. این آزمون در ۳ مرحله شامل مرحله احتمالی، تأییدی و تکمیلی صورت می‌پذیرد. در مرحله احتمالی که روشی دقیق برای اندازه‌گیری کلی‌فرم‌ها می‌باشد از محیط کشت لاکتوز استفاده می‌شود. مرحله تأییدی، تأیید مرحله احتمال است که در آن مشخص می‌شود باکتری‌ها کلی‌فرم هستند یا نه و تأیید می‌کند که اشریشیاکلاهی نباشند. سپس اگر تعداد کلی‌فرم‌ها از حد مجاز کمتر بود از مرحله تکمیلی استفاده می‌شود. در تمامی این مراحل وجود کدورت و گاز درون لوله‌ها نشانه آلودگی میکروبی است.

از نرم‌افزار Arc GIS 10 برای تهیه نقشه زمین‌شناسی حوضه، از نرم‌افزار Work Ware AqQA برای ترسیم نمودارهای پایپر، استیف و دورو، از نرم‌افزار Phreeqc Interactive 2.17 برای تعیین شاخص اشباع یون‌های محلول در آب، از نرم‌افزار Chemistry برای ترسیم نمودار ویلکاکس، از نرم‌افزار Water Quality Index برای محاسبه شاخص‌های کیفیت آب، از نرم‌افزار SPSS19 برای تحلیل آماری داده‌ها (روش‌های آماری چند متغیره شامل آنالیز خوشه‌ای سلسله مراتبی (HACA) و ضرایب همبستگی اسپیرمن استفاده شد.

به منظور ارزیابی کیفیت آب برای مصارف کشاورزی، از نمودار ویلکاکس و محاسبه شاخص‌های خطر منیزیم (MH)، کربنات سدیم باقی‌مانده (RSC)، درصد سدیم (% Na) استفاده شد. شاخص خطر منیزیم از رابطه ۲ محاسبه گردید (Ramesh and Elango, 2012; Chidambaram et al., 2022).

شاخص کربنات کلسیم باقی‌مانده (RSC) و درصد سدیم از طریق رابطه ۳ و ۴ محاسبه شد (Bhardwaj et al., 2010; Edet et al., 2013). نمودار تصحیح شده ویلکاکس بر اساس دو پارامتر EC و نسبت جذب سدیم (SAR) رسم می‌شود (Sundaray et al., 2009). SAR نشان‌دهنده خطر سدیم است که توسط رابطه ۵ محاسبه گردید (Almeida et al., 2008; Panneerselvam et al., 2021).

$$MH = \frac{Mg^{2+}}{Ca^{2+} + Mg^{2+}} * 100$$

$$RSC = (HCO_3^- + CO_3^{2-}) - (Ca^{2+} + Mg^{2+}) \quad \text{رابطه (۳)}$$

حاوی مگنت ریخته شد و سپس ماده مغذی و معرف به آن افزوده شد. آنگاه درب بطری به گونه‌ای مسدود شد که هوا وارد آن نشود و بطری به مدت ۵ روز در دستگاه BOD متر قرار داده شد. COD تخمینی از مقدار کل اکسیژن مورد نیاز برای اکسایش مواد آلی به دی‌اکسید کربن و آب تحت شرایط به شدت اکسیدان است (Mandal et al., 2010). پارامتر COD مکمل پارامتر BOD_{20}^{20} است و یکی دیگر از شاخص‌های درجه آلودگی آب می‌باشد (Girija et al., 2007). برای اندازه‌گیری این پارامتر از آب مقطر به عنوان نمونه شاهد استفاده شد. از هر نمونه ۲ میلی‌لیتر درون بطری‌های مخصوص اندازه‌گیری COD ریخته شد و بطری‌ها به شدت تکان داده شد و سپس به مدت ۲ ساعت در دمای ۱۵۰ درجه سانتی‌گراد درون آون قرار داده شد. پس از خنک شدن، نمونه‌های آب رودخانه و نمونه شاهد در دستگاه طیف‌سنج نوری قرار گرفتند و مقدار COD نمونه مورد نظر قرائت گردید. میزان اکسیژن حل شده در آب به درجه حرارت، شوری، فشار بارومتریک و جامدات حل شده بستگی دارد. علاوه بر این، شرایط آب و هوایی و فرآیندهای شیمیایی، بیولوژیکی و میکروبی نیز در تغییر DO آب مؤثرند (Yang et al., 2007). میزان DO آب می‌تواند به دلیل اکسایش مواد آلی کاهش یابد (Onojake et al., 2011). این پارامتر توسط دستگاه DO متر و در محل نمونه‌برداری اندازه‌گیری شد. باکتری‌های کلی‌فرم، میکروارگانیسم‌های بدون اسپور، هوازی و بی‌هوازی اختیاری (قابل رشد در شرایط هوازی و بی‌هوازی) هستند که وارد روده بزرگ انسان و حیوانات خونگرم شده و می‌توانند در شرایط هوازی در دمای 35 ± 0.5 و 37 ± 0.5 درجه سانتی‌گراد در محیط مایع لاکتوز رشد کرده و در مدت ۴۸ ساعت با تخمیر قند لاکتوز تولید اسید و گاز کنند. این گروه از باکتری‌ها به دلیل طیف گسترده گونه‌ها، متنوع بودن نرخ بقا و اثرات بهداشتی گوناگون، اهمیت بسیار زیادی دارند (Sharma et al., 2013; Hiruy et al., 2022). حضور باکتری‌های کلی‌فرم در آب معیاری برای تعیین قابلیت شرب آن از نظر آلودگی بیولوژیکی است. از سوی دیگر به علت این که آلودگی‌های میکروبی نسبت به آلودگی‌های شیمیایی اثرات فوری‌تری بر سلامت دارند، بررسی این آلاینده‌ها اهمیت ویژه‌ای دارد (Garg et al., 2022).

$$\%Na = \frac{Na^+ + K^+}{Ca^{2+} + Mg^{2+} + Na^+ + K^+} \times 100 \quad \text{رابطه (۴)}$$

$$SAR = \frac{Na^+}{\left(\frac{Ca^{2+} + Mg^{2+}}{2}\right)^{\frac{1}{2}}} \quad \text{رابطه (۵)}$$

مدیریت کیفی منابع آب می‌باشد. این شاخص‌ها با ساده‌سازی و کاهش اطلاعات خام و اولیه علاوه بر بیان کیفیت آب، روند تغییرات کیفی آب را در طول مکان و زمان بررسی کرده و مناطقی که از نظر آلودگی بیشتر مورد تهدید می‌باشند را مشخص می‌نمایند (dos Santos Simoes et al., 2008). شاخص کیفیت آب با استفاده از سیستم محاسبه شاخص بنیاد ملی بهداشت (NSF) محاسبه شد. این شاخص دارای مقیاس کاهش بوده و با افزایش آلودگی مقدار عددی آن کاهش می‌یابد (Dehghanifard et al., 2012). مقدار شاخص NSFQI بر اساس وزن‌دهی ۹ پارامتر (BOD، DO، TS، T، pH، کدورت، نیترات، فسفات، و باکتری‌های کلیفرم مدفوعی) و با استفاده از رابطه ۱۱ محاسبه می‌شود (Dehghanifard et al., 2012; Xu et al., 2022). در این رابطه n: تعداد پارامترها، i : زیرشاخص i ام و W_i : ضریب وزنی زیرشاخص i ام می‌باشد که توسط نرم‌افزار water quality index محاسبه شد. مقدار پارامتر TS از طریق رابطه ۱۲ محاسبه می‌شود (Shin et al., 2013).

برای ارزیابی کیفیت آب برای مصارف تفریحی از شاخص کیفی اورگان (OWQI) استفاده شد. پارامترهای مورد استفاده در این شاخص دما، اکسیژن حل شده، اکسیژن‌خواهی زیستی، pH، نیترژن، فسفرکل، جامدات حل شده کل و باکتری‌های کلی‌فرم مدفوعی می‌باشند. هر یک از پارامترهای هشتگانه فاقد ضریب وزنی بوده و اثر یکسانی در شاخص نهایی دارد. در نتیجه پارامترها با ارزش کم و پارامترها با ارزش بالا به یک مقدار بر روی عدد نهایی شاخص تأثیر دارند. این شاخص از طریق رابطه ۱۳ محاسبه می‌شود (Katyal, 2011).

$$HEI = \sum_{i=1}^n \frac{H_c}{H_{max}} \quad \text{رابطه (۶)}$$

$$HPI = \frac{\sum_{i=1}^n W_i Q_i}{\sum_{i=1}^n W_i} \quad \text{رابطه (۷)}$$

$$Q_i = \frac{M_i}{S_i} \times 100 \quad \text{رابطه (۸)}$$

$$C_d = \sum_{i=1}^n C_{fi} \quad \text{رابطه (۹)}$$

$$C_{fi} = \frac{C_{Ai}}{C_{Ni}} - 1 \quad \text{رابطه (۱۰)}$$

$$NSFWQI = \sum_{i=1}^n \frac{W_i I_i}{W_i} \quad \text{رابطه (۱۱)}$$

$$TS = TDS + TSS \quad \text{رابطه (۱۲)}$$

۳۹

شاخص ارزیابی فلزات سنگین (Heavy Metal) در ارزیابی آلودگی آب به فلزات سنگین کاربرد دارد و از طریق رابطه (۶) محاسبه می‌شود (Nayek et al., 2013; Mekuria et al., 2021). که در آن H_c : مقدار اندازه‌گیری شده پارامتر i ام و H_{max} : حداکثر غلظت مجاز پارامتر i ام است.

شاخص آلودگی فلزات سنگین (Heavy Metal) (Pollution index; HPI) برای ایستگاه‌های مورد مطالعه بر مبنای استاندارد سازمان بهداشت جهانی (WHO) و بر طبق رابطه ۷ محاسبه می‌شود (Abdullah, 2013) که در این رابطه W_i : نسبت وزنی i امین مؤلفه می‌باشد که از طریق معکوس استاندارد سازمان بهداشت جهانی محاسبه می‌شود و برابر است با: $(W_i = \frac{1}{S_i})$ و Q_i : نرخ کیفی i امین مؤلفه است که از طریق رابطه ۸ محاسبه می‌شود. در این رابطه M_i : غلظت مؤلفه i ام و S_i : مقدار استاندارد مؤلفه i ام است. اگر $HPI > 100$ باشد، آب به فلزات سنگین آلوده است. اگر $HPI = 100$ باشد، آب در آستانه خطر آلودگی به فلزات سنگین قرار دارد و اگر $HPI < 100$ باشد، آب فاقد آلودگی به فلزات سنگین است.

درجه آلودگی (degree of contamination; C_d) از روابط ۹ و ۱۰ محاسبه می‌شود (Prasanna et al., 2012)؛ که در آن C_{fi} : ضریب آلودگی، C_{Ai} : مقدار اندازه‌گیری شده و C_{Ni} : بالاترین حد مجاز پارامتر i ام می‌باشد.

محاسبه شاخص‌های کیفی آب روش‌هایی ساده برای

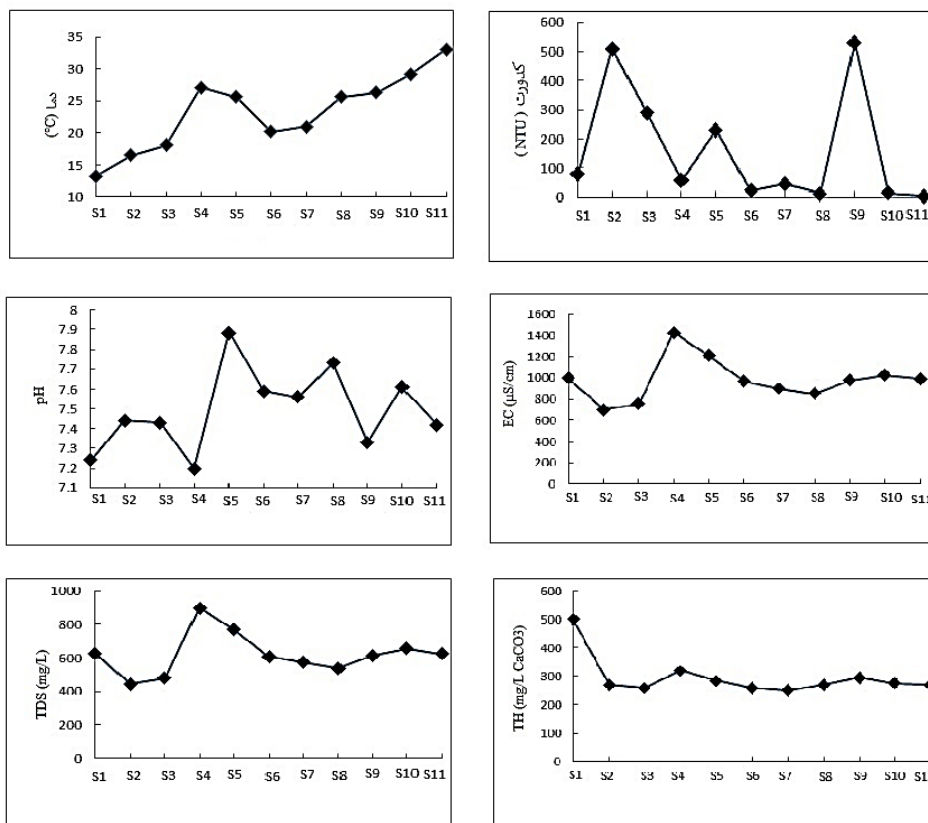
$$OWQI = \sqrt{\frac{n}{\sum_{i=1}^n \frac{1}{SI_i^2}}}$$

رابطه (۱۳)

ایستگاه S_۶ به بعد با کاهش ارتفاع دمای آب افزایش یافته است. کدورت مشخصه ظاهری است که میزان شفافیت آب را مشخص می کند و باعث پراکندگی یا جذب نور می شود. کدورت نمونه های آب به شکل، اندازه و مقدار اجزاء معلق آب بستگی دارد (Ouyang et al., 2006; Mustapha et al., 2013). سطح بالای کدورت می تواند به دلیل حضور مواد معلق آلی یا غیر آلی در آب باشد که به رشد ریز جانداران کمک می کند (Calijuri et al., 2012). سازمان بهداشت جهانی (WHO) حداکثر مقدار کدورت را ۵ NTU اعلام کرده است. مقدار کدورت نمونه های مورد مطالعه بین ۳ تا ۵۲۹ (میانگین ۱۶۳/۶۳) NTU متغیر است (شکل ۲). کمترین مقدار کدورت در ایستگاه S_{۱۱} (قبل از روستای کماسی) مشاهده می شود و میزان آن در دو ایستگاه S_۶ (تول بنه) و S_۹ (پل استاندارد) نسبت به سایر ایستگاهها بالاتر است. در ایستگاه S_۱ (آبشار زیارت) میزان کدورت پایین است.

