



The Role of Reversibility in Flocculation Process of Heavy Metals in the Estuarine Zone

A. Marefat¹, A. Karbassi^{2*} and M.B. Monzavi³

Abstract

Once the flocculation process was discovered in estuaries, there was a significant modification in calculation of dissolved metal load from rivers entering sea and other saline water environments. It was learnt that due to mixing of fresh and saline water in an estuarine zone, a significant amount of heavy metals flocculate and settle in the estuarine zone. In the present research, the flocculation process of heavy metals in Shafarud River is investigated in estuarine mixing with the Caspian Sea water. Results indicated that Cd, Cr, Co and Ni lose their initial load by 86, 74, 62 and 52 percent, respectively. Furthermore, an updated method, considered as an achievement to this research, was used to simulate the estuarine metal load. It showed for the first time that flocculation process could be a reversible process. In other words, due to continuous chemical and physical changes of the estuary environment, flocs of metals might return to dissolved phase.

Keywords: Pollution Load, Heavy Metals, Estuary, Flocculation.

Received: April 6, 2018

Accepted: October 19, 2018

نقش بازگشت پذیری در لخته شدن فلزات سنگین در محیط مصبی

علی معرفت^۱، عبدالرضا کرباسی^{۲*} و میربابک منزوی^۳

چکیده

پس از اینکه اولین بار فرