

هیدروژئوشیمی رودخانه گرگانرود در گستره شهر گنبدکاووس، استان گلستان

عباس تیموری^۱، گیتی فرقانی تهرانی^{۲(و۳)}، هادی جعفری^۳ و عبدالرضا کابلی^۴

۱. دانش‌آموخته کارشناسی ارشد، دانشکده علوم زمین، دانشگاه صنعتی شاهرود

۲. استادیار، دانشکده علوم زمین، دانشگاه صنعتی شاهرود

۳. دانشیار، دانشکده علوم زمین، دانشگاه صنعتی شاهرود

۴. کارشناس ارشد هیدروژئولوژی، شرکت آب منطقه‌ای استان گلستان

تاریخ دریافت: ۹۸/۰۳/۱۸

تاریخ پذیرش: ۹۸/۰۷/۰۶

چکیده

رودخانه‌ها از منابع اصلی تأمین آب برای مصرف‌های شرب و کشاورزی هستند و ارزیابی کیفیت آنها بسیار حائز اهمیت است. هدف از این مطالعه، تعیین فرآیندهای طبیعی و انسانی مؤثر بر کیفیت آب رودخانه گرگانرود و شاخه‌های فرعی آن در گستره شهر گنبدکاووس می‌باشد. رودخانه گرگانرود بزرگترین رودخانه در استان گلستان (شمال شرق ایران) است. در طی سال‌های گذشته این رودخانه دریافت‌کننده فاضلاب‌های مختلف شهری، کشاورزی و صنعتی به‌ویژه در گستره شهر گنبدکاووس بوده است. به‌منظور ارزیابی کیفیت شیمیایی آب رودخانه گرگانرود و بررسی عوامل مؤثر بر ویژگی‌های کیفی در گستره مورد مطالعه، ۳۷ نمونه آب و شش نمونه فاضلاب برداشت شد و پارامترهای فیزیکی و شیمیایی و غلظت یون‌های اصلی اندازه‌گیری گردید. بر اساس نتایج به‌دست آمده، EC و pH نمونه‌های آب در گستره شهر در اثر تخلیه رواناب‌های شهری و یا ورود شاخه‌های فرعی، که pH و EC پایین‌تری نسبت به شاخه اصلی دارند، کاهش می‌یابد. به دلیل رخداد فرآیند نیترات‌زدایی، غلظت نیترات در نمونه‌های گستره شهر نسبت به سایر نمونه‌ها پایین‌تر است. تیپ اغلب نمونه‌های آب رودخانه گرگانرود و شاخه‌های فرعی به ترتیب سولفات سدیک و بی‌کربنات سدیک می‌باشد. با توجه به نتایج به‌دست آمده، اتصال شاخه‌های فرعی باعث بهبود کیفیت آب رودخانه برای مصرف‌های شرب و کشاورزی شده است. در مسیر رودخانه، فرآیندهای طبیعی شامل انحلال کانی‌ها (هالیت، ژپس و انیدریت) و تبادل یونی، و نیز فعالیت انسان (تخلیه پساب‌های کشاورزی و شهری) باعث افت کیفیت آب رودخانه شده است.

واژه‌های کلیدی: رودخانه گرگانرود، کیفیت آب، گنبدکاووس، هیدروژئوشیمی.

مقدمه

سلامت جامعه، دستورالعمل‌هایی را برای کیفیت آب ارائه کرده است. افزایش غلظت برخی ترکیبات حل‌شده طبیعی مانند کلر، گرچه بر سلامت انسان تأثیرگذار نیست اما

کیفیت آب نقش بسزایی در سلامت انسان، کیفیت و کمیت خاک و محصولات زراعی دارد (Zhanget al., 2012). سازمان بهداشت جهانی (WHO, 2011) به‌منظور ارتقاء

* نویسنده مرتبط: forghani@shahroodut.ac.ir

شرب و صنعت در مسیر خود می‌باشد. حوضه آبریز گرگانرود یکی از حاصلخیزترین مناطق کشاورزی ایران است. مقدار آب مصرفی رودخانه گرگانرود برای آبیاری زمین‌های کشاورزی در مقایسه با سایر مصرف‌های بالاتر است، بنابراین احتمال آلودگی این رودخانه از طریق ورود پساب‌های کشاورزی وجود دارد. همچنین در مسیر عبور رودخانه از شهر گنبدکاووس مقدار زیادی فاضلاب شهری به آن وارد می‌شود (تیموری، ۱۳۹۱). با توجه به نقش این رودخانه در تأمین نیازهای آبی و نیز اهمیت آن به‌عنوان زیستگاه آبیانی چون ماهی‌های خاوباری، ارزیابی کیفیت آب آن ضروری به نظر می‌رسد. بنابراین هدف از مطالعه حاضر ارزیابی ویژگی‌های کیفی و بررسی عوامل مؤثر بر ویژگی‌های هیدروشیمیایی بخشی از رودخانه گرگانرود در حد فاصل سد گلستان تا پایین دست شهر گنبد به طول ۴۲ کیلومتر می‌باشد.

منطقه مورد مطالعه

رودخانه گرگانرود از ارتفاعات آلاداغ در شمال پارک ملی گلستان سرچشمه می‌گیرد و پس از عبور از مناطق کوهستانی به دشت گرگان وارد می‌شود. این رودخانه با طول حدود ۳۵۰ کیلومتر، پس از دریافت شاخه‌های متعدد که مهمترین آنها در گستره مورد مطالعه، قلی‌تپه، چهل‌چای و خرمالو می‌باشند، در ناحیه خواجه‌نفس در نزدیکی بندر ترکمن به دریای خزر می‌ریزد. حوضه آبریز این رودخانه در گستره ۵۴° تا ۳۰° ۵۶' طول شرقی و ۳۶° ۳۶' تا ۴۷° ۳۷' عرض شمالی واقع شده است و مساحت تقریبی آن ۱۰۲۵ کیلومتر مربع می‌باشد (خاکپور و همکاران، ۱۳۸۸). این حوضه عمدتاً از رسوبات آبرفتی ماسه‌ای و سیلتی کواترنری تشکیل شده است (شکل ۱). رودخانه گرگانرود، مسیری پر پیچ و خم و مئاندری را در این بستر آبرفتی طی می‌کند. میانگین آبدهی رودخانه گرگانرود در فصل‌های پاییز و بهار به ترتیب ۴/۶ و ۱۲/۳ مترمکعب در ثانیه و میانگین آورد سالانه آن ۹۲۰ میلیون متر مکعب گزارش شده است. منابع آلودگی رودخانه گرگانرود عبارتند از تخلیه فاضلاب‌های شهری، صنعتی، و همچنین پساب‌های کشاورزی (Azad et al., 2017; Karbasi et al., 2011) که توسط

می‌تواند مصرف آب برای مصرف‌های شرب و کشاورزی را محدود کند. افزایش مقدار سدیم آب باعث کاهش هدایت هیدرولیکی و کاهش پایداری خاک، پراکندگی و تورم ذرات رس، تشکیل شوره، و کاهش کشت و زرع می‌شود (Zhang et al., 2012). حضور عناصر بالقوه سمی (PTES) در اکوسیستم‌های آبی، بسیار نگران‌کننده است، زیرا این عناصر از مهم‌ترین آلاینده‌های شیمیایی می‌باشند و ورود آنها به زنجیره غذایی می‌تواند به بروز خطرات سلامتی منجر شود (Zhang et al., 2010).