۳. نتایج و بحث

دمای آب تحت تأثیر دمای محیط تغییر می کند و میزان DO، pH، BOD، COD، و پارامترهای میکروبی آب را تحت تأثیر قرار می دهد (Sharma et al., 2013). با توجه به نمودار تغییرات دما (شکل ۲)، دمای نمونه های آب مورد مطالعه از ۱۳/۳ تا ۳۳/۱ (میانگین ۲۳/۳) درجه سانتی گراد متغیر بوده و میزان آن در طی مسیر رودخانه افزایش یافته است. کمترین مقدار دما در ایستگاه S_۱ (بالادست رودخانه) به علت ارتفاع بالاتر ایستگاه، و بیشترین آن در ایستگاه S_{۱۱} (پایین دست رودخانه) مشاهده می شود. در ایستگاه S_۶ دمای آب تحت تأثیر ورود چشمه آبگرم زیارت به رودخانه افزایش یافته است. در ایستگاه S_۵ و S_۶ (قبل از ورود به گرگان) به دلیل تبادل حرارتی آب با محیط و اختلاط آن با آب های سر شاخه های دیگر دمای آب کاهش یافته است. از



شکل ۲- روند تغییرات پارامترهای فیزیکی شیمیایی آب در طول رودخانه زیارت

Fig. 2- variations of water physico-chemical characteristics along the Ziarat River

در ایستگاه S_۲ (تول‌بنه) به علت مرتفع بودن محل و ورود پساب‌های کشاورزی، بار معلق حمل شده توسط رودخانه زیاد و میزان کدورت بالا است. پس از اختلاط این دو شاخه در محل آبرگیر زیارت (ایستگاه S_۳)، میزان کدورت کاهش می‌یابد. در ایستگاه بعد (آبرگرم زیارت) به دلیل اضافه شدن شاخه‌های فرعی میزان کدورت کاهش می‌یابد. در ادامه مسیر (سرخ چشمه) به علت مسافتی که آب طی می‌کند، مقدار بار معلق حمل شده توسط رودخانه افزایش یافته و میزان کدورت بالا می‌رود. سپس در ایستگاه S_۶ و S_۷ و S_۸ (ابتدای شهر) به علت کاهش ارتفاع محل و رسوب مواد معلق، میزان کدورت کاهش می‌یابد. در مرکز شهر (ایستگاه S_۹) به دلیل ورود فاضلاب‌های شهری به رودخانه، میزان کدورت افزایش می‌یابد و در ادامه به دلیل کاهش سرعت جریان آب ناشی از شیب کم رودخانه، مقدار کدورت مجدداً کاهش می‌یابد. pH نمونه‌های آب رودخانه زیارت بین ۷/۲ تا ۷/۹ (میانگین ۷/۵) متغیر است. بر اساس استاندارد سازمان بهداشت جهانی (WHO, 2011)، مقدار pH مطلوب برای مصارف شرب و آبیاری بین ۸/۵ - ۶/۵ است و خروج از این محدوده، می‌تواند باعث عدم تعادل مواد مغذی و یا ایجاد سمیت یونی گردد (Sundaray et al., 2009). بر اساس مقادیر pH، تمامی نمونه‌ها در رده بدون مشکل برای مصارف شرب و کشاورزی قرار دارند. کمترین مقدار pH در ایستگاه S_۴ (آبرگرم زیارت) مشاهده می‌شود. pH پایین اغلب در نتیجه غلظت بالای دی‌اکسیدکربن یا تجزیه مواد آلی موجود در فاضلاب یا رسوب کربنات کلسیم در آب رودخانه است (Giriya et al., 2007). بالاترین میزان pH در سرخ چشمه (ایستگاه S_۵) مشاهده می‌شود. EC نمونه‌های آب رودخانه زیارت بین ۷۰۱ تا ۱۴۲۲ (میانگین ۹۸۰) میکروزیمنس بر سانتی‌متر متغیر است (شکل ۲). مقدار EC در طول رودخانه تغییرات زیادی نشان می‌دهد. این امر می‌تواند ناشی از رخدادهای فرآیندهای تبادل یونی، تبادل یونی معکوس، تبخیر، هوازدگی، برهم‌کنش بین آب و سنگ، فرآیندهای اکسایش و کاهش (احیا) سولفات و منابع آلودگی انسان‌زاد مانند تخلیه فاضلاب‌های شهری باشد (Li et al., 2009). EC آب در ایستگاه آبرشار زیارت (ایستگاه S_۱) ۹۹۴ میکروزیمنس بر سانتی‌متر می‌باشد. اتصال شاخه تول‌بنه رابطه (۱۴)

(ایستگاه S_۲) با EC کمتر (۷۰۱ میکروزیمنس بر سانتی‌متر)، باعث رقیق‌شدگی و کاهش EC نمونه S_۳ (محل اتصال آبرشار و تول‌بنه) نسبت به نمونه S_۱ شده است. بالاترین مقدار EC در ایستگاه S_۴ (آبرگرم زیارت) مشاهده می‌شود که به دلیل تأثیر چشمه آبرگرم زیارت در بالادست آن (با EC ۱۴۲۲ میکروزیمنس بر سانتی‌متر) است. بالا رفتن دما در این ایستگاه تحت تأثیر چشمه آبرگرم باعث افزایش قدرت انحلال‌پذیری کانی‌ها شده و به افزایش مقدار EC کمک می‌کند. سپس EC آب به دلیل اضافه شدن شاخه‌های فرعی به رودخانه کاهش می‌یابد. EC نمونه‌های آب در ایستگاه‌های S_۹، S_{۱۰} و S_{۱۱} به دلیل ورود فاضلاب‌های شهری به آب رودخانه (به ترتیب با مقادیر ۱۰۲۰، ۱۱۰۰ و ۹۵۰ میکروزیمنس بر سانتی‌متر) و کاهش اندازه دانه رسوبات بستر (وجود بسترهای رسی) کمی افزایش می‌یابد. مقدار استاندارد هدایت الکتریکی برای استفاده شرب و آبیاری، به ترتیب ۱۵۰۰ و ۲۲۵۰ میکروموس بر سانتی‌متر است، و بنابراین آب رودخانه زیارت برای مصرف شرب و کشاورزی، از نظر مقادیر هدایت الکتریکی مطلوب است. مجموع یون‌های محلول در آب که قابلیت عبور از فیلتر ۰/۴۵ میکرون را دارند جامدات حل شده کل (TDS) را تشکیل می‌دهند (Shin et al., 2013). میزان کل جامدات حل‌شده کل بین ۴۴۳ تا ۸۹۸ (میانگین ۶۲۱) میلی‌گرم بر لیتر متغیر است. سازمان بهداشت جهانی حداکثر مقدار مطلوب و مجاز TDS برای آب‌های آشامیدنی را به ترتیب ۵۰۰ و ۱۰۰۰ میلی‌گرم بر لیتر تعیین کرده است. در نتیجه نمونه‌های مورد مطالعه از نظر مقدار TDS در محدوده مجاز برای شرب قرار دارند. بالاترین مقدار TDS در ایستگاه S_۴ (آبرگرم زیارت) که تحت تأثیر چشمه آبرگرم زیارت قرار دارد، مشاهده می‌شود.

سختی آب عبارت است از مجموع غلظت یون‌های کلسیم و منیزیم که بر حسب میلی‌گرم بر لیتر کربنات کلسیم بیان می‌شود. سختی آب می‌تواند موقت (ناشی از کربنات کلسیم و منیزیم) یا دائمی (ناشی از کلسیم و منیزیم همراه با سولفات و کلر) باشد. سختی کل توسط رابطه ۱۴ محاسبه می‌شود (Garg et al., 2009).

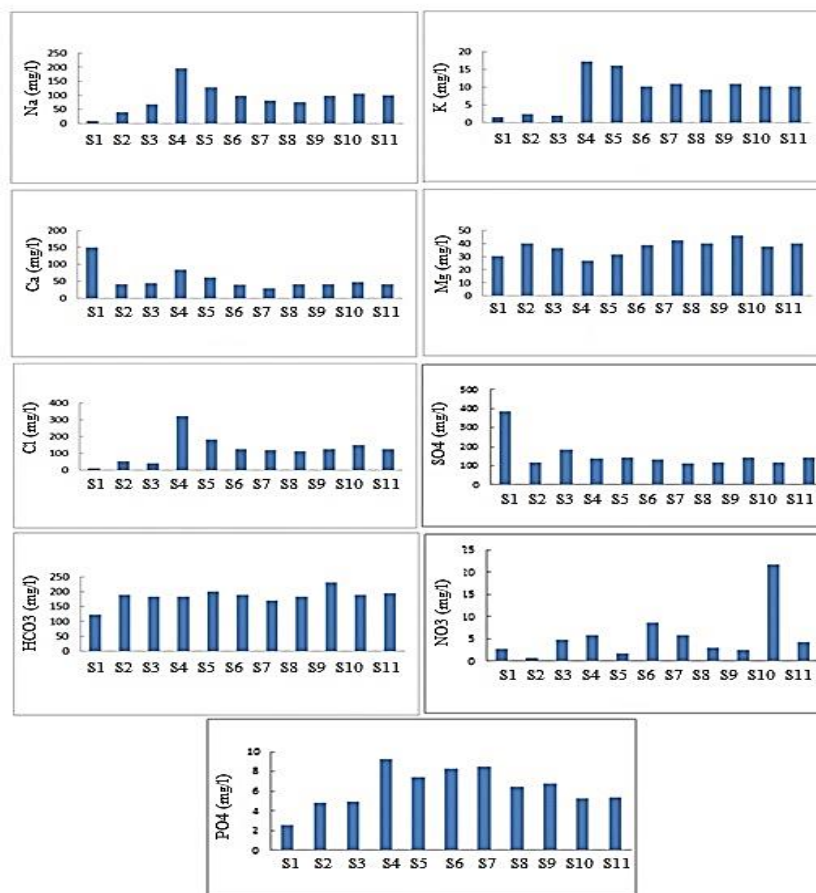
$$TH = 2/497 Ca^{2+} + 4/118 Mg^{2+}$$

نه‌شته‌های سولفات کلسیم) و S_۴ (تحت تأثیر چشمه آبرگرم زیارت) در رده آب‌های خیلی سخت و بقیه نمونه‌ها در رده آب‌های سخت قرار می‌گیرند و بنابراین تمام نمونه‌ها از نظر میزان سختی، برای مصارف شرب نامناسب هستند. قلیائیت کل از مجموع قلیائیت هیدروکسید، کربنات و بی‌کربنات (بر

آب‌ها از نظر سختی به چهار رده نرم (سختی کمتر از ۷۵)، سخت (سختی بین ۷۵ تا ۱۵۰)، نسبتاً سخت (سختی بین ۱۵۰ تا ۳۰۰)، و خیلی سخت (سختی بیشتر از ۳۰۰) تقسیم می‌شوند. محاسبه سختی کل برای نمونه‌های رودخانه زیارت (شکل ۲) نشان می‌دهد نمونه S_۱ (به علت حضور

نشان می‌دهد. غلظت سدیم در نمونه‌های آب رودخانه زیارت بین ۷/۱ تا ۱۹۵ (میانگین ۹۰/۴) میلی‌گرم بر لیتر متغیر است. سازمان بهداشت جهانی (WHO, 2011) حداکثر غلظت مجاز سدیم را ۲۰۰ میلی‌گرم بر لیتر پیشنهاد کرده است. بر این اساس تمام نمونه‌ها از نظر غلظت سدیم در محدوده مجاز قرار دارند. منشأ احتمالی سدیم می‌تواند انحلال هالیت، هوازگی کانی‌های سدیم‌دار و یا تخلیه فاضلاب به آب باشد (Ramesh and Elango, 2012).

حسب میلی‌گرم بر لیتر کربنات کلسیم محاسبه می‌شود (Eriksen et al., 2022). کلیتیت نمونه‌های آب رودخانه زیارت بین ۱۰۰/۱ تا ۱۹۰/۱ (میانگین ۱۵۱/۹) میلی‌گرم بر لیتر کربنات کلسیم متغیر است. با توجه به این که همه نمونه‌های آب دارای سختی کل بالاتری نسبت به کلیتیت کل هستند، آب رودخانه دارای سختی غیرکربناته می‌باشد (Ravikumar and Somashekar, 2011). شکل ۳ تغییرات غلظت یون‌های اصلی را در طول رودخانه زیارت



شکل ۳- روند تغییرات غلظت یون‌های اصلی، نیترات و فسفات در نمونه‌های آب رودخانه زیارت

Fig. 3- variations of major ions, nitrate and phosphate concentration in water samples of Ziarat River

در نمونه‌های آب رودخانه زیارت بین ۱/۶ تا ۱۷/۲ (میانگین ۹/۲) میلی‌گرم بر لیتر متغیر است. پتاسیم یکی از اجزاء اصلی کانی‌های سیلیکاته و محصول دگرسانی آن‌ها است (Sajil Kumar and James, 2013).

سازمان حفاظت محیط زیست آمریکا حد مجاز پتاسیم آب آشامیدنی را ۱۲ میلی‌گرم بر لیتر در نظر گرفته است. بر این اساس همه نمونه‌ها به جز نمونه S۴ (آبگرم زیارت) از نظر غلظت پتاسیم در محدوده مجاز می‌باشند. سطح پایین پتاسیم

غلظت سدیم از ایستگاه S۱ (آبشار زیارت) تا S۴ (آبگرم زیارت) افزایش یافته است که می‌تواند تحت تأثیر انحلال کانی‌ها باشد. بیشترین غلظت سدیم در ایستگاه S۴ (آبگرم زیارت) مشاهده می‌شود. از ایستگاه S۴ تا S۸ (قلعه حسن) تحت تأثیر اضافه شدن و اختلاط آب‌ها، غلظت سدیم روند کاهشی نشان می‌دهد. از ایستگاه S۹ (پل استاندارد) به بعد به علت ورود رواناب‌های شهری و پساب‌های کشاورزی به آب رودخانه، غلظت سدیم کمی افزایش یافته است. غلظت پتاسیم

فا ضلاب‌های صنعتی و خانگی با شد (Subrahmanyam and Yadaiah, 2001). حضور کربنات و بی‌کربنات در آب می‌تواند باعث رسوب برخی فلزات سمی مانند سرب، آرسنیک و کادمیم شود (Altun et al., 2009). بالاترین غلظت بی‌کربنات در ایستگاه شماره S₉ (مرکز شهر) مشاهده می‌شود که احتمالاً به دلیل ورود رواناب‌های شهری به آب رودخانه می‌باشد. غلظت نیترات در نمونه‌های آب رودخانه زیارت بین ۰/۷ تا ۲۱/۷ (میانگین ۵/۶) میلی‌گرم بر لیتر متغیر است. سازمان بهداشت جهانی (WHO, 2006) غلظت استاندارد نیترات در آب آشامیدنی را ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر پیشنهاد کرده است. همچنین نیترات بیش از ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر (نمونه S_۱) به عنوان شاخص آلودگی انسانزاد در نظر گرفته می‌شود (Hounslow, 2018). بنابراین بر اساس استاندارد سازمان بهداشت جهانی تمام نمونه‌های آب رودخانه زیارت از نظر غلظت نیترات در محدوده مجاز برای شرب قرار دارند. منشأ نیترات می‌تواند بارندگی و یا آبشویی کودها باشد (Zhang et al., 2015). به علت بالا بودن مقدار اکسیژن حل شده در ایستگاه S_۱ نیتريت و آمونیم به نیترات تبدیل شده (نیتروفیکاسیون) و غلظت نیترات در ایستگاه S_۱ (انتهای گرگان) به بالاترین مقدار (۲۱/۷ میلی‌گرم بر لیتر) رسیده است. غلظت فسفات در نمونه‌های آب رودخانه زیارت بین ۲/۶ تا ۹/۳ (میانگین ۶/۴) میلی‌گرم بر لیتر متغیر است. به طور کلی غلظت فسفات در نمونه‌های آب به دلیل جذب سریع این آنیون پایین است (Lorite-Herrera and Jiménez-Espinosa, 2008). فسفات می‌تواند ناشی از ورود رواناب‌های کشاورزی یا فاضلاب‌های خانگی حاوی مواد شوینده باشد که باعث آلودگی آب و اغلب باعث رشد جلبک‌ها می‌شود (Li et al., 2022; Ravindra and Kaushik, 2003). علاوه بر این آبشویی سنگ بستر غنی از فسفات و تخلیه فاضلاب‌های صنعتی نیز می‌تواند از منابع احتمالی فسفات باشد. سازمان بهداشت جهانی (WHO, 2006) غلظت ۲ میلی‌گرم بر لیتر فسفات را برای زندگی آبزیان و مصارف شرب مناسب می‌داند. بر این اساس در همه نمونه‌های آب رودخانه زیارت غلظت فسفات بالا است. بالاترین غلظت فسفات در ایستگاه S_۴ مشاهده می‌شود که دلیل آن تخلیه مواد شوینده مورد استفاده ساکنان روستای زیارت به آب چشمه است. برای تحلیل آماری داده‌ها از ضرایب همبستگی اسپیرمن (جدول ۱) استفاده شد. به طور کلی همه ستگی قوی بین یون‌های حل شده در آب مشخص می‌کند این یون‌ها منابع ورودی مشابه یا رفتار ژئوشیمیایی مشابهی دارند (Moore et al., 2011).

در آب‌های طبیعی در نتیجه تمایل آن به تثبیت به وسیله کانی‌های رسی و همچنین مقاومت کانی‌های رسی نسبت به هوازگی است (Rasouli and Kiani pouya, 2012). غلظت کلسیم در نمونه‌های آب رودخانه زیارت بین ۳۰/۱ تا ۱۵۰/۳ (میانگین ۵۷) میلی‌گرم بر لیتر متغیر است. منشأ کلسیم می‌تواند ناشی از انحلال کربنات کلسیم، ژئیس، سیلیکات‌ها یا فرآیند تبادل یونی و منابع انسانزاد باشد (Singh et al., 2014). سازمان بهداشت جهانی حد مجاز کلسیم در آب شرب را ۲۰۰ میلی‌گرم بر لیتر در نظر گرفته است (Reddy et al., 2019). در نتیجه در تمام نمونه‌ها غلظت کلسیم در محدوده مجاز قرار دارد. بالاترین غلظت کلسیم تحت تأثیر انحلال سنگ آهک‌های ژئیس‌دار، در ایستگاه S_۱ (آبشار زیارت) مشاهده می‌شود. غلظت منیزیم در نمونه‌های آب رودخانه زیارت بین ۲۶/۸ تا ۴۶/۲ (میانگین ۳۷/۴) میلی‌گرم بر لیتر متغیر است. سازمان بهداشت جهانی، حد مجاز منیزیم در آب شرب را ۱۵۰ میلی‌گرم بر لیتر در نظر گرفته است، در نتیجه در تمام نمونه‌ها غلظت منیزیم در محدوده مجاز قرار دارد. بیشترین غلظت منیزیم تحت تأثیر ورود فاضلاب‌های شهری در ایستگاه S_۹ (مرکز شهر) مشاهده می‌شود. غلظت کلر در نمونه‌های آب رودخانه زیارت بین ۱۰/۷ تا ۳۲۳/۱ (میانگین ۱۲۴/۶) میلی‌گرم بر لیتر متغیر است. سازمان بهداشت جهانی (WHO, 2011) حداکثر غلظت مجاز کلر را ۲۵۰ میلی‌گرم بر لیتر مشخص کرده است. بر این اساس به جز نمونه S_۴ (متأثر از چشمه آبگرم) تمام نمونه‌ها از نظر غلظت کلر در محدوده مجاز می‌باشند. روند تغییرات غلظت یون کلر و سدیم مشابه است که دلیل احتمالی آن منشأ یکسان آن‌ها (انحلال هالیت) می‌باشد. غلظت سولفات در نمونه‌های آب رودخانه زیارت بین ۱۱۲ تا ۳۸۴ (میانگین ۱۵۸/۵) میلی‌گرم بر لیتر متغیر است. با توجه به استاندارد سازمان بهداشت جهانی (WHO, 2011)، حداکثر غلظت مجاز سولفات در آب آشامیدنی ۲۵۰ میلی‌گرم بر لیتر است. بر این اساس تمامی نمونه‌ها به جز نمونه S_۱ (آبشار زیارت) از نظر غلظت سولفات در محدوده مجاز برای شرب قرار دارند. بالاتر بودن غلظت سولفات در ایستگاه S_۹ نسبت به سایر ایستگاه‌ها به دلیل انحلال سنگ‌آهک‌های ژئیس‌دار می‌باشد. به طور کلی روند مشابه تغییرات غلظت یون‌های کلسیم و سولفات نشان‌دهنده منشأ یکسان این یون‌ها (احتمالاً انحلال ژئیس) است. غلظت بی‌کربنات در نمونه‌های آب رودخانه زیارت بین ۱۲۲ تا ۲۳۱/۸ (میانگین ۱۸۵/۲) میلی‌گرم بر لیتر متغیر است. منشأ بی‌کربنات می‌تواند انحلال کانی‌های کربناته، هوازگی سیلیکات‌ها یا آمیختگی با آب باران حاوی دی‌اکسیدکربن و منابع انسانزاد مثل تخلیه

جدول ۱- ضرایب همبستگی اسپیرمن یون‌های اصلی در آب رودخانه زیارت
Table 1- Spearman correlation matrix of major ions in Ziarat River

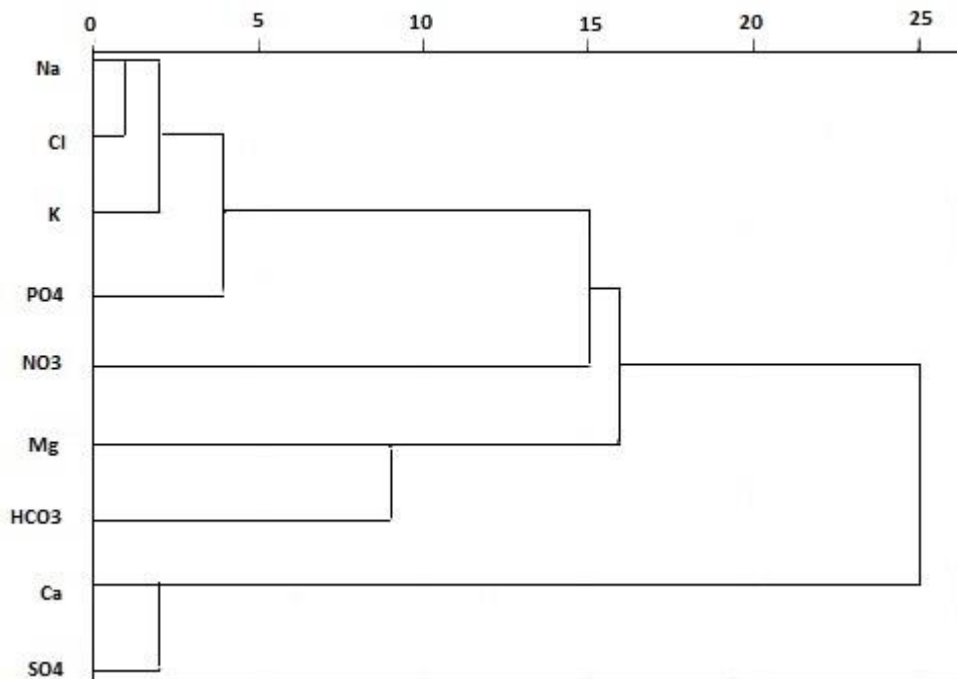
	pH	EC	TDS	TH	K ⁺	Na ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	PO ₄ ³⁻	NO ₃ ⁻	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻
pH	۱/۰۰												
EC	-۰/۱۶	۱/۰۰											
TD S	-۰/۱۶	۱/۰۰**	۱/۰۰										
TH	-۰/۴۴	۰/۶۷	۰/۶۷	۱/۰۰									
K ⁺	۰/۰۵	۰/۵۷	۰/۵۷	۰/۱۳	۱/۰۰								
Na ⁺	۰/۱۲	۰/۷۴**	۰/۷۴**	۰/۲۱	۰/۸۵**	۱/۰۰							
Mg ²⁺	۰/۱۶	-۰/۵۶	-۰/۵۶	-۰/۴۸	۰/۰۳	-۰/۲۱	۱/۰۰						
Ca ²⁺	-۰/۲۹	۰/۶۳*	۰/۶۳*	۰/۸۱	-۰/۰۵	۰/۱۷	-۰/۸۴**	۱/۰۰					
PO ₄ ³⁻	۰/۱۰	۰/۳۳	۰/۳۳	-۰/۱۶	۰/۸۶**	۰/۶۶*	۰/۰۷	-۰/۲۹	۱/۰۰				
NO ₃ ⁻	۰/۰۴	۰/۲۰	۰/۲۰	-۰/۳۴	۰/۱۶	۰/۳۵	-۰/۱۵	-۰/۱۴	۰/۳۶	۱/۰۰			
HC O ₃ ⁻	۰/۲۲	۰/۱۶	۰/۱۶	۰/۱۰	۰/۳۹	۰/۴۹	۰/۳۱	-۰/۱۴	۰/۱۱	-۰/۲۹	۱/۰۰		
SO ₄ ²⁻	-۰/۴۰	۰/۳۴	۰/۳۴	۰/۴۷	-۰/۲۲	-۰/۰۳	-۰/۵۱	۰/۶۰*	-۰/۳۲	-۰/۲۳	۰/۰۶	۱/۰۰	
Cl ⁻	۰/۱۴	۰/۷۲*	۰/۷۲*	۰/۲۴	۰/۸۸**	۰/۹۸**	-۰/۱۷	۰/۱۳	۰/۶۸*	۰/۳۰	۰/۵۲	-۰/۱۲	۱/۰۰

سریع در محیط از غلظت پایین تری در آب برخوردارند. منیزیم و بی کربنات در یک خوشه قرار گرفته اند که می تواند ناشی از انحلال دولومیت در آب رودخانه باشد. کلسیم و سولفات در یک خوشه قرار گرفته که حاکی از منشأ یکسان این دو یون (انحلال ژپیس) است. نیترات به علت رفتار ژئوشیمیایی متفاوت با سایر عناصر در یک خوشه جدا قرار گرفته است.