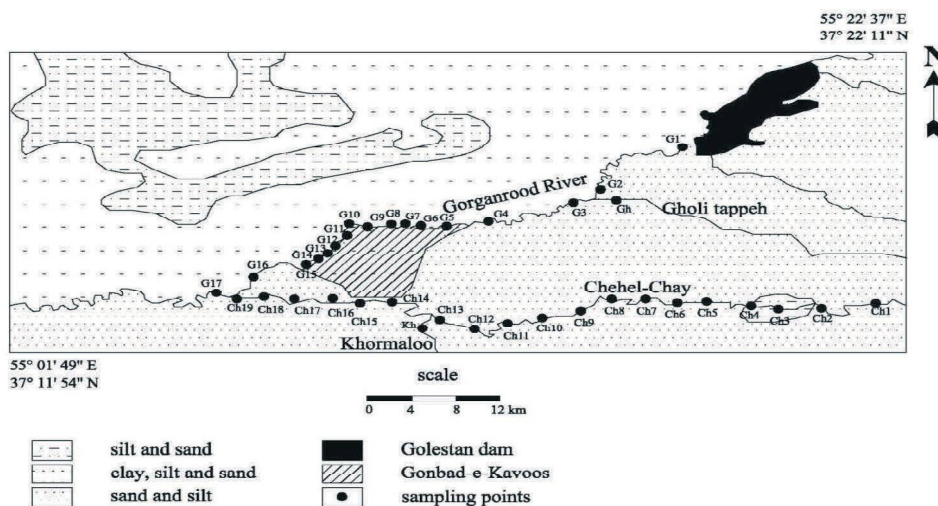
رودخانه‌ها به دلیل تأمین نیازهای آبی برای مصرف‌های شرب، صنعت و کشاورزی بسیار حائز اهمیت می‌باشند و کمیت و کیفیت آنها، مبنایی برای توسعه پایدار در سراسر دنیا می‌باشد (Sundary et al., 2009). همچنین این منابع آب سطحی، به دلیل دسترسی آسان برای تخلیه انواع فاضلاب‌ها، بسیار مستعد آلودگی هستند (Singh et al., 2004). در سال‌های اخیر برداشت بیش از اندازه از منابع آب سطحی، خشکسالی‌ها و عملکرد عوامل طبیعی و فعالیت‌های انسان، باعث کم آبی و خشک شدن رودخانه‌ها و افزایش شدت آلودگی میکروبی و شیمیایی این منابع ارزشمند شده است (فرقانی و همکاران، ۱۳۹۳). خصوصیات شیمیایی رودخانه‌ها (شامل غلظت یون‌های اصلی و فلزات جزئی و اصلی در آب) تحت تأثیر فرآیندهای طبیعی نظیر بارش‌های جوئی، آمیختگی، ته‌نشست کانی‌ها، برهم‌کنش‌های آب-سنگ، تبخیر، تبادل یونی و فعالیت‌های انسان مانند ورود فاضلاب‌ها و پساب‌های شهری، صنعتی و کشاورزی تغییر می‌کند (Zhang et al., 2019; Giridharan et al., 2018; Pant et al., 2018; Jiang et al., 2015). با توجه به اهمیت منابع آب سطحی در تأمین نیازهای انسان، ارزیابی ویژگی‌های هیدروشیمیایی و بررسی نقش عوامل گوناگون طبیعی و انسانی در تغییر کیفیت آب آنها بسیار حائز اهمیت است. همچنین مطالعه ژئوشیمیایی منابع آب سطحی، کاربردهای وسیعی در ارائه راهکارهای مدون برای پاکسازی منابع آلوده آب دارد (Pant et al., 2018). رودخانه گرگانرود یکی از مهم‌ترین رودخانه‌های استان است که تأمین‌کننده آب مورد نیاز برای مصرف‌های آبیاری،

پیر شد. پارامترهای pH و هدایت الکتریکی (EC) به ترتیب توسط دستگاه pH متر مدل SUNTEX با دقت ۰/۱ و دستگاه EC متر مدل HACH با دقت ۰/۱ میکروزیمنس بر سانتی‌متر بلافاصله اندازه‌گیری شد. غلظت یون‌های اصلی (کلر، سولفات، بی‌کربنات، منیزیم، کلسیم، سدیم و پتاسیم)، نیترات و فسفات و اندازه‌گیری TDS در آزمایشگاه شرکت آب منطقه‌ای استان گلستان اندازه‌گیری شد. کلسیم و منیزیم به روش تیتراسیون با EDTA، کلر از طریق تیتراسیون با $AgNO_3$ ، بی‌کربنات به روش تیتراسیون با HCl، سدیم و پتاسیم توسط نورسنج شعله‌ای، سولفات، نیترات و فسفات توسط اسپکتروفتومتر و TDS با روش باقی‌مانده تبخیر اندازه‌گیری شد. در جدول ۱ آمار توصیفی نتایج آنالیز شیمیایی نمونه‌ها به تفکیک رودخانه گرگانود، شاخه‌های فرعی و نمونه‌های فاضلاب ارائه شده است.

فعالیت انسان به وجود آمده‌اند. بر اساس مطالعه کرباسی و همکاران (Karbasi et al., 2011)، تخلیه پساب‌های صنایع غذایی به رودخانه گرگانود، باعث افزایش اکسیژن‌خواهی زیستی و جامدات معلق کل در آب رودخانه شده است.

روش مطالعه

پس از انجام مطالعات پایه و بازدید میدانی در آبان ماه ۱۳۹۱، تعداد ۳۷ نمونه آب از شاخه اصلی و شاخه‌های فرعی قلی تپه، خرمالو و چهل‌چای برداشت شد. همچنین به منظور بررسی تأثیر احتمالی فاضلاب‌های ورودی بر ویژگی‌های کیفی، تعداد شش نمونه از ورودی‌های اصلی فاضلاب برداشت شد. شکل ۱ موقعیت نقاط نمونه‌برداری را نشان می‌دهد. برای نمونه‌برداری از بطری‌های پلی‌اتیلنی با حجم یک لیتر استفاده شد. در هر ایستگاه، بطری نمونه‌برداری ابتدا چند بار به وسیله آب رودخانه شسته شد و سپس در زیر سطح آب (عمق ۳۰-۲۰ سانتی‌متری)



شکل ۱. نقشه زمین‌شناسی گستره مورد مطالعه (برگرفته از نقشه زمین‌شناسی ۱:۲۵۰۰۰ گنبدکاووس) و موقعیت ایستگاه‌های نمونه‌برداری (پیشوندهای G، Gh، Kh و Ch به ترتیب مربوط به نمونه‌های رودخانه گرگانود، شاخه‌های فرعی قلی تپه، خرمالو و چهل‌چای می‌باشند)

بحث و بررسی

هدایت الکتریکی، TDS و pH

میکروزیمنس بر سانتی‌متر در تغییر است. همچنین میزان TDS در شاخه اصلی بین ۸۴۴ تا ۳۵۳۲ (متوسط ۲۲۸۹) میلی‌گرم بر لیتر و در شاخه چهل‌چای بین ۵۲۵ تا ۶۴۵ (متوسط ۶۰۴) میلی‌گرم بر لیتر تغییر می‌کند. در مقایسه با مقدار متوسط جهانی TDS (۱۲۰ میلی‌گرم بر لیتر، Gaillardet et al., 1999)، رودخانه گرگانود و شاخه

تغییرات میزان هدایت الکتریکی نمونه‌های آب شاخه اصلی گرگانود بین ۱۵۳۵ تا ۵۹۷۰ و متوسط آن ۳۸۱۹ میکروزیمنس بر سانتی‌متر می‌باشد. میزان هدایت الکتریکی در شاخه چهل‌چای بین ۸۳۱ تا ۱۰۵۰ (متوسط ۹۳۶)

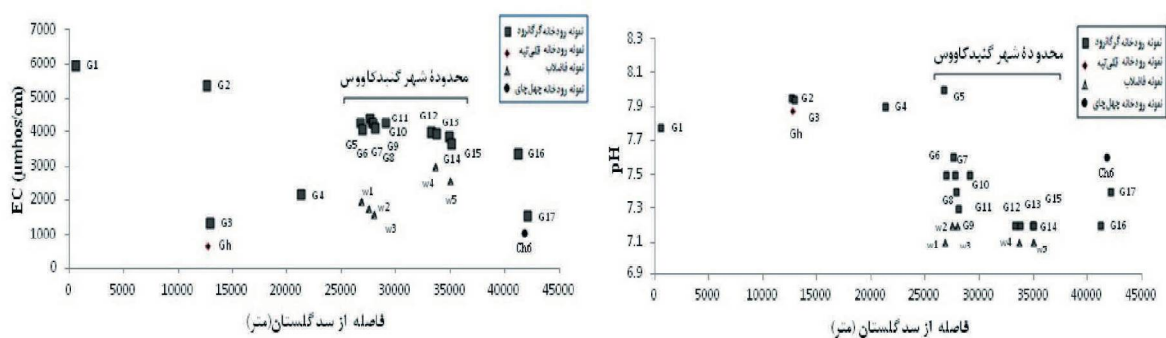
چهل جای دارای TDS بالاتری می‌باشند که احتمالاً ناشی از جریان رودخانه در یک مسیر مئاندری است. پایین‌تر بودن مقادیر هدایت الکتریکی و TDS نمونه‌های برداشت شده از رودخانه چهل چای نسبت به رودخانه گرگانرود، احتمالاً ناشی از نزدیکی این شاخه فرعی به چشمه‌های تغذیه‌کننده و مسیر کوتاه‌تر این رودخانه در بستر آبرفتی می‌باشد.

جدول ۱. آمار توصیفی ویژگی‌های فیزیکوشیمیایی و غلظت یون‌ها در نمونه‌های آب رودخانه گرگانرود (G)، شاخه‌های فرعی (T) و فاضلاب (W)

	EC ($\mu\text{s}/\text{cm}$)	TDS (mg/l)	pH	Na ⁺ (mg/l)	K ⁺ (mg/l)	Ca ²⁺ (mg/l)	Mg ²⁺ (mg/l)	HCO ₃ ⁻ (mg/l)	SO ₄ ²⁻ (mg/l)	Cl ⁻ (mg/l)	PO ₄ ³⁻ (mg/l)	NO ₃ ⁻ (mg/l)
G (n=16)												
Min.	۱۳۵۳	۸۴۴	۷٫۲	۱۱۰	۳٫۱	۸۲	۶۰٫۱	۲۸۰	۲۳۰	۱۴۹	۱٫۸	۰
Max.	۵۹۷۰	۳۵۳۲	۷٫۹	۷۷۲	۵٫۵	۲۸۰	۲۴۳	۴۷۵	۱۵۰۰	۹۴۰	۴٫۲	۱۱
Mean	۳۸۱۹	۲۲۸۹	۷٫۵	۴۶۹	۴٫۴	۱۶۹	۱۶۲	۳۸۷	۸۸۸	۶۱۴	۳٫۱	۴٫۷
T (n=21)												
Min.	۸۳۱	۵۲۵	۷٫۵	۶۷٫۸	۲٫۳	۶۰٫۱	۳۰٫۴	۲۵۰	۶۴	۱۱۰	۰٫۱	۰
Max.	۱۰۵۰	۶۵۴	۷٫۷	۹۸٫۱	۳٫۱	۷۴٫۱	۴۲٫۵	۲۶۸	۱۴۰	۱۴۹	۲٫۹	۱۰٫۷
Mean	۹۶۳	۶۰۴	۷٫۶	۸۸٫۶	۲٫۷	۶۹٫۴	۳۷	۲۶۱	۱۰۷	۱۳۵	۰٫۹	۳٫۹
W (n=6)												
Min	۱۵۹۸	۹۹۳	۷	۶۰٫۸	۸۸٫۱	۴٫۲	۱۴۷	۴۶۳٫۷	۲۷۰	۱۲۷٫۸	۳٫۵	۲
Max	۳۰۰۰	۱۸۳۳	۷٫۲	۱۳۱٫۳	۱۶۰٫۳	۸٫۶	۳۴۰	۵۱۸٫۶	۷۰۰	۴۴۰٫۲	۹٫۵	۱۰٫۲
Mean	۲۳۰۵	۱۴۲۳	۷٫۱	۹۵٫۶	۱۲۸٫۹	۶٫۳	۲۵۶	۴۹۶٫۱	۴۲۳٫۹	۲۸۱٫۸	۶٫۳	۶٫۳

سانتی‌متر، جدول ۱) و رقیق‌شدگی آب رودخانه باشد. در ادامه مسیر رودخانه و پس از اتصال شاخه فرعی چهل چای با کیفیت بهتر، مجدداً مقدار هدایت الکتریکی رودخانه کاهش یافته است. مقادیر pH در رودخانه گرگانرود بین ۷٫۲ تا ۷٫۹ (میانگین ۷٫۵) و در شاخه فرعی چهل چای بین ۷٫۵ تا ۷٫۷ (میانگین ۷٫۶) متغیر است. pH آب رودخانه گرگانرود تا قبل از ورود به گستره شهر گنبد کاووس تقریباً ثابت و حدود هشت است. با ورود رودخانه به محدوده شهر، مقدار pH به صورت مشخصی کاهش یافته و به حدود هفت می‌رسد (شکل ۲). این کاهش به دلیل ورود فاضلاب‌های با pH کمتر (میانگین ۷٫۱) به رودخانه می‌باشد. پایین‌تر بودن pH نمونه‌های فاضلاب شهری ناشی از تجزیه مواد آلی موجود در فاضلاب‌ها به دلیل حاکم بودن شرایط اکسایشی و تولید اسیدهای آلی است که به کاهش نسبی pH منجر می‌شود (Sikka et al., 2009). در ادامه مسیر رودخانه و پس از اتصال شاخه فرعی چهل چای با pH بالاتر نسبت به گرگانرود، مجدداً مقادیر pH افزایش یافته است.

شکل ۲ تغییرات هدایت الکتریکی و pH در طول شاخه اصلی گرگانرود را نشان می‌دهد. بالاترین مقادیر اندازه‌گیری شده هدایت الکتریکی مربوط به دو نمونه G₁ و G₂ (به ترتیب برابر ۵۹۷۰ و ۵۳۸۰ میکروزیمنس بر سانتی‌متر) می‌باشد، که دلایل احتمالی آن حجم کم آب در پایین دست سد گلستان، سرعت اندک جریان آب و همچنین تغذیه از آب‌های زیرزمینی با EC بالاتر از رودخانه (بیش از ۶۰۰۰ میکروزیمنس بر سانتی‌متر، گرمی و همکاران ۱۳۸۷) می‌باشد. ورود شاخه فرعی قلی‌تپه با هدایت الکتریکی ۶۷۳ میکروزیمنس بر سانتی‌متر میزان هدایت الکتریکی نمونه‌های G₃ و G₄ را نسبت به نمونه‌های پیشین به صورت شاخص کاهش داده است. در ادامه مسیر، مئاندری بودن رودخانه و همچنین افزایش طول مسیر و زمان ماندگاری آب در تماس با رسوبات باعث افزایش مجدد هدایت الکتریکی به بالاتر از ۴۰۰۰ میکروزیمنس بر سانتی‌متر شده است. کاهش مشخص هدایت الکتریکی رودخانه در گستره شهر گنبد کاووس می‌تواند به دلیل ورود پساب‌های شهری با EC کمتر نسبت به آب رودخانه (میانگین ۲۳۰۰ میکروزیمنس بر



شکل ۲. روند تغییرات هدایت الکتریکی و pH در نمونه‌های آب رودخانه گرگانرود با فاصله از سد گلستان (هدایت الکتریکی شاخه فرعی قلی تپه و فاضلاب‌های ورودی به رودخانه نیز در این شکل ارائه شده است)

فرعی ۲۶۱، ۱۰۷، و ۱۳۵ میلی‌گرم بر لیتر می‌باشد. غلظت یون‌های اصلی به‌ویژه سدیم، منیزیم، کلر و سولفات در بیشتر نمونه‌های شاخه گرگانرود بالاتر از مقادیر مجاز برای آب‌های مورد استفاده در آبیاری (Sundaray et al., 2009) یا استاندارد سازمان بهداشت جهانی (WHO, 2011) برای مصرف شرب است که می‌تواند ناشی از رخداد فرآیندهای طبیعی و یا عوامل انسانزاد باشد (Huang et al., 2009).