از شاخص اشباع به منظور ارزیابی درجه تعادل بین آب و کانی های مربوطه استفاده می شود (Singh et al., 2014). این شاخص توسط رابطه ۱۵ محاسبه می شود (Rasouli and Kiani pouya, 2012)؛ که در این رابطه حاصل ضرب فعالیت یونی یک فاز و K_{sp} حاصل ضرب انحلال پذیری آن است. اگر $SI=0$ باشد فاز جامد و محلول نسبت به هم در تعادل هستند و فرآیندهای انحلال و ته نشینی رخ نمی دهد. در صورتی که $SI>0$ باشد محلول فوق اشباع بوده و فرآیند ته نشینی رخ می دهد. اگر $SI<0$ باشد، آب نسبت به کانی اشباع نشده و احتمال انحلال کانی وجود دارد.

ضرایب همبستگی اسپیرمن نشان دهنده عدم همبستگی قوی بین pH و غلظت یون های اصلی است، در نتیجه pH کنترل کننده اصلی غلظت یون ها نیست. EC و TDS نمونه های آب همبستگی بالایی با غلظت سدیم، کلسیم و کلر نشان می دهد، در نتیجه یون های سدیم، کلسیم و کلر در بالا رفتن EC و TDS نسبت به سایر یون ها مؤثرتر هستند و انحلال از مهمترین فرآیندهای مؤثر در ترکیب شیمیایی آب رودخانه می باشد. همبستگی بالای سدیم با کلر نشان دهنده منشأ یکسان آن ها از انحلال هالیت است. همبستگی سولفات و کلسیم نیز منشأ مشترک آن ها از انحلال ژپیس را نشان می دهد.

آنالیز خوشه ای یکی از روش های آماری چند متغیره است که با اندازه گیری مشابهت متغیرها، آن ها را به خوشه های مجزا تبدیل می کند. با توجه به نمودار خوشه ای، (شکل ۴) سدیم و کلر در یک خوشه قرار گرفته اند که نشان می دهد این یون ها از انحلال هالیت منشأ گرفته اند. در سطحی بالاتر پتاسیم و فسفات با این عناصر ارتباط دارند و به علت جذب

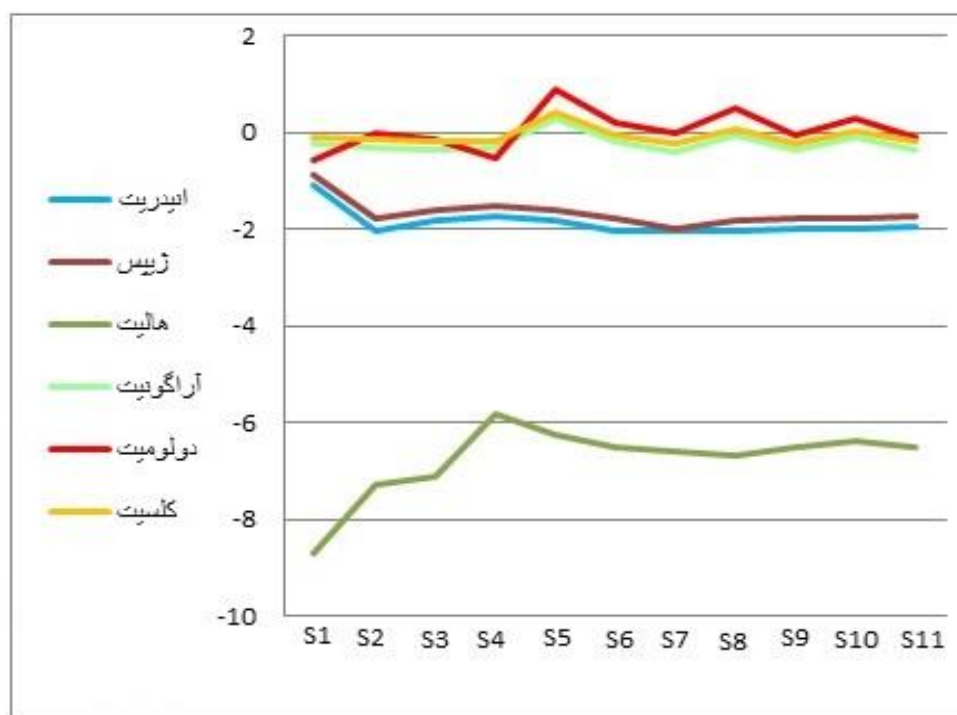


شکل ۴- آنالیز خوشه ای غلظت یون های اصلی نمونه های آب رودخانه زیارت

Fig. 4- Cluster analysis of major ion concentration in water samples of Ziarat River

$$SI = \log \left(\frac{IAP}{K_{sp}} \right)$$

رابطه (۱۵)



شکل ۵ - شاخص اشباع کانی‌ها در نمونه‌های آب رودخانه زیارت

Fig. 5- Saturation index of minerals in water samples of Ziarat River

شاخص اشباع منفی این کانی‌ها نشانگر انحلال ژپس، انیدریت و هالیت در آب است.

بر اساس نمودار دوروو (شکل ۶ الف)، تقریباً تمام نمونه‌های آب رودخانه بر روی محدوده انحلال یا آمیختگی قرار دارند. بنابراین ترکیب آب رودخانه زیارت بیشتر توسط فرآیند انحلال کانی‌ها یا واکنش‌های بین آب و سنگ و آمیختگی آب‌ها کنترل می‌شود. نمودار گیبس (شکل ۶-ب) نیز نشان می‌دهد که هوازدگی و انحلال فرآیندهای اصلی کنترل‌کننده شیمی آب در نمونه‌های آب رودخانه زیارت است.

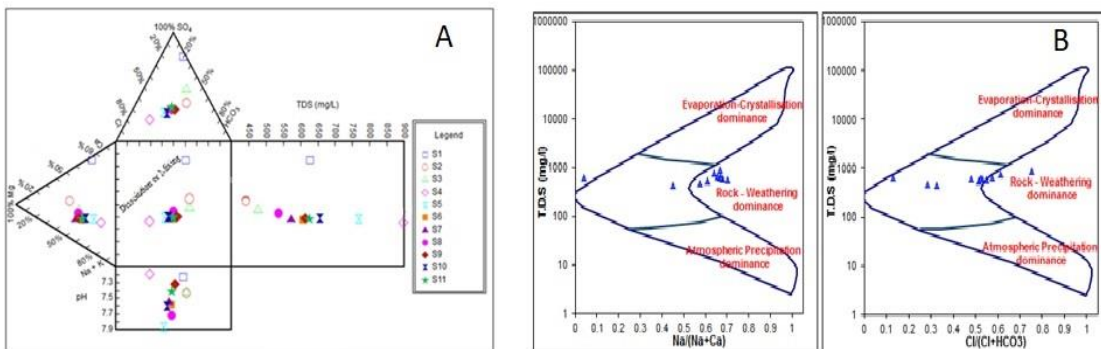
برای تعیین تیپ نمونه‌های آب و تشخیص فرآیندهای انحلال، ته‌نشینی و آمیختگی آب‌ها از نمودارهای پایپر (Piper) و استیف (Stiff) استفاده می‌شود (Dey et al., 2021، شکل ۷). بر اساس نمودار پایپر، ۵ تیپ قابل تشخیص است: سولفات کلسیک، بی‌کربناته منیزیک، سولفات سدیک، کلروره سدیک و بی‌کربناته سدیک. تیپ اکثر نمونه‌ها (۷ نمونه) کلروره سدیک است. در نمونه S₁ (آبشار زیارت) تیپ آب سولفات کلسیک است که احتمالاً دلیل آن انحلال سنگ آهک‌های ژپس‌دار سازند درود در این محل است. در ایستگاه

بر اساس شکل ۵، شاخص اشباع دولومیت در ایستگاه‌های S₅، S₆، S₈ و S₁₀ مثبت بوده که نشان‌دهنده فوق اشباع بودن این کانی در آب این ایستگاه‌ها و احتمالاً حضور آن در رسوبات بستر است، در حالی که در سایر ایستگاه‌ها شاخص اشباع دولومیت منفی بوده و تحت اشباع بودن این کانی را در آب نشان می‌دهد. شاخص اشباع کلسیت در ایستگاه‌های S₅، S₈ و S₁₀ مثبت است که بیانگر فوق اشباع بودن آب در این ایستگاه‌ها نسبت به کلسیت می‌باشد، در حالی که در سایر ایستگاه‌ها شاخص اشباع کلسیت منفی بوده و آب نسبت به این کانی تحت اشباع است. شاخص اشباع آراگونیت تنها در ایستگاه S₅ مثبت است که نشانگر فوق اشباع بودن آب این ایستگاه نسبت به کانی آراگونیت است، در حالی که در سایر ایستگاه‌ها آب نسبت به کانی آراگونیت تحت اشباع است. در ایستگاه‌هایی که شاخص اشباع کلسیت، دولومیت و آراگونیت مثبت است، آب از نوع رسوبگذار می‌باشد. شاخص اشباع ژپس، انیدریت و هالیت در تمامی ایستگاه‌ها منفی بوده و آب تمام ایستگاه‌های نمونه‌برداری نسبت به این کانی‌ها تحت اشباع است و این امر در افزایش غلظت یون‌های کلسیم، سولفات، کلر و سدیم در آب رودخانه مؤثر است. همچنین

نشان می‌دهد. در آب‌های طبیعی غلظت کلسیم و منیزیم در تعادل است. غلظت بالای منیزیم در آب آبیاری تأثیر منفی بر خاک و گیاهان دارد، زیرا مقدار منیزیم بیش از حد در آب (شاخص اشباع منیزیم بیش از ۵۰ درصد) باعث جایگزینی سدیم خاک توسط منیزیم، افزایش خطر قلیایی شدن آب و در نتیجه پراکندگی ذرات رسی و تخریب ساختار خاک می‌شود. بر اساس مقادیر شاخص خطر منیزیم، نمونه‌های S_۴، S_۶ و S_۵ (قبل از ورود به شهر) برای کشاورزی مناسب و سایر نمونه‌ها (بیشتر نمونه‌های محدوده شهر و نمونه‌های برداشت شده پس از خروج از شهر) برای این منظور نامناسب هستند. نمونه S_۶، S_۷، S_۸، S_۹ و S_{۱۱} به دلیل ورود فاضلاب‌های کشاورزی، شهری و صنعتی با توجه به شاخص خطر منیزیم برای مصارف آبیاری نامناسب‌اند. آب‌های آبیاری با RSC کمتر از ۱/۲۵ برای آبیاری مناسب‌اند، اما آب‌ها با RSC بیش از ۲/۵ نامناسب می‌باشند.

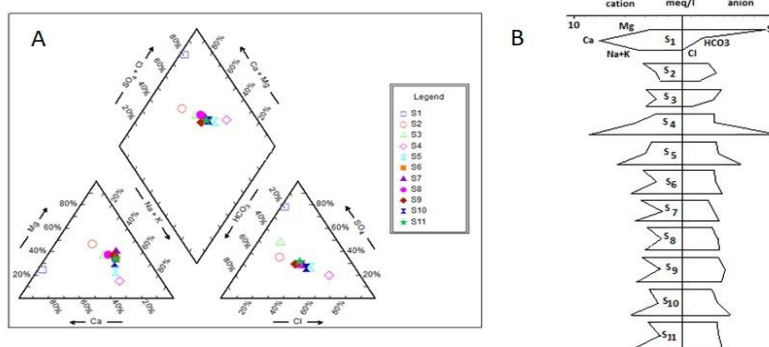
تول‌بنه (نمونه S_۶) تیپ آب از نوع بی‌کربناته منیزیک است که دلیل آن انحلال آهک دولومیتی (سازند درود) در منطقه است. با پیوستن دو شاخه آبشار و تول‌بنه در محل آبگیر زیارت (نمونه S_۶) تیپ آب به سولفات سدیک تغییر می‌یابد. سپس تیپ آب به دلیل تأثیر ورود چشمه آبگرم و رخداد فرآیند تبخیر به کلروره سدیک تغییر یافته (ایستگاه S_۶ تا S_۸) و در مرکز شهر (ایستگاه S_۹) با تخلیه فاضلاب‌های شهری به بی‌کربناته سدیک تغییر کرده و در انتهای مسیر (ایستگاه S_{۱۱} و S_{۱۰}) دوباره به تیپ کلروره سدیک باز می‌گردد. ترسیم نمودار استیف نمونه‌های آب رودخانه، علاوه بر تأیید نتایج فوق نشان می‌دهد نمونه S_۶ (به علت نهشته‌های سولفات کلسیم)، نمونه S_۶ (تحت تأثیر چشمه آبگرم زیارت) و تا حدی نمونه S_۵ (به علت اختلاط آب چشمه آبگرم زیارت با آب‌های سطحی) با دیگر نمونه‌ها متفاوت می‌باشند.