تغییرات غلظت و منشأ یون‌ها

میانگین غلظت یون‌های کلسیم، منیزیم، سدیم، و پتاسیم در شاخه اصلی گرگانرود به ترتیب ۱۶۹، ۱۶۲، ۴۶۹، و ۴/۴ میلی‌گرم بر لیتر و در شاخه‌های فرعی ۶۹/۴، ۳۷، ۸۸/۶، و ۷/۲ میلی‌گرم بر لیتر می‌باشد. میانگین غلظت یون‌های بی‌کربنات، سولفات و کلر در شاخه اصلی به ترتیب ۳۸۷، ۸۸۸، و ۶۱۴ میلی‌گرم بر لیتر و در شاخه‌های

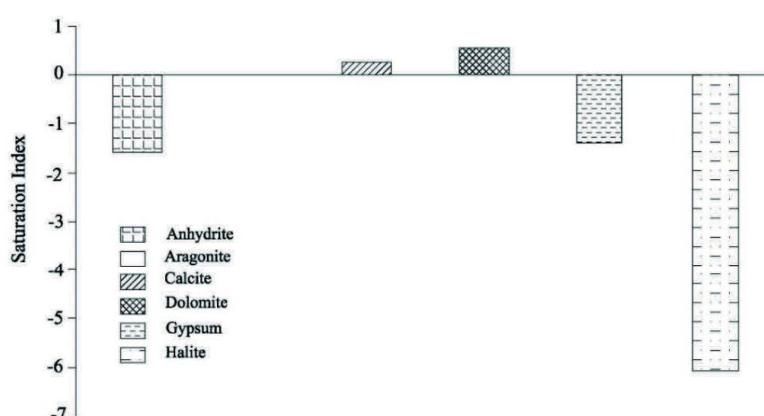
جدول ۲. ضریب همبستگی بین پارامترهای کیفی و یون‌های اصلی نمونه‌های آب

	K ⁺	Na ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	PO ₄ ⁻	NO ₃ ⁻	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	TDS	pH	EC
K ⁺	۱											
Na ⁺	۰/۷۶۴**	۱										
Mg ²⁺	۰/۷۵۷**	۰/۹۸۵**	۱									
Ca ⁺	۰/۷۱۸**	۰/۹۷۷**	۰/۹۵۶**	۱								
PO ₄ ⁻	۰/۶۶۶**	۰/۵۸۱**	۰/۵۹۶**	۰/۵۸۹**	۱							
NO ₃ ⁻	۰/۰۴۳	-۰/۱	-۰/۰۷۷	-۰/۱۵۵	۰/۱۷۵	۱						
HCO ₃ ⁻	۰/۸۸۹**	۰/۹۰۲**	۰/۸۹۰**	۰/۸۹۸**	۰/۷۵۱**	-۰/۰۱۵	۱					
SO ₄ ²⁻	۰/۷۶۲**	۰/۹۹۴**	۰/۹۹۱**	۰/۹۷۴**	۰/۶۱۶**	-۰/۰۸۷	۰/۹۱۵**	۱				
Cl ⁻	۰/۷۲۷**	۰/۹۸۲**	۰/۹۷۶**	۰/۹۵۹**	۰/۵۴۰**	-۰/۰۸۶	۰/۸۵۸**	۰/۹۷۸**	۱			
TDS	۰/۷۸۷**	۰/۹۹۸**	۰/۹۹۱**	۰/۹۷۶**	۰/۶۰۸**	-۰/۰۹	۰/۹۱۷**	۰/۹۹۶**	۰/۹۸۰**	۱		
pH	-۰/۶۲۱**	-۰/۲۲۵	-۰/۱۹	-۰/۱۷۹	-۰/۱۶۴	-۰/۰۷۸	-۰/۳۲۸	-۰/۱۸۹	-۰/۲۲۳	-۰/۲۳۱	۱	
EC	۰/۷۶۶**	۰/۹۹۸	۰/۹۹۳	۰/۹۷۷**	۰/۵۹۷**	-۰/۰۹۸	۰/۹۰۵**	۰/۹۹۶**	۰/۹۸۴**	۰/۹۹۹**	-۰/۲۱	۱

**Correlation is significant at the 0.01 level (2-tailed), *Correlation is significant at the 0.05 level (2-tailed).

آب مورد مطالعه (شکل ۴-الف) نشان‌دهنده تأثیر انحلال هالیت در فراهم کردن یون‌های سدیم و کلر می‌باشد (Jalali, 2009). همبستگی بالای کلر و سدیم ($r=0/9$) و منفی بودن شاخص اشباع هالیت در تمامی نمونه‌های مورد مطالعه نیز مؤید نقش انحلال این کانی در افزایش غلظت

برای یافتن منشأ یون‌ها و فرآیندهای حاکم بر شیمی آب از شاخص اشباع کانی‌ها (SI) (شکل ۳)، نسبت‌های یونی، روابط ترکیبی بین یون‌ها (شکل ۴) و ضریب همبستگی بین یون‌ها (جدول ۲) استفاده شد. افزایش هماهنگ غلظت سدیم و کلر در نمونه‌های

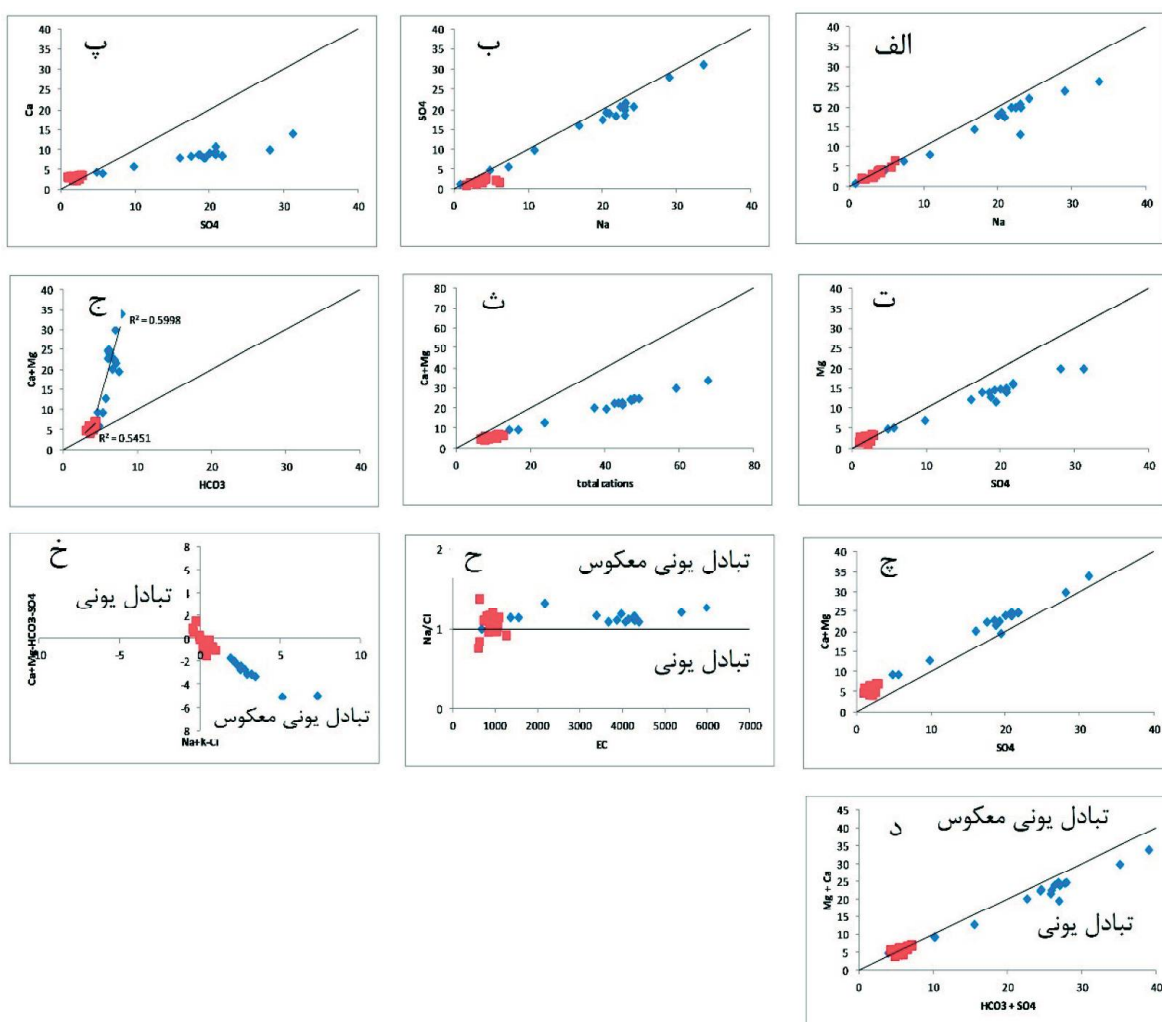


شکل ۳. میانگین شاخص اشباع کانی‌های هالیت، ژپس، انیدریت، کلسیت، دولومیت و آراگونیت در نمونه‌های مورد مطالعه

از سوی دیگر، رابطه مثبت بین غلظت سولفات و منیزیم (شکل ۴-ت) نشان‌دهنده انحلال سولفات منیزیم و تأثیر این فرآیند بر شیمی نمونه آب‌های مورد مطالعه می‌باشد. با این وجود، غلظت سولفات در مقایسه با غلظت منیزیم و کلسیم بالاتر است؛ به عبارت دیگر گرچه غلظت کلسیم و منیزیم به صورت خطی با سولفات افزایش یافته ولی افزایش آن متناسب نبوده به گونه‌ای که بالاتر از خط ۱:۱ قرار گرفته است، یعنی برای غلظت مشخصی از سولفات، غلظت کلسیم و منیزیم کمتر می‌باشد. دلیل احتمالی آن وجود سایر منابع مصرفی یون‌های کلسیم و منیزیم (برای مثال فرایند تبادل یونی و جایگزینی این کاتیون‌ها به جای سدیم که قبلاً در مورد آن بحث شد) و یا ورود سولفات از سایر منابع همچون رواناب‌های کشاورزی و پساب‌های شهری می‌باشد (Lorite-Herrera and Jimenez-Espinosa, 2008). تمامی نمونه‌های مورد مطالعه در زیر خط ۱:۱ نمودار ترکیبی مجموع یون‌های قلیایی خاکی در مقابل مجموع کاتیون‌ها قرار می‌گیرند (شکل ۴-ث) و شاخص اشباع کانی‌های کلسیت، دولومیت و آراگونیت نیز در تمامی نمونه‌های مورد مطالعه مثبت می‌باشد، این شواهد نشان‌دهنده غالب نبودن یون‌های قلیایی خاکی و تمایل به رسوب‌گذاری کانی‌های این یون‌ها در آب است.

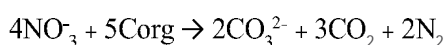
قرارگیری موقعیت نمونه‌های مورد مطالعه در بالای خط ۱:۱ نمودار مجموع کلسیم و منیزیم در مقابل بی‌کربنات (شکل ۴-ج) نیز نشانگر عدم تأثیر انحلال کانی‌های کربناتی برای تأمین این کاتیون‌ها است، بنابراین این دو

یون‌های کلر و سدیم آب است. به طور کلی هوازگی کانی‌های تبخیری و کربناتی به ترتیب ۴۰ و ۱۲ برابر ساده‌تر از هوازگی کانی‌های سیلیکاتی رخ می‌دهد، بنابراین انحلال هالیت در مقایسه با انحلال سایر کانی‌ها کنترل بسیار بیشتری روی شیمی آب سامانه‌های آبی دارد (Chakrapani, 2005; Meredith et al., 2009). از سوی دیگر، بالاتر بودن غلظت سدیم نسبت به کلر در نمونه‌های آب رودخانه گرگانرود نشانگر وجود سایر منابع این یون مانند فرایند انحلال سولفات سدیم (شکل ۴-ب)، تبادل یونی، انحلال سیلیکات‌ها یا آلودگی ناشی از فعالیت انسان است. نمودارهای ترکیبی شکل ۴، همچنین بالاتر بودن مقادیر نسبت $\frac{Na^+}{Na^+ + Cl^-}$ از ۰/۵ و پایین بودن نسبت $\frac{Ca^{2+}}{Ca^{2+} + SO_4^{2-}}$ در نمونه‌های مورد مطالعه (با میانگین ۰/۵) نیز رخداد فرایند تبادل یونی را تأیید می‌کند (Hounslow, 1995; Joshi et al., 2009; Kumar et al., 2009; Nascem et al., 2010). فرایند تبادل یونی، کلسیم و منیزیم از آب جایگزین سدیم در موقعیت‌های تبدالی شده و بنابراین غلظت سدیم در آب افزایش می‌یابد. این افزایش می‌تواند دلیلی بر افزایش میزان سدیم در مقایسه با کلر (شکل ۴-الف) باشد. رابطه مثبت بین غلظت سولفات و کلسیم در نمونه‌های رودخانه گرگانرود و شاخه‌های فرعی (شکل ۴-پ) مؤید رخداد انحلال کانی‌های ژپس یا انیدریت در نمونه‌های مورد مطالعه می‌باشد. منفی بودن شاخص اشباع نسبت به این کانی‌ها نیز تأییدکننده تحت اشباع بودن آب از این کانی‌ها و قابلیت آب برای حل کردن آنها می‌باشد (Hounslow, 1995).



شکل ۴. نمودارهای ترکیبی یون‌های اصلی بر حسب meq/l (علامت لوزی: نمونه‌های گرگانرود، علامت مربع: نمونه‌های شاخه‌های فرعی).