جدول ۲، مقادیر عددی شاخص‌های خطر منیزیم (MH)، کربنات سدیم باقی‌مانده (RSC)، و درصد سدیم (Na%) را



شکل ۶- نمودار دورو (الف) و گیبس (ب) نمونه‌های آب رودخانه زیارت

Fig. 6- Durov (a) and Gibbs diagrams of



شکل ۷- نمودار پایپر (الف) و استیف (ب) نمونه‌های آب رودخانه زیارت

Fig. 7- Piper (a) and Stiff diagrams of the Ziarat River water samples

جدول ۲- شاخص‌های کیفیت آب برای مصارف کشاورزی
Table 2- Quality indices for irrigation usage of water

SAR	Na%	RSC	MH	ایستگاه
۰/۱۳	۳/۳۸	-۸/۰۰	۲۵/۰۱	S ₁
۱/۰۴	۲۴/۶۸	-۲/۳۰	۶۱/۱۲	S ₂
۱/۸۵	۳۶/۸۹	-۲/۲۰	۵۷/۷۰	S ₃
۴/۷۴	۵۸/۲۲	-۳/۴۰	۳۴/۳۸	S ₄
۳/۲۹	۵۱/۱۵	-۲/۴۰	۴۵/۶۳	S ₅
۲/۶۳	۴۶/۳۹	-۲/۱۰	۶۱/۵۵	S ₆
۲/۲۳	۴۳/۳۱	-۲/۲۰	۷۰/۰۱	S ₇
۱/۹۸	۳۹/۳۲	-۲/۴۰	۶۱/۱۲	S ₈
۲/۴۶	۴۳/۳۷	-۲/۱۰	۶۴/۴۲	S ₉
۲/۷۷	۴۶/۹۱	-۲/۴۰	۵۶/۳۷	S ₁₀
۲/۶۲	۴۵/۸۹	-۲/۲۰	۶۱/۱۲	S ₁₁

فلزات سنگین کروم، مس، جیوه، کادمیم و شبه فلزات آرسنیک و آنتیموان از مهم‌ترین آلاینده‌های آب رودخانه‌ها در مناطق شهری هستند (Le Pape et al., 2012; Dey et al., 2021). برخی از عناصر مانند سلنیم و مس برای انسان‌ها ضروری و حیاتی هستند در حالی که برخی دیگر مانند کادمیم، جیوه و سرب ممکن است حتی در غلظت‌های پایین سمناکی شدیدی ایجاد کنند (Akbulut and Akbulut, 2010). غلظت فلزات سنگین در آب می‌تواند تحت تأثیر برخی پارامترهای شیمیایی از جمله pH، قدرت یونی، قلیائیت و حضور لیگاند‌های آلی و آنیون‌های غیر آلی و دیگر یون‌های فلزی تغییر کند (Brown et al., 2005). علاوه بر این مقدار pH، دما، جامدات محلول، جامدات معلق و جامدات کل، اکسیژن حل شده، اکسیژن‌خواهی شیمیایی، اکسیژن‌خواهی زیستی و سختی به طور مستقیم یا غیر مستقیم بر رخداد، انتقال و گونه‌های فلزات سنگین در آب تأثیرگذارند (Singh et al., 2005).

شکل ۹، نمودار ستونی غلظت عناصر مورد مطالعه در نمونه‌های آب رودخانه زیارت را نشان می‌دهد. غلظت کروم در نمونه‌های مورد مطالعه بین ۴/۳ تا ۱۱/۶ میکروگرم بر لیتر متغیر است. میانگین غلظت کروم در آب رودخانه‌های جهان ۰/۷ میکروگرم بر لیتر است (Kabata Pendias and Mukherjee, 2007). سازمان بهداشت جهانی (WHO, 2011) حد مجاز کروم در آب آشامیدنی را ۵۰ میکروگرم بر لیتر در نظر گرفته است، در نتیجه تمام نمونه‌های آب رودخانه از نظر غلظت کروم برای آشامیدن مناسب هستند. بالاترین

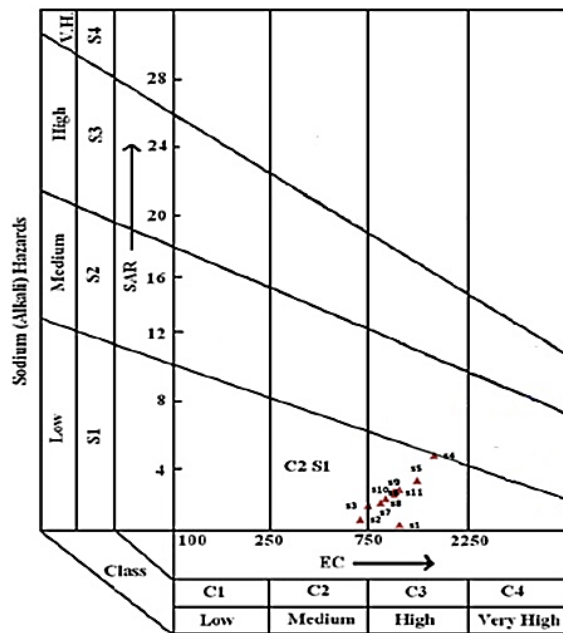
استفاده از آب با RSC بالا باعث قلیائیت خاک شده و برای رشد گیاهان مضر است و همچنین باعث سوختگی برگ‌ها می‌شود (Ramesh and Elango, 2012). بر طبق رده‌بندی آب‌ها بر اساس این پارامتر، تمامی نمونه‌های مورد مطالعه به دلیل RSC کمتر از ۱/۲۵ برای آبیاری مناسب هستند. منفی بودن RSC در نمونه‌های آب مورد مطالعه نشان می‌دهد غلظت کلسیم و منیزیم بیش از کربنات و بی‌کربنات است. غلظت بالای سدیم در آب آبیاری باعث سخت شدن خاک و کاهش نفوذپذیری آن می‌شود (Jalali, 2010). بر طبق رده‌بندی آب آبیاری بر اساس درصد سدیم، نمونه S_۱ در رده عالی (در صد سدیم کمتر از ۲۰)، نمونه‌های S_۲، S_۳ و S_۸ در رده خوب (درصد سدیم بین ۲۰ تا ۴۰)، و سایر نمونه‌ها در رده مجاز (در صد سدیم بین ۴۰ تا ۶۰) برای آبیاری قرار دارند.

شکل ۸ موقعیت نمونه‌های آب رودخانه را بر روی نمودار ویلکاکس نشان می‌دهد. بیشتر نمونه‌ها (۹۱ درصد نمونه‌ها) در رده شور و قابل استفاده برای کشاورزی (C3-S1) قرار می‌گیرند. نمونه S_۲ (تول‌بته) به دلیل داشتن EC پایین‌تر نسبت به سایر ایستگاه‌ها در رده C2-S1 (کمی شور و قابل استفاده برای کشاورزی) قرار می‌گیرد. سطح بالای سدیم در خاک باعث توسعه خاک‌های قلیایی، بسته شدن منافذ خاک و در نتیجه کاهش هوادهی آن و کاهش بهره‌دهی گیاهان می‌شود (Arunprakash et al., 2014). بر اساس مقدار SAR همه نمونه‌های آب در رده خیلی خوب برای آبیاری قرار دارند.

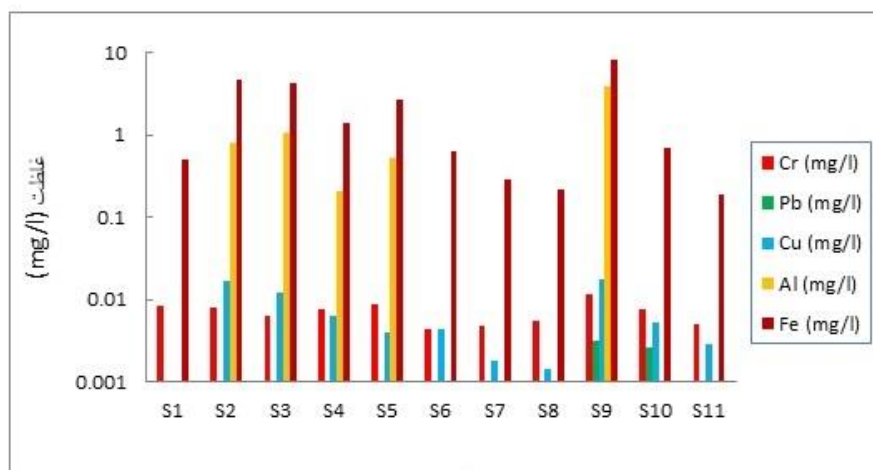
غلظت کروم در ایستگاه S₉ (مرکز شهر) که تحت تأثیر تخلیه فاضلاب‌های شهری قرار دارد، مشاهده شد درحالی‌که پایین‌ترین غلظت در ایستگاه S₆ (نهارخوران) مشاهده شد. به طور کلی کروم انحلال‌پذیری پایینی دارد و در شرایط قلیایی جذب کانی‌های رسی و مواد آلی می‌شود (Bradl, 2005). در حالی که در pHهای پایین به شکل حل شده در آب حضور دارد (Takeno, 2005). با توجه به محدوده pH آب رودخانه زیارت (۷/۸۸-۷/۲۰) و نیز تحرک ژئوشیمیایی پایین کروم (Kabata Pendias and Mukherjee, 2007) غلظت پایین آن توجیه می‌شود.

غلظت کروم در ایستگاه S₉ (مرکز شهر) که تحت تأثیر تخلیه فاضلاب‌های شهری قرار دارد، مشاهده شد درحالی‌که پایین‌ترین غلظت در ایستگاه S₆ (نهارخوران) مشاهده شد.

به طور کلی کروم انحلال‌پذیری پایینی دارد و در شرایط قلیایی جذب کانی‌های رسی و مواد آلی می‌شود (Bradl, 2005).



شکل ۸- نمودار ویلکاکس نمونه‌های آب رودخانه زیارت
Fig. 8 - Wilcox diagram for water samples of Ziarat River



شکل

۹- نمودار ستونی غلظت عناصر مورد مطالعه در نمونه‌های آب رودخانه زیارت
Fig. 9- Histogram of study elements in water samples of Ziarat River

بیشتر شده و این نمونه‌ها از نظر غلظت آلومینیم برای آشامیدن مناسب نیستند. بالاترین غلظت آلومینیم در ایستگاه S_۹ (مرکز شهر) که تحت تأثیر ورود فاضلاب‌های شهری است مشاهده می‌شود. در ایستگاه S_۹ به علت ورود فاضلاب‌های شهری و بالا رفتن شرایط اکسیژن‌خواهی (بالا رفتن BOD₂₀ و COD) شرایط آب از حالت اکسیداسیون به احیا تغییر یافته و بخشی از آلومینیم از حالت رسوب به حالت محلول در آمده است. سپس در ایستگاه‌های بعدی به علت تلاطم آب شرایط هوازی به وجود آمده و به علت شرایط اکسید محیط آب، آلومینیم رسوب کرده و غلظت آن کاهش یافته است. رفتار شیمیایی و انحلال‌پذیری آهن به شدت وابسته به pH و شرایط ردکس (اکسیداسیون - احیا) است.

غلظت آهن در نمونه‌های آب رودخانه زیارت بین ۱۹۱ تا ۸۲۷۸ میکروگرم بر لیتر متغیر است. بر طبق استاندارد سازمان بهداشت جهانی (WHO, 2006) حداکثر غلظت مجاز آهن در آب آشامیدنی ۳۰۰ میکروگرم بر لیتر است. بر این اساس در ایستگاه‌های S_۱، S_۲، S_۳، S_۴، S_۵، S_۶، S_۷ و S_۸ غلظت آهن از حد مجاز آن در آب آشامیدنی بیشتر شده است. از آنجایی که آهن ماده مغذی ضروری برای انسان محسوب می‌شود غلظت بالای آن در آب آشامیدنی برای سلامتی مضر نیست، اما غلظت بالای آهن باعث مزه فلزی آب، رنگ قهوه‌ای و بوی بد آن می‌شود (WHO, 2004). بالاترین غلظت آهن در ایستگاه S_۹ (مرکز شهر) که تحت تأثیر ورود فاضلاب‌های شهری است مشاهده می‌شود. در ایستگاه‌های S_۶ (تول‌بند) و S_۹ (پل استاندارد) به علت غلظت بالای آهن رنگ آب قهوه‌ای بوده و بیشترین میزان کدورت را دارند.