پایین دست تغییرات نامنظمی نشان می‌دهد (شکل ۵). غلظت یون نیترات در نمونه‌های آب برداشت شده از داخل شهر، کاهش می‌یابد که احتمالاً به دلیل مصرف یون نیترات در اثر اکسایش مواد آلی موجود در فاضلاب‌ها طبق واکنش زیر می‌باشد (Lang et al., 2006):



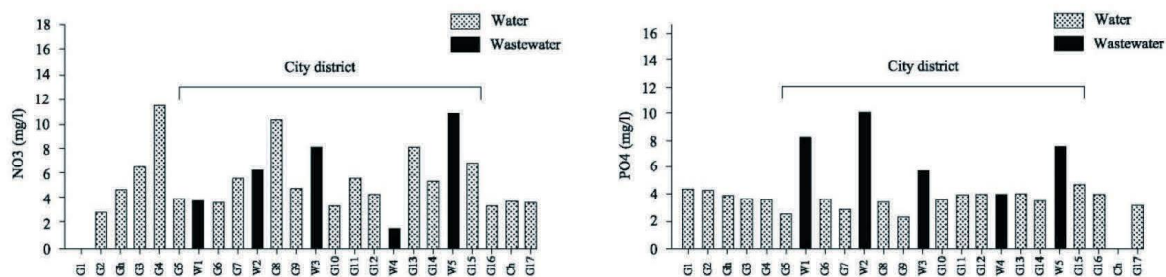
از نظر ترمودینامیکی، اکسایش کربن آلی حل شده موجود در فاضلاب‌ها (Corg) به ترتیب باعث احیا اکسیژن حل شده، نیترات، منگنز (IV)، آهن (III)، سولفات و دی‌اکسیدکربن می‌شود (Lorite-Herrera and Jimenez-Espinosa, 2008)، بنابراین غلظت پایین نیترات در نمونه‌های آب مورد مطالعه به‌رغم فعالیت گسترده کشاورزی را می‌توان ناشی از اکسایش مواد آلی موجود در نمونه‌ها دانست. میانگین

یون عمدتاً از انحلال سولفات‌های منیزیم، ژیپس و انیدریت حاصل می‌شوند (شکل ۴-چ) تا انحلال کانی‌های کربناتی. انحلال ژیپس باعث افزایش غلظت کلسیم و به دنبال آن، ته‌نشینی کلسیت به دلیل رخداد اثر یون مشترک می‌شود (Lorite-Herrera and Jimenez-Espinosa, 2008).

میانگین غلظت نیترات در نمونه‌های آب رودخانه گرگانرود $4/7$ میلی‌گرم در لیتر و در نمونه‌های آب رودخانه چهل‌چای $3/9$ میلی‌گرم در لیتر می‌باشد. با توجه به جدول ۳، غلظت نیترات در نمونه‌های مورد مطالعه در محدوده مناسب برای مصارف آبیاری قرار می‌گیرد. همچنین میانگین غلظت نیترات در نمونه‌های فاضلاب $6/3$ میلی‌گرم در لیتر از میانگین غلظت این یون در نمونه‌های آب بیشتر است. غلظت یون نیترات در طول رودخانه گرگانرود، از بالادست به سمت

در محدوده شهر، ورود فاضلاب‌ها که دارای غلظت بالایی از فسفات می‌باشند، باعث افزایش غلظت یون فسفات نمونه‌های آب نسبت به ایستگاه‌های قبلی شده است. همچنین کاهش pH در این محدوده می‌تواند سبب آزادسازی فسفات جذب‌شده روی رس‌ها و ورود آن به آب شده باشد.

غلظت یون فسفات در نمونه‌های آب مورد مطالعه ۲ میلی‌گرم بر لیتر و در نمونه‌های فاضلاب ۶/۳ میلی‌گرم بر لیتر است. کاهش غلظت فسفات در مسیر رودخانه (شکل ۵، نمونه‌های G_1 تا G_5) احتمالاً نشانگر جذب سطحی این آنیون روی جایگاه‌های دارای بار مثبت موجود در رسوبات بستر (مانند هیدروکسیدهای آهن و منگنز پوشاننده رس‌ها) است (Lorite-Herrera and Jimenez-Espinosa, 2008).

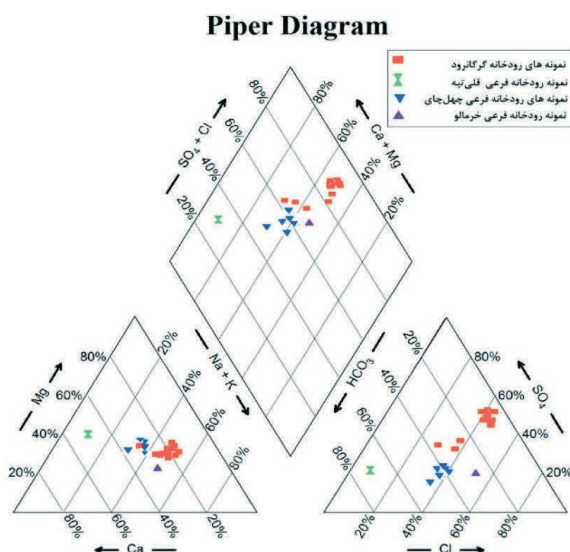


شکل ۵. روند تغییرات غلظت یون‌های نیترات و فسفات در نمونه‌های آب رودخانه گرگانرود (G_1 تا G_{17})، شاخه فرعی قلی‌تپه (Gh)، نمونه‌های فاضلاب (W_1 تا W_5) و شاخه فرعی چهل‌چای (Ch).

مسیر رودخانه، مجدداً به سولفات سدیک بازگشته است. در گستره شهر تپ آب تحت تأثیر ورود فاضلاب‌هایی با ترکیب متفاوت، به کلروره سدیک تغییر می‌کند. با خروج رودخانه از شهر، ترکیب آب دوباره به سولفات سدیک باز می‌گردد. در رودخانه چهل‌چای تپ آب بی‌کربناته کلسیک است و در طول مسیر با افزایش غلظت کلر و سدیم در آب به کلروره سدیک تغییر می‌یابد.

تپ نمونه‌های آب

پیاده کردن نتایج تجزیه شیمیایی نمونه‌های آب بر روی نمودار پایپر (شکل ۶) نشان می‌دهد که تپ بیش از ۷۰ درصد نمونه‌های مورد مطالعه، سولفات سدیک (Na^+ - SO_4^{2-}) و کلروره سدیک (Na^+ -Cl) است. تپ نمونه‌های G_1 و G_2 با پیوستن شاخه فرعی قلی‌تپه (با تپ بی‌کربناته)، از سولفات سدیک به بی‌کربناته منیزیک تغییر کرده و در



شکل ۶. نمودار پایپر نمونه‌های آب رودخانه گرگانرود و شاخه‌های فرعی

رده‌بندی کیفی آب برای مصرف کشاورزی

بر اساس مقادیر استاندارد EC و TDS برای مصرف آبیاری (جدول ۳)، نمونه‌های آب شاخه‌گرگانه در رده نامناسب و نمونه‌های شاخه فرعی چهل‌چای در رده مجاز قرار دارند. در مسیر شاخه اصلی، تنها نمونه‌های G_3 و G_4 (پس از اتصال شاخه فرعی قلی‌تپه) و نمونه G_{71} (پس از اتصال شاخه چهل‌چای) در رده مجاز EC قرار می‌گیرند. گستره نرمال pH در آب‌های آبیاری، $6/5-8/4$ است و آب‌های آبیاری با pH خارج از این گستره می‌توانند حاوی یون‌های سمی باشند (Sandaray et al., 2009).

جدول ۳. رده‌بندی پارامترهای کیفی آب‌های آبیاری (Sandaray et al., 2009) و وضعیت نمونه‌های مورد مطالعه

نمونه‌های شاخه‌های فرعی	نمونه‌های شاخه اصلی	رده‌بندی کیفی	پارامتر
Gh, Kh, Ch ₁ -Ch ₁₉	G ₁ -G ₁₆	خوب	pH
		مجاز	۶/۵-۹/۵ و ۶/۵-۴/۱
		نامناسب	<۷/۵ و >۵
		عالی	>۲۵۰
		خوب	۲۵۰-۷۵۰
Gh, Kh, Ch ₁ -Ch ₁₉	G ₁ , G ₂ , G ₅ -G ₁₆	مجاز	۷۵-۲۲۵۰
		نامناسب	۲۲۵-۵۰۰۰
		عالی	<۲۰۰
		خوب	۲۰۰-۵۰۰
Gh, Kh, Ch ₁ -Ch ₁₉	G ₁ , G ₂ , G ₅ -G ₁₆	مجاز	۵۰۰-۱۵۰۰
		نامناسب	۱۵۰۰-۳۰۰۰
		خوب	<۴
Gh, Kh, Ch ₁ -Ch ₁₉	G ₁ , G ₂ , G ₅ -G ₁₆	مجاز	۴-۱۰
		نامناسب	>۱۰

(شوری بالا-سدیم پایین) و بیشتر نمونه‌های شاخه اصلی گرانرود در رده‌های C_3-S_2 (شوری بالا-سدیم متوسط) و C_4-S_2 (شوری بسیار بالا-سدیم متوسط) قرار می‌گیرند، در نتیجه در ایستگاه‌های شاخه اصلی، کیفیت آب برای مصرف کشاورزی نامناسب می‌باشد. به‌طور کلی اتصال شاخه‌های فرعی باعث بهبود نسبی کیفیت نمونه‌های آب رودخانه گرانرود برای کشاورزی شده است. شاخص خطر منیزیم نیز از پارامترهای مهم برای ارزیابی کیفیت آب برای مصرف کشاورزی است. این شاخص توسط رابطه زیر محاسبه می‌شود:

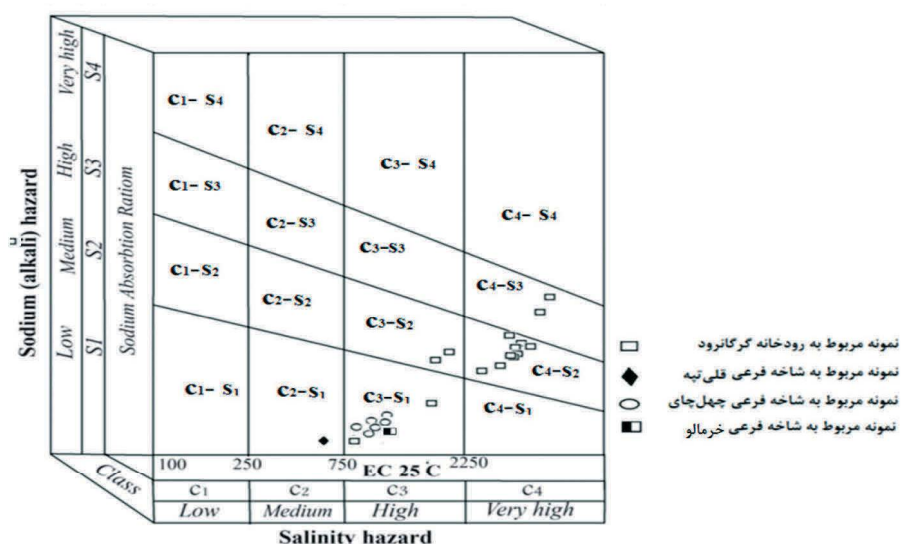
$$\text{Magnesium ratio} = \frac{Mg^{2+} \times 100}{Ca^{2+} + Mg^{2+}}$$

کلسیم و منیزیم در سیستم خاک رفتار مشابهی از خود نشان نمی‌دهند، به‌ویژه زمانی که آب‌شور و دارای سدیم بالا باشد، مقدار بیش از حد منیزیم در آب باعث تخریب ساختار خاک می‌شود (Ravikumar et al., 2010).

تمام نمونه‌های مورد مطالعه از نظر pH در محدوده مناسب برای آبیاری قرار دارند. برای تعیین کیفیت آب برای مصرف کشاورزی معمولاً از نمودار ویلکاکس استفاده می‌شود. این نمودار بر مبنای هدایت الکتریکی و نسبت جذب سدیم (SAR) رسم می‌شود. هدایت الکتریکی و نسبت جذب سدیم از مهم‌ترین معیارهای رده‌بندی آب برای مصرف آبیاری می‌باشند (Apaydm and Aktas, 2012; Zhang et al., 2012). SAR نشانگر خطر سدیم می‌باشد، چرا که مقادیر زیاد سدیم در آب، اثرات نامطلوبی بر تغییر خواص خاک و کاهش نفوذپذیری خاک دارد (Yidana, 2010; Gao Feng, et al., 2009). این پارامتر توسط

$$\text{رابطه } SAR = \frac{Na}{\sqrt{\frac{Ca+Mg}{2}}}$$

محاسبه می‌شود. بر اساس نمودار ویلکاکس (شکل ۷)، نمونه شاخه فرعی قلی تپه در رده C_2-S_1 (شوری متوسط-سدیم پایین)، نمونه‌های شاخه فرعی چهل‌چای و خرمالو در رده C_3-S_1



شکل ۷. موقعیت نمونه‌های گرگانرود و شاخه‌های فرعی در نمودار ویلکاکس

شهر غلظت یون فسفات نیز به دلیل تخلیه فاضلاب‌های شهری افزایش یافته است، درحالی‌که غلظت یون نترات به دلیل رخدادهای فرآیند نترات زدایی کاهش قابل توجهی را نشان می‌دهد. با در نظر گرفتن مقادیر هدایت الکتریکی و نسبت جذب سدیم، آب شاخه اصلی گرگانرود و شاخه‌های فرعی برای مصرف کشاورزی به ترتیب در رده‌های غیرقابل استفاده و قابل قبول قرار دارند.

سپاسگزاری

نویسندگان مقاله مراتب سپاس خود را به سردبیر، داوران، و هیأت تحریریه فصلنامه زمین‌شناسی ایران ابراز می‌دارند. از شرکت آب منطقه‌ای استان گلستان به واسطه تجزیه نمونه‌ها و از معاونت محترم پژوهشی دانشگاه صنعتی شاهرود به سبب فراهم آوردن امکانات انجام این پژوهش قدردانی می‌شود.

منابع

- تیموری، ع.، ۱۳۹۱. ارزیابی کیفیت آب و رسوب رودخانه گرگانرود در محدوده شهر گنبد، استان گلستان پایان‌نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه صنعتی شاهرود، ۱۳۲.
- خاکپور، ا.، مهرداد، ن.، نوری، ر. و سرورش، م.، ۱۳۸۸. ارزیابی وضعیت کیفی رودخانه گرگانرود با تکیه بر مطالعات میدانی، سومین همایش و نمایشگاه تخصصی مهندسی محیط‌زیست، تهران

چنانچه در منابع آبی مقدار شاخص خطر منیزیم به بیش از ۵۰ درصد برسد، احتمال پراکنش ذرات خاک و تخریب ساختار آن افزایش می‌یابد، زیرا در خاک‌های منیزیمی، سدیم با سهولت بیشتری جایگزین منیزیم شده و تأثیر سدیم (خطر قلبیایی شدن آب) افزایش می‌یابد (Ravikumar and Somashekar, 2011). شاخص خطر منیزیم برای تمام نمونه‌های آب رودخانه گرگانرود بالای ۵۰ درصد و برای شاخه‌های فرعی کمتر از ۵۰ درصد می‌باشد. در نتیجه آب رودخانه گرگانرود برای مصرف آبیاری نامناسب و آب شاخه‌های فرعی، برای این منظور مناسب هستند.