غلظت منگنز در نمونه‌های آب رودخانه زیارت کمتر از حد آشکارسازی دستگاه (۱۵ میکروگرم بر لیتر) است. میانگین غلظت منگنز در رودخانه‌های جهان ۶۶ میکروگرم بر لیتر می‌باشد (Kabata Pendias and Mukherjee, 2007). بر طبق استاندارد WHO حداکثر غلظت مجاز منگنز در آب آشامیدنی ۴۰۰ میکروگرم بر لیتر است. بر این اساس نمونه‌های آب از نظر غلظت منگنز برای آشامیدن مناسب هستند. انحلال‌پذیری منگنز نیز مانند آهن به شرایط pH و EH محیط وابسته است (Lorite-Herrera and Jimenez-Espinoza, 2008). منگنز و آهن در آب‌های سطحی دارای رفتار ژئوشیمیایی متفاوت هستند به همین دلیل در نمونه‌های آب رودخانه با این که غلظت آهن بالا است، غلظت منگنز زیر حد آشکارسازی دستگاه می‌باشد. منگنز در محیط‌های اکسیدی (شرایط رودخانه) به صورت نامحلول (Mn⁴⁺) است و تحت شرایط احیایی محیط به

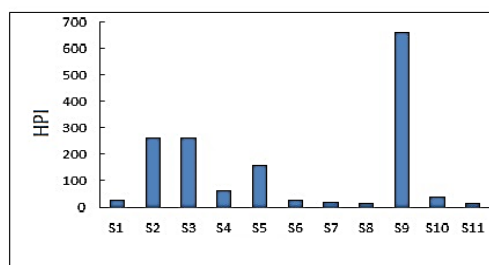
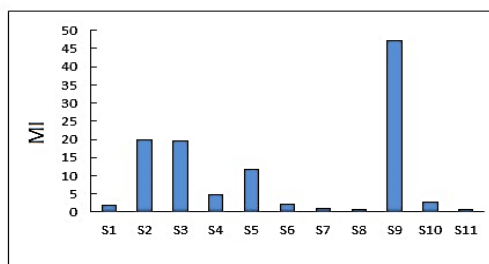
غلظت سرب در نمونه‌های آب رودخانه زیارت از کمتر از حد آشکارسازی دستگاه (۲ تا ۳/۱ میکروگرم بر لیتر متغیر است. میانگین غلظت سرب در رودخانه‌های جهان ۰/۰۸ میکروگرم بر لیتر می‌باشد (Kabata Pendias and Mukherjee, 2007). بر طبق استاندارد سازمان بهداشت جهانی (WHO, 2011) حداکثر غلظت مجاز سرب در آب آشامیدنی ۱۰ میکروگرم بر لیتر است (Whitehead et al., 2019). بر این اساس در تمام نمونه‌های آب رودخانه غلظت سرب کمتر از حد مجاز آن در آب آشامیدنی بوده و تمامی نمونه‌های آب از نظر غلظت سرب برای آشامیدن مناسب هستند. بالاترین غلظت سرب در ایستگاه S_۹ (مرکز شهر) که تحت تأثیر تخلیه فاضلاب‌های شهری قرار دارد مشاهده می‌شود. غلظت سرب در آب‌های طبیعی ناچیز است و بیشتر تحت تأثیر فعالیت‌های انسان‌زاد افزایش می‌یابد (Ramesh and Elango, 2012) و به عواملی چون pH، TDS، درجه حرارت و میزان مواد معلق وابسته است. انحلال‌پذیری سرب به دلیل جذب آن به و سیله مواد آلی، هیدروکسیدهای آهن و منگنز و کانی‌های رسی پایین است.

غلظت مس در نمونه‌های آب رودخانه زیارت از کمتر از حد آشکارسازی دستگاه (۱۰ تا ۱۷/۷ میکروگرم بر لیتر متغیر است. انحلال‌پذیری مس توسط عواملی چون pH، درجه حرارت، سختی و میزان مواد معلق کنترل می‌شود (Kabata Pendias and Mukherjee, 2007). میانگین غلظت جهانی مس در رودخانه‌های جهان ۱/۴۸ میکروگرم بر لیتر است (Kabata Pendias and Mukherjee, 2007). بر طبق استاندارد سازمان بهداشت جهانی (WHO, 2011) حداکثر غلظت مجاز مس در آب آشامیدنی ۲۰۰ میکروگرم بر لیتر می‌باشد. بر این اساس در تمام نمونه‌های آب رودخانه غلظت مس کمتر از حد مجاز آن در آب آشامیدنی بوده و تمامی نمونه‌های آب از نظر غلظت مس برای آشامیدن مناسب هستند. در ایستگاه S_۶ (تول‌بند) که تحت تأثیر استفاده از آفت‌کش‌های حاوی مس در کشاورزی قرار دارد، و در ایستگاه S_۹ (پل استاندارد) که تحت تأثیر تخلیه فاضلاب‌های شهری قرار دارد، غلظت مس نسبت به سایر ایستگاه‌ها بالاتر است.

غلظت آلومینیم در نمونه‌های مورد مطالعه از زیر حد آشکارسازی دستگاه (۳۰۰ تا ۳۸۱۳ میکروگرم بر لیتر متغیر است. بر طبق استاندارد سازمان بهداشت جهانی (WHO, 2006) حداکثر غلظت مجاز آلومینیم در آب آشامیدنی ۲۰۰ میکروگرم بر لیتر است. بر این اساس در ایستگاه‌های S_۲، S_۳ و S_۹ غلظت آلومینیم از حد مجاز آن در آب آشامیدنی

دارد (Eriksen et al., 2022; Shin et al., 2013). مقدار BOD_5^{20} نمونه های مورد مطالعه بین ۰ تا ۱۵ (میانگین ۶) میلی گرم بر لیتر متغیر است (شکل ۱۱ الف). سازمان بهداشت جهانی (WHO, 2006) غلظت بالاتر از ۵ میلی گرم بر لیتر BOD_5^{20} را مشخصه آب های آلوده دانسته است، بنابراین نمونه های S_3 ، S_4 ، S_5 (قبل از شهر) و S_9 (داخل شهر) آلوده اند. بالاترین میزان BOD_5^{20} در نمونه S_9 (برداشت شده از آبگیر زیارت) که تحت تأثیر تخلیه فاضلاب های دامداری ها و پساب های کشاورزی حاوی آفت کش ها و کودها قرار دارد، مشاهده می شود.

مقدار COD نمونه های مورد مطالعه بین ۱ تا ۲۸ (میانگین ۱۱/۱) میلی گرم بر لیتر متغیر است (شکل ۱۱ ب). سازمان بهداشت جهانی (WHO, 2006) غلظت بالاتر از ۱۰ میلی گرم بر لیتر را مشخصه آب های آلوده دانسته است، بنابراین نمونه های S_3 و S_9 (قبل شهر)، S_4 ، S_5 و S_9 (داخل شهر) آلوده اند. بالاترین میزان COD نیز در ایستگاه S_9 (برداشت شده از آبگیر زیارت) که تحت تأثیر ورود فاضلاب های دامداری ها و پساب های کشاورزی قرار دارد مشاهده می شود.



شکل ۱۰- شاخص های آلودگی فلزی در نمونه های آب رودخانه زیارت

Fig. 10- Metal pollution indices in water samples of Ziarat River

کمتر از ۳ میلی گرم بر لیتر مشخصه آب های آلوده است (Lim et al., 2013). مقدار DO در نمونه های مورد مطالعه بین ۳/۳ تا ۶/۲ (میانگین ۵/۱) میلی گرم بر لیتر متغیر است (شکل

Mn^{2+} تبدیل شده و به حالت محلول در آب در می آید.

با توجه به رده بندی کیفیت آب بر اساس شاخص ارزیابی فلزات سنگین (HEI)، ایستگاه های S_1 ، S_4 ، S_6 ، S_7 ، S_8 ، S_{10} و S_{11} درجه آلودگی کم ($HEI < 10$) و ایستگاه های S_3 و S_5 بیشتر تحت تأثیر فعالیت های کشاورزی درجه آلودگی متوسط ($10 < HEI < 20$) و ایستگاه S_9 (مرکز شهر) تحت تأثیر ورود فاضلاب شهری به آب رودخانه درجه آلودگی بالایی ($HEI > 20$) دارند (شکل ۱۰).

بر اساس شاخص HPI، همه نمونه های آب به جز S_7 و S_8 و S_9 قابل شرب هستند و ۳۶ درصد از نمونه های آب به فلزات سنگین آلوده می باشند.

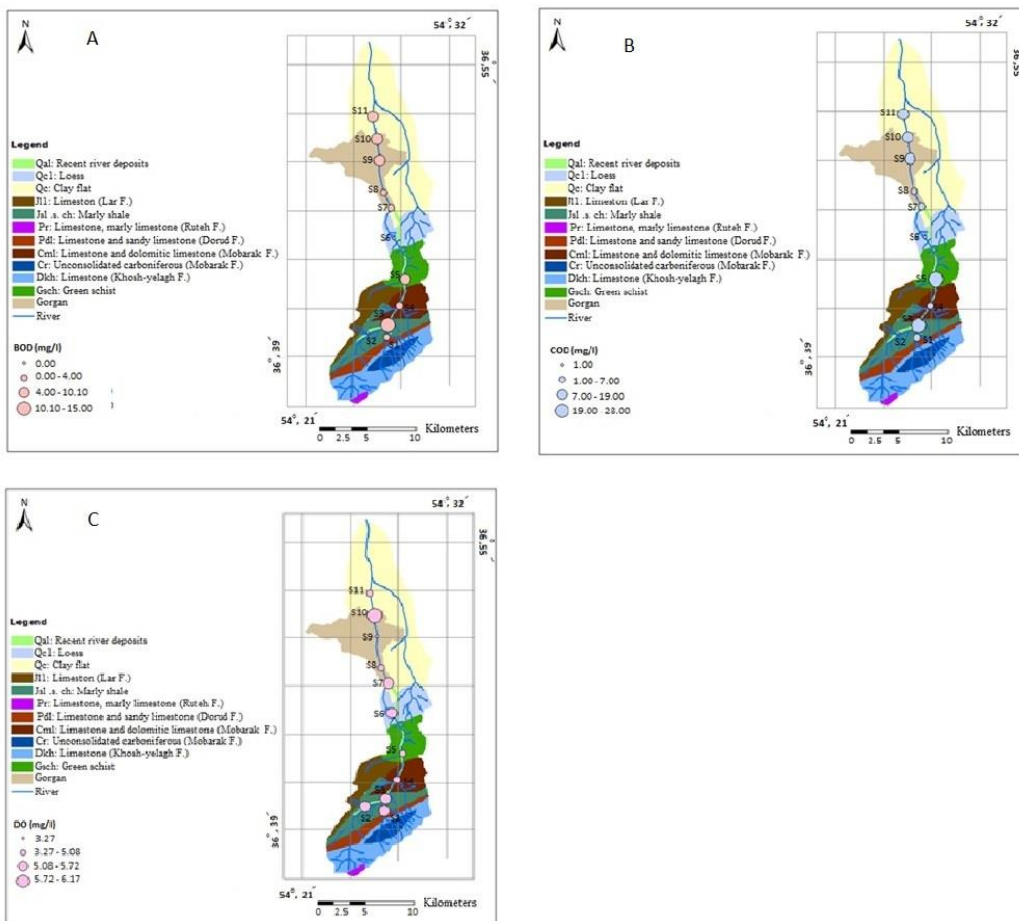
بر اساس رده بندی آب ها توسط شاخص درجه آلودگی، ایستگاه S_1 ، S_4 ، S_6 ، S_7 ، S_8 ، S_{10} و S_{11} درجه آلودگی کم ($C_d < 4$)، ایستگاه S_5 درجه آلودگی متوسط ($4 < C_d < 8$) و ایستگاه های S_3 ، S_9 و S_9 درجه آلودگی بالایی ($C_d > 8$) دارند.

در بین پارامترهای بیولوژیکی، اکسیژن حل شده و میزان باکتری های کلی فرم بیشترین تأثیر را بر سلامت عمومی آب

بر اساس مقدار باکتری‌های کلی فرم کل و مدفوعی همه نمونه‌های آب رودخانه زیارت دارای آلودگی میکروبی هستند.

بالاترین آلودگی میکروبی در ایستگاه S₄ (آبگرم زیارت) به علت غلظت بالای ماده مغذی فسفات، در ایستگاه S₆ (نهارخوران) به دلیل ورود پساب‌های هتل‌ها و اماکن توریستی، در ایستگاه S₈ (قلعه حسن) و S₉ (پل استاندارد) به دلیل ورود فاضلاب‌های شهری و در ایستگاه S₁₁ (انتهای گرگان) به علت ورود پساب‌های کشاورزی و افزایش غلظت ماده مغذی نیترات است که همگی باعث افزایش نرخ رشد باکتری‌ها شده‌اند (جدول ۳).

۱۱ ج) و بر این اساس هیچ کدام از نمونه‌ها آلوده نیستند. کمترین میزان DO در ایستگاه S₉ (برداشت شده از مرکز شهر) مشاهده می‌شود. در ایستگاه S₁ (آبشار زیارت) انحلال بیشتر اکسیژن در آب به دلیل درجه حرارت پایین‌تر آب است. از ایستگاه S₁ به S₄ (آبگرم زیارت) غلظت نیترات و فسفات و به تبع آن رشد باکتری‌ها افزایش یافته، در نتیجه مقدار DO روند کاهشی نشان می‌دهد. مقدار پایین DO در ایستگاه S₉ به علت تخلیه فاضلاب‌های شهری، کدورت بالای آب (که باعث نفوذ کم نور به آب و کاهش فعالیت‌های فتوسنتز می‌شود)، نرخ بالای تجزیه شیمیایی مواد آلی و نیاز بیشتر به اکسیژن برای فعالیت‌های متابولیکی است (Rani et al., 2011). در اثر ورود فضولات حیوانی و فاضلاب‌های خانگی به آب رودخانه‌ها میزان باکتری‌های کلی فرم افزایش می‌یابد.

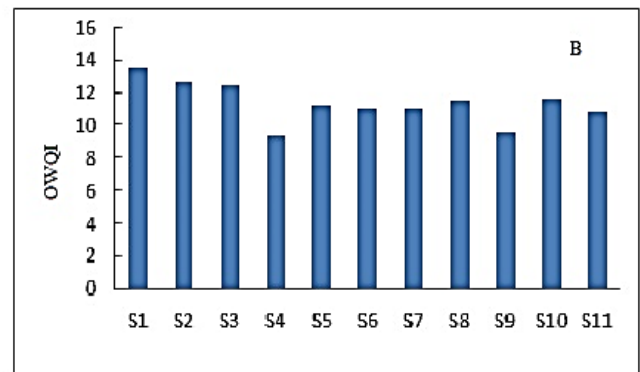
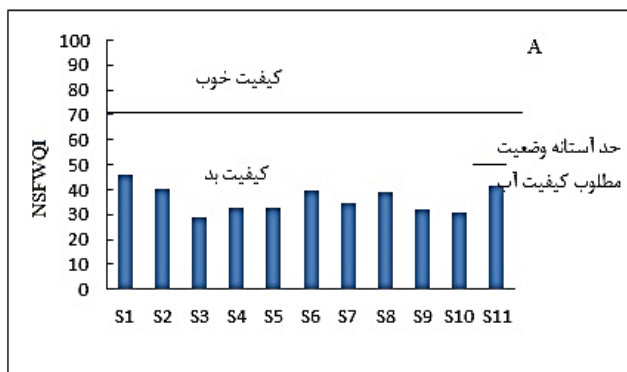


شکل ۱۱- تغییرات میزان BOD₅²⁰ (الف)، COD (ب)، و DO (ج) در نمونه‌های آب رودخانه زیارت

Fig. 11- variations of BOD₅²⁰ (a), COD (b) and DO (c) values in water samples of Ziarat River

جدول ۳- آلودگی میکروبی و باکتریولوژیکی نمونه‌های آب رودخانه زیارت (بر حسب MPN/100ml)
(Table 3- Microbial and bacteriological pollution of water samples of Ziarat River MPN/100ml)

ایستگاه	نتیجه میکروبیولوژی	کلی فرم مدفوعی	کلی فرم کل
S ₁	دارای آلودگی کلی فرمی و کلی فرمی مدفوعی	۲۸	>۱۱۰۰
S ₂	دارای آلودگی کلی فرمی و کلی فرمی مدفوعی	۲۱۰	>۱۱۰۰
S ₃	دارای آلودگی کلی فرمی و کلی فرمی مدفوعی	۱۱۰۰	>۱۱۰۰
S ₄	دارای آلودگی کلی فرمی و کلی فرمی مدفوعی	۱۵۰۰	>۱۱۰۰
S ₅	دارای آلودگی کلی فرمی و کلی فرمی مدفوعی	۴۶۰	>۱۱۰۰
S ₆	دارای آلودگی کلی فرمی و کلی فرمی مدفوعی	۱۲۰۰	>۱۱۰۰
S ₇	دارای آلودگی کلی فرمی و کلی فرمی مدفوعی	۱۱۰۰	>۱۱۰۰
S ₈	دارای آلودگی کلی فرمی و کلی فرمی مدفوعی	۲۶۰۰	>۱۱۰۰
S ₉	دارای آلودگی کلی فرمی و کلی فرمی مدفوعی	۳۳۰۰	>۱۱۰۰
S ₁₀	دارای آلودگی کلی فرمی و کلی فرمی مدفوعی	۱۲۰۰	>۱۱۰۰
S ₁₁	دارای آلودگی کلی فرمی و کلی فرمی مدفوعی	۳۵	>۱۱۰۰



شکل ۱۲- شاخص‌های NSFQI (الف) و OWQI (ب) برای نمونه‌های آب رودخانه زیارت
Fig. 12- NSFQI and OWQI indices for water samples of Ziarat River

و بدترین نمونه مربوط به ایستگاه S₄ (آبگرم زیارت) و S₉ (پل استاندارد) است.

۴. نتیجه گیری

منابع انسان‌زاد آلاینده رودخانه زیارت عبارتند از ورود پسابهای صنعتی، کشاورزی (آفت‌کشها، کودهای شیمیایی)، فاضلاب و فضولات دامداری‌های سنتی، فاضلاب مراکز مسکونی و خدماتی (هتل‌ها، بیمارستان‌ها، کشتارگاه‌های دام، مراکز نظامی و جایگاه‌های پمپ بنزین). تیپ نمونه‌های آب

۵۳

بر اساس محاسبه شاخص NSFQI (شکل ۱۲ الف) همه نمونه‌های آب در رده بد ($26 < NSFQI < 50$) قرار دارند و تنها برای آبیاری اراضی کشاورزی کاربرد دارند. با توجه به شاخص کیفیت آب، نمونه S₁ (آبشار زیارت) بالاترین کیفیت و نمونه S₃ (آبگیر زیارت) پایین‌ترین کیفیت را دارد. با توجه به رده‌بندی کیفیت آب بر اساس شاخص اورگان و محاسبه شاخص کیفیت اورگان در رودخانه زیارت (شکل ۱۲ ب)، همه نمونه‌های آب در رده خیلی بد ($0 < OWQI < 60$) قرار دارند. بهترین نمونه مربوط به ایستگاه S₁ (آبشار زیارت)

فراتر رفته و بالاترین مقدار آن ها در محل تخلیه پساب گاوداری ها و رواناب های کشاورزی مشاهده می شود. تمام نمونه های آب رودخانه زیارت دارای آلودگی میکروبی بوده و کمترین شدت آلودگی میکروبی در بالادست رودخانه مشاهده می شود. بر اساس شاخص NSFQI و OWQI همه نمونه های مورد مطالعه به ترتیب در رده بد و خیلی بد قرار می گیرند. نمونه های آب رودخانه از نظر سختی، در رده سخت و خیلی سخت قرار می گیرند و دارای سختی غیر کربناته می باشند. با توجه به نتایج حاصل از این پژوهش، کنترل ورود آلاینده های شیمیایی و بیولوژیکی به رودخانه زیارت، به منظور حفظ سلامت مصرف کنندگان آب و کاهش بار آلاینده ورودی به دریای خزر از اهمیت بسیار زیادی برخوردار است.

۵. تشکر و سپاسگزاری

نویسندگان مقاله مراتب سپاس خود را از معاونت محترم پژوهشی دانشگاه صنعتی شاهرود به سبب فراهم آوردن امکانات انجام این پژوهش ابراز می نمایند.

References:

- Abdullah, E.J., 2013. Quality assessment for Shatt Al-Arab River using heavy metal pollution index and metal index. *Journal of Environment and Earth Science*, 3(5), pp.114-120.
- Akbulut, A. and Akbulut, N.E., 2010. The study of heavy metal pollution and accumulation in water, sediment, and fish tissue in Kızılırmak River Basin in Turkey. *Environmental monitoring and assessment*, 167, pp.521-526. <https://doi.org/10.1007/s10661-009-1069-4>
- Almeida, C., Quintar, S., González, P. and Mallea, M., 2008. Assessment of irrigation water quality. A proposal of a quality profile. *Environmental Monitoring and Assessment*, 142, pp.149-152. <https://doi.org/10.1007/s10661-007-9916-7>
- Altun, Ö., Saçan, M.T. and Erdem, A.K., 2009. Water quality and heavy metal monitoring in water and sediment samples of the Küçükçekmece Lagoon, Turkey (2002–2003). *Environmental Monitoring and Assessment*, 151, pp.345-362.

در بالادست سولفات کلسیم می باشد و تحت تأثیر عوامل طبیعی (انحلال سنگ های حاوی سولفات) و انسانزاد (تخلیه فاضلاب های شهری) در پایین دست به کلروره سدیک تغییر یافته است. نتایج آنالیزهای آماری نمونه های مورد مطالعه، محاسبه شاخص های اشیاع، و رسم نمودارهای دوروف و گیبس نشان می دهد شیمی آب رودخانه بیشتر توسط فرآیند انحلال کنترل می شود. به دلیل عبور رودخانه زیارت از منطقه شهری و تخلیه انواع فاضلاب های خانگی، صنعتی و کشاورزی به آن، شدت آلودگی فلزی آب ایستگاه های مورد مطالعه بالا است. بر اساس شاخص HEI، ۶۴ درصد نمونه ها آلودگی کم، ۲۷ درصد آلودگی متوسط و ۹ درصد آلودگی بالایی دارند. شاخص HPI نمونه های آب رودخانه نیز نشان داد، ۳۶ درصد از نمونه های آب به فلزات سنگین آلوده می باشند. بر اساس محاسبه C_d ، ۶۴ درصد نمونه ها درجه آلودگی کم، ۹ درصد آلودگی متوسط و ۲۷ درصد آلودگی بالایی دارند. محاسبه این شاخص ها نشان داد بیشترین آلودگی فلزی در ایستگاه S_9 (مرکز شهر) که تحت تأثیر تخلیه فاضلاب های شهری قرار دارد، مشاهده می شود. مقدار BOD_5^{20} و COD در حدود ۵۰ درصد ایستگاه ها از حد مجاز

<https://doi.org/10.1007/s10661-008-0276-8>

- Arunprakash, M., Giridharan, L., Krishnamurthy, R.R. and Jayaprakash, M., 2014. Impact of urbanization in groundwater of south Chennai City, Tamil Nadu, India. *Environmental Earth Sciences*, 71, pp.947-957. <https://doi.org/10.1007/s12665-013-2496-7>
- Bhardwaj, V., Singh, D.S. and Singh, A.K., 2010. Water quality of the Chhoti Gandak River using principal component analysis, Ganga Plain, India. *Journal of earth system science*, 119, pp.117-127. <https://doi.org/10.1007/s12040-010-0007-8>
- Bradl, H. ed., 2005. *Heavy metals in the environment: origin, interaction and remediation*. Elsevier.
- Brown, S., Sprenger, M., Maxemchuk, A. and Compton, H., 2005. Ecosystem function in alluvial tailings after biosolids and lime addition. *Journal of Environmental Quality*, 34(1), pp.139-148. <https://doi.org/10.2134/jeq.2005.0139a>

- Calijuri, M.L., Do Couto, E.D.A., Santiago, A.D.F., Camargo, R.D.A. and e Silva, M.D., 2012. Evaluation of the influence of natural and anthropogenic processes on water quality in Karstic region. *Water, Air, & Soil Pollution*, 223, pp.2157-2168. <https://doi.org/10.1007/s11270-011-1012-5>
- Chidambaram, S., Prasanna, M.V., Venkatramanan, S., Nepolian, M., Pradeep, K., Panda, B., Thivya, C. and Thilagavathi, R., 2022. Groundwater quality assessment for irrigation by adopting new suitability plot and spatial analysis based on fuzzy logic technique. *Environmental research*, 204, p.111729. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2021.111729>
- Dehghanifard, E., Baneshib, M. M., Gholikandic, G. B., Dehnavid, A., Asgarie, A. R., Khazaeie, M., Yari, A. R. 2012. Application of Water Quality Index for Quality Zoning. *Archives of Hygiene Sciences*, 1(1), pp. 20–25.
- Dey, M., Akter, A., Islam, S., Dey, S.C., Choudhury, T.R., Fatema, K.J. and Begum, B.A., 2021. Assessment of contamination level, pollution risk and source apportionment of heavy metals in the Halda River water, Bangladesh. *Heliyon*, 7(12), p. e08625. [10.1016/j.heliyon.2021.e08625](https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2021.e08625)
- dos Santos Simoes, F., Moreira, A.B., Bisinoti, M.C., Gimenez, S.M.N. and Yabe, M.J.S., 2008. Water quality index as a simple indicator of aquaculture effects on aquatic bodies. *Ecological indicators*, 8(5), pp.476-484. <https://doi.org/10.1016/j.ecolind.2007.05.002>
- Edet, A., Ukpong, A. and Nganje, T., 2013. Hydrochemical studies of Cross River Basin (southeastern Nigeria) river systems using cross plots, statistics and water quality index. *Environmental Earth Sciences*, 70, pp.3043-3056. <https://doi.org/10.1007/s12665-013-2365-4>
- Eriksen, T.E., Jacobsen, D., Demars, B.O., Brittain, J.E., Søli, G. and Friberg, N., 2022. Effects of pollution-induced changes in oxygen conditions scaling up from individuals to ecosystems in a tropical river network. *Science of the Total Environment*, 814, p.151958. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.151958>
- Frans, L.M., Paulson, A.J., Huffman, R.L. and Osbourne, S.N., 2006. *Surface-water quality in rivers and drainage basins discharging to the southern part of Hood Canal, Mason and Kitsap Counties, Washington, 2004* (No. 2006-5073). <https://doi.org/10.3133/sir20065073>
- Garg, V.K., Suthar, S., Singh, S., Sheoran, A. and Jain, S., 2009. Drinking water quality in villages of southwestern Haryana, India: assessing human health risks associated with hydrochemistry. *Environmental Geology*, 58, pp.1329-1340. <https://doi.org/10.1007/s00254-008-1636-y>
- Green, M., Arroyo, K., Lewis, G.P., Andersen, C.B. and Wheeler, S., 2005, March. Natural attenuation of nutrients by wetlands in the Bush River, South Carolina. In *Geological Society of America Abstracts with Programs* (Vol. 37, p. 44).
- Girija, T.R., Mahanta, C. and Chandramouli, V., 2007. Water quality assessment of an untreated effluent impacted urban stream: The Bharalu tributary of the Brahmaputra River, India. *Environmental monitoring and assessment*, 130, pp.221-236. <https://doi.org/10.1007/s10661-006-9391-6>
- Hiruy, A.M., Mohammed, J., Haileelassie, M.M., Acharya, K., Butte, G., TamiruHaile, A., Walsh, C., Werner, D. 2022. Spatiotemporal variation in urban wastewater pollution impacts on river microbiomes and associated hazards in the Akaki catchment, Addis Ababa, Ethiopia. *Science of the Total Environment*, 826, 153912. (In Persian).
- Holtzman, R., Shavit, U., Segal-Rozenhaimer, M., Gavrieli, I., Marei, A., Farber, E. and Vengosh, A., 2005. Quantifying ground water inputs along the lower Jordan River. *Journal of environmental quality*, 34(3), pp.897-906. <https://doi.org/10.2134/jeq2004.0244>
- Hounslow, A., 2018. *Water quality data: analysis and interpretation*. CRC press.