نتیجه‌گیری

بررسی ویژگی‌های هیدروشیمیایی نمونه‌های آب گستره مورد مطالعه رودخانه گرگانرود نشان می‌دهد که pH آب در نمونه‌های گستره شهر، به دلیل تخلیه فاضلاب‌ها و پساب‌های شهری غنی از مواد آلی کاهش یافته است. میزان هدایت الکتریکی با اتصال شاخه‌های فرعی کاهش می‌یابد، اما با دور شدن از محل ورود شاخه‌های فرعی، فرآیندهای طبیعی (شامل انحلال کانی‌های هالیت، ژیبس و انیدریت، فرآیند تبادل یونی) و فعالیت‌های انسان (ورود پساب‌های کشاورزی و شهری) مجدداً باعث افزایش غلظت یون‌ها و در نتیجه افزایش هدایت الکتریکی آب شده است. در گستره

- Cooum, South India. Environmental Monitoring and Assessment, 162, 277-289.
- Hounslow, A.W., 1995. Water Quality Data :Analysis and Interpretation, CRC-Press, 1st edition, 416.
 - Huang, X., Sillanpää, M., Gjessing, E.T. and Vogt, R.D., 2009. Water quality in the Tibetan Plateau: major ions and trace elements in the headwaters of four major Asian rivers. Science of the Total Environment, 407, 6242-6254.
 - Jalali, M., 2009. Geochemistry characterization of groundwater in an agricultural area of Razan, Hamadan, Iran. Environmental Geology, 56, 1479-1488.
 - Jiang, L., Yao, Zh., Liu, Zh., Wang, R. and Wu, Sh., 2015. Hydrochemistry and its controlling factors of rivers in the source region of the Yangtze River on the Tibetan Plateau. Journal of Geochemical Exploration, 155, 76-83.
 - Joshi, D., Kumar, A. and Agrawal, N., 2009. Assessment of the irrigation water quality of river Ganga in haridwar district, Rasayan Journal of Chemistry, 2, 285-292.
 - Karbassi, A.R., Mir Mohammad Hosseini, F., Baghvand, A. and Nazariha, M., 2011. Development of Water Quality Index (WQI) for Gorganrood River, International Journal of Environmental Research, 5,4, 1041-1046.
 - Kumar, S. K., Rammohan, V., Sahayam D. and Jeevanandam, M., 2009. Assessment of groundwater quality and hydrogeochemistry of Manimuktha River basin, Tamil Nadu, India. Environmental Monitoring and Assessment, 159, 341-351.
 - Lang, Y., Liu, C., Zhao, Zh., Li, S. and Han, G., 2006. Geochemistry of surface and ground water in Guiyang, China: Water/rock interaction and pollution in a karst hydrological system. Applied Geochemistry, 2, 887-903.
 - سعیدی، ا. و عندلیبی، م.، ۱۳۷۱. نقشه زمین‌شناسی ۱:۲۵۰۰۰۰ گنبدکاووس، سازمان زمین‌شناسی و اکتشافات معدنی کشور.
 - فرقانی، گ.، جعفری، ه.، قشلاقی، ا. و تیموری، ع.، ۱۳۹۳. آلودگی زیست‌محیطی آب و رسوبات رودخانه گرگانرود در محدوده شهر گنبد. پژوهش‌های چینه‌نگاری و رسوب‌شناسی، ۵۶، ۹۴-۸۱.
 - کرمی، غ. ح.، آرمان‌پور، س. و طباطبایی، ا.، ۱۳۸۷. بررسی منابع آب و آلاینده‌های منابع آب (مطالعه مورد حوضه گرگانرود). طرح پژوهشی شرکت آب منطقه‌ای گلستان، کد GLE-۸۴۰۱۴.
 - Apaydm, A. and Aktas , S.D., 2012. Assessment of groundwater quality of the Tatlicay aquifer and relation to the adjacent evaporitic formations (Cankiri, Turkey). Environmental Monitoring and Assessment, 184, 2337-2357.
 - Azad, A., Karami, H., Farzin, S., Saeedian, A., Kashi, H. and Sayyahi, F., 2017. Prediction of Water Quality Parameters Using ANFIS Optimized by Intelligence Algorithms (Case Study: Gorganrood River). KSCE Journal of Civil Engineering, DOI 10.1007/s12205-017-1703-6.
 - Chakrapani, G.J., 2005. Major and trace element geochemistry in upper Ganga River in the Himalayas, India. Environmental Geology, 48, 189-201.
 - Gaillardet, J., Dupré, B., Louvat, P. and Allègre, C.J., 1999. Global silicate weathering and CO₂ consumption rates deduced from the chemistry of large rivers. Chemical Geology, 159, 3-30.
 - Gaofeng, Zh., Yonghong, S., Chunlin, H., Qi, F. and Zhiguang, L., 2010. Hydrogeochemical processes in the groundwater environment of Heihe River Basin, northwest China. Environmental Earth Sciences, 60, 139-153.
 - Giridharan, L., Venugopal, T. and Jayaprakash, M., 2010. Identification and evaluation of hydrogeochemical processes on river

- Lorite-Herrera, M. and Jimenez-Espinosa, R., 2008. Impact of agricultural activity and geologic controls on groundwater quality of the alluvial aquifer of the Guadalquivir River (province of Jaen, Spain): a case study. *Environmental Geology*, 54, 1391-1402.
- Meredith, K.T., Hollins, S.E., Hughes, C.E., Cendon, D.I., Hankin, S.M. and Stone, D.J., 2009. Temporal variation in stable isotopes (^{18}O and ^2H) and major ion concentrations within the Darling River between Bourke and Wilcannia due to variable flows, saline groundwater influx and evaporation. *Journal of Hydrology*, 378, 313-324.
- Naseem, S., Hamza, S. and Bashir, E., 2010. Groundwater geochemistry of Winder agricultural farms, Balochistan, Pakistan and assessment for irrigation water quality. *European Water*, 31, 21-32.
- Paliwal K.V., 1972. Irrigation with Saline Water. Monogram No. 2 (New series). New Delhi: IARI. 198.
- Pant, R.R., Zhang, F., Rehman, F.U., Wang, G., Ye, M., Zeng, Ch. and Tang, H., 2018. Spatiotemporal variations of hydrogeochemistry and its controlling factors in the Gandaki River Basin, Central Himalaya Nepal. *Science of the Total Environment*, 622-623, 770-782.
- Ravikumar, P. and Somashekar, R. K. and 2011. A geochemical assessment of coastal groundwater quality in the Varahi river basin, Udipi District, Karnataka State, India. *Arabian Journal of Geosciences*, 30, 51-74.
- Ravikumar, P., Venkatesharaju, K. and Somashekar, R.K., 2010. Major ion chemistry and hydrochemical studies of groundwater of Bangalore South Taluk, India. *Environmental Monitoring and Assessment*, 163, 643-653.
- Sikka, R., Nayyar, V. and Sidhu, S.S., 2009. Monitoring of Cd pollution in soils and plants irrigated with untreated sewage water in some industrialized cities of Punjab, India. *Environmental Monitoring and Assessment*, 154, 53-64.
- Singh, K.P., Malik, A., Mohan, D. and Sinha, S., 2004. Multivariate statistical techniques for the evaluation of spatial and temporal variations in water quality of Gomti River (India)-a case study. *Water Research*, 38, 3980-3992.
- 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, 227-243.
- World Health Organization (WHO), 2011. *Guidelines for Drinking-Water Quality*, Geneva, Switzerland 1: Recommendations (Fourth edition), Geneva, 541.
- Yidana, S.M. 2009. The hydrochemical framework of surface water basins in southern Ghana. *Environmental Geology*, 57, 789-796.
- Zhang, Z., Tao, F., Du, J., Shi, P., Yu, D., Meng, Y. and Sun, Y. 2010. Surface water quality and its control in a river with intensive human impacts-a case study of the xiangjiang River, China. *Journal of Environmental Management*, 91, 2483-2490.
- Zhang, B., Song, X., Zhang, Y., Han, D., Tang, Ch., Yu, Y. and Ma, Y., 2012. Hydrochemical characteristics and water quality assessment of surface water and groundwater in Songnen plain, Northeast China. *Water Research*, 46, 2737-2748.
- Zhang, D., Lu, D., Yang, B., Zhang, J., Ning, Zh. and Yu, K. 2019. Influence of natural and anthropogenic factors on spatial-temporal hydrochemistry and the susceptibility to nutrient enrichment in a subtropical estuary. *Marine Pollution Bulletin*, 146, 945-954.