- Jalali, M. 2010. Groundwater geochemistry in the Alisadr, Hamadan, western Iran. *Environmental Monitoring and Assessment*, 166, pp. 359–369. (In Persian). <https://doi.org/10.1007/s10661-009-1007-5>
- Kabata-Pendias, A. and Mukherjee, A.B., 2007. *Trace elements from soil to human*. Springer Science & Business Media.
- Bharti, N. and Katyal, D., 2011. Water quality indices used for surface water vulnerability assessment. *International journal of environmental sciences*, 2(1), pp.154-173.
- Le Pape, P., Ayrault, S. and Quantin, C., 2012. Trace element behavior and partition versus urbanization gradient in an urban river (Orge River, France). *Journal of Hydrology*, 472, pp.99-110. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2012.09.042>
- Li, S., Xu, Z., Wang, H., Wang, J. and Zhang, Q., 2009. Geochemistry of the upper Han River basin, China: 3: Anthropogenic inputs and chemical weathering to the dissolved load. *Chemical Geology*, 264(1-4), pp.89-95. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2009.02.021>
- Li, Y., Wang, M., Chen, X., Cui, S., Hofstra, N., Kroeze, C., Ma, L., Xu, W., Zhang, Q., Zhang, F. and Strokal, M., 2022. Multi-pollutant assessment of river pollution from livestock production worldwide. *Water Research*, 209, p.117906. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2021.117906>
- Lim, W.Y., Aris, A.Z., Ismail, T.H.T. and Zakaria, M.P., 2013. Elemental hydrochemistry assessment on its variation and quality status in Langat River, Western Peninsular Malaysia. *Environmental Earth Sciences*, 70, pp.993-1004. <https://doi.org/10.1007/s12665-012-2189-7>
- Lorite-Herrera, M. and Jiménez-Espinoza, R., 2008. Impact of agricultural activity and geologic controls on groundwater quality of the alluvial aquifer of the Guadalquivir River (province of Jaén, Spain): a case study. *Environmental Geology*, 54, pp.1391-1402. <https://doi.org/10.1007/s00254-007-0920-6>
- Mandal, P., Upadhyay, R. and Hasan, A., 2010. Seasonal and spatial variation of Yamuna River water quality in Delhi, India. *Environmental monitoring and assessment*, 170, pp.661-670. <https://doi.org/10.1007/s10661-009-1265-2>
- Mekuria, D.M., Kassegne, A.B. and Asfaw, S.L., 2021. Assessing pollution profiles along Little Akaki River receiving municipal and industrial wastewaters, Central Ethiopia: Implications for environmental and public health safety. *Heliyon*, 7(7), p.e 07526.
- Mishra, B.K., Regmi, R.K., Masago, Y., Fukushi, K., Kumar, P. and Saraswat, C., 2017. Assessment of Bagmati river pollution in Kathmandu Valley: Scenario-based modeling and analysis for sustainable urban development. *Sustainability of Water Quality and Ecology*, 9, pp.67-77. <https://doi.org/10.1016/j.swaqe.2017.06.001>
- Moore, F., Esmaceli, K., and Keshavarzi, B. 2011. Assessment of heavy metals contamination in stream water and sediments affected by the Sungun porphyry copper deposit, East Azerbaijan Province, Northwest Iran. *Water Quality Exposure and Health*, 3, pp. 37–49. (In Persian). <https://doi.org/10.1007/s12403-011-0042-y>
- Mustapha, A., Aris, A.Z., Juahir, H., Ramli, M.F. and Kura, N.U., 2013. River water quality assessment using environmental techniques: case study of Jakara River Basin. *Environmental Science and Pollution Research*, 20, pp.5630-5644. <https://doi.org/10.1007/s11356-013-1542-z>
- Nayek, S., Gupta, S. and Saha, R.N., 2013. Heavy metal distribution and chemical fractionation in water, suspended solids and bed sediments of industrial discharge channel: an implication to ecological risk. *Research Journal of Chemistry and Environment*, 17(6), pp.26-33.
- Oki, T. and Kanae, S., 2006. Global hydrological cycles and world water resources. *Science*, 313(5790), pp.1068-1072. DOI: 10.1126/science.1128845

- Onojake, M.C., Ukerun, S.O. and Iwuoha, G., 2011. A statistical approach for evaluation of the effects of industrial and municipal wastes on Warri Rivers, Niger Delta, Nigeria. *Water Quality, Exposure and Health*, 3(2), pp.91-99. <https://doi.org/10.1007/s12403-011-0046-7>
- Ouyang, T., Zhu, Z. and Kuang, Y., 2006. Assessing impact of urbanization on river water quality in the Pearl River Delta Economic Zone, China. *Environmental Monitoring and Assessment*, 120, pp.313-325.
- Panneerselvam, B., Muniraj, K., Thomas, M., Ravichandran, N. and Bidorn, B., 2021. Identifying influencing groundwater parameter on human health associate with irrigation indices using the Automatic Linear Model (ALM) in a semi-arid region in India. *Environmental Research*, 202, p.111778. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2021.111778>
- Poleto, C., Bortoluzzi, E.C., Charlesworth, S.M. and Merten, G.H., 2009. Urban sediment particle size and pollutants in Southern Brazil. *Journal of soils and sediments*, 9, pp.317-327. <https://doi.org/10.1007/s11368-009-0102-0>
- Prasanna, M.V., Praveena, S.M., Chidambaram, S., Nagarajan, R. and Elayaraja, A., 2012. Evaluation of water quality pollution indices for heavy metal contamination monitoring: a case study from Curtin Lake, Miri City, East Malaysia. *Environmental Earth Sciences*, 67, pp.1987-2001. <https://doi.org/10.1007/s12665-012-1639-6>
- Ramesh, K. and Elango, L., 2012. Groundwater quality and its suitability for domestic and agricultural use in Tondiar river basin, Tamil Nadu, India. *Environmental monitoring and assessment*, 184, pp.3887-3899. <https://doi.org/10.1007/s10661-011-2231-3>
- Rani, N., Sinha, R.K., Prasad, K. and Kedia, D.K., 2011. Assessment of temporal variation in water quality of some important rivers in middle Gangetic plains, India. *Environmental monitoring and assessment*, 174, pp.401-415. <https://doi.org/10.1007/s10661-010-1465-9>
- Rasouli, F., kiani pouya, A. 2012. Hydrogeochemistry and Water quality assessment of the Kor-Sivand Basin, Fars Province, Iran. *Environmental Monitoring and Assessment*, 184, pp. 4861-4877. (In Persian).
- Ravikumar, P. and Somashekar, R.K., 2011. Geochemistry of groundwater, Markandeya River Basin, Belgaum district, Karnataka State, India. *Chinese journal of Geochemistry*, 30, pp.51-74. <https://doi.org/10.1007/s11631-011-0486-6>
- Ravindra, K. and Kaushik, A., 2003. Seasonal variations in physico-chemical characteristics of River Yamuna in Haryana and its ecological best-designated use. *Journal of Environmental Monitoring*, 5(3), pp.419-426.
- Reddy, B.M., Sunitha, V., Prasad, M., Reddy, Y.S. and Reddy, M.R., 2019. Evaluation of groundwater suitability for domestic and agricultural utility in semi-arid region of Anantapur, Andhra Pradesh State, South India. *Groundwater for sustainable development*, 9, p.100262. <https://doi.org/10.1016/j.gsd.2019.100262>
- Sajil Kumar, P.J. and James, E.J., 2013. Physicochemical parameters and their sources in groundwater in the Thirupathur region, Tamil Nadu, South India. *Applied Water Science*, 3, pp.219-228. <https://doi.org/10.1007/s13201-012-0074-x>
- Sekharan, S., Samal, D.R., Phuleria, H.C., Chandel, M.K., Gedam, S., Kumar, R., Sethi, V., Supate, A.R. and Karmakar, S., 2022. River pollution monitoring over an industrial catchment in urban ecosystem: Challenges and proposed geospatial framework. *Environmental Challenges*, 7, p.100496. <https://doi.org/10.1016/j.envc.2022.100496>
- Singh, V.K., Singh, K.P. and Mohan, D., 2005. Status of heavy metals in water and bed sediments of river Gomti—A tributary of the Ganga river, India. *Environmental monitoring and assessment*, 105, pp.43-67. <https://doi.org/10.1007/s10661-005-2816-9>
- Singh, C.K., Rina, K., Singh, R.P. and Mukherjee, S., 2014. Geochemical characterization and heavy metal

- contamination of groundwater in Satluj River Basin. *Environmental Earth Sciences*, 71, pp.201-216. <https://doi.org/10.1007/s12665-013-2424-x>
- Sharma, A., Bora, C.R. and Shukla, V., 2013. Evaluation of seasonal changes in physico-chemical and bacteriological characteristics of water from the Narmada River (India) using multivariate analysis. *Natural Resources Research*, 22, pp.283-296. <https://doi.org/10.1007/s11053-013-9204-x>
- Shin, J.Y., Artigas, F., Hobbie, C. and Lee, Y.S., 2013. Assessment of anthropogenic influences on surface water quality in urban estuary, northern New Jersey: multivariate approach. *Environmental monitoring and assessment*, 185, pp.2777-2794. <https://doi.org/10.1007/s10661-012-2748-0>
- Subrahmanyam, K. and Yadaiah, P., 2001. Assessment of the impact of industrial effluents on water quality in Patancheru and environs, Medak district, Andhra Pradesh, India. *Hydrogeology Journal*, 9, pp.297-312. <https://doi.org/10.1007/s100400000120>
- Sundaray, S.K., Nayak, B.B. and Bhatta, D., 2009. Environmental studies on river water quality with reference to suitability for agricultural purposes: Mahanadi river estuarine system, India—a case study. *Environmental monitoring and assessment*, 155, pp.227-243. <https://doi.org/10.1007/s10661-008-0431-2>
- Takeno, N., 2005. Atlas of Eh-pH diagrams. *Geological survey of Japan open file report*, 419, p.102.
- Whitehead, P.G., Bussi, G., Peters, R., Hossain, M.A., Softley, L., Shawal, S., Jin, L., Rampley, C.P.N., Holdship, P., Hope, R. and Alabaster, G., 2019. Modelling heavy metals in the Buriganga River System, Dhaka, Bangladesh: Impacts of tannery pollution control. *Science of the Total Environment*, 697, p.134090. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.134090>
- World Health Organization, 2004. Guidelines for drinking-water quality incorporating first addendum to Third Edition. Recommendations Geneva 1:595.
- World Health Organization, 2006. Guidelines for drinking-water quality (electronic resource). Incorporating first addendum, 3rd edn. Vol. 1. Recommendations. World Health Organization: Geneva.
- World Health Organization, 2011. Guidelines for Drinking-water Quality, Geneva. Switzerland 1: Recommendations (Fourth edition), Geneva, pp. 541.
- Xu, H., Gao, Q. and Yuan, B., 2022. Analysis and identification of pollution sources of comprehensive river water quality: Evidence from two river basins in China. *Ecological Indicators*, 135, p.108561. <https://doi.org/10.1016/j.ecolind.2022.108561>
- Yang, H.J., Shen, Z.M., Zhang, J.P. and Wang, W.H., 2007. Water quality characteristics along the course of the Huangpu River (China). *Journal of Environmental Sciences*, 19(10), pp.1193-1198. [https://doi.org/10.1016/S1001-0742\(07\)60195-8](https://doi.org/10.1016/S1001-0742(07)60195-8)
- Zhang, X., Wu, Y. and Gu, B., 2015. Urban rivers as hotspots of regional nitrogen pollution. *Environmental Pollution*, 205, pp.139-144. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2015.05.031>
- Zhu, Y., Chen, Z. and Asif, Z., 2021. Identification of point source emission in river pollution incidents based on Bayesian inference and genetic algorithm: Inverse modeling, sensitivity, and uncertainty analysis. *Environmental Pollution*, 285, p.117497. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2021.117497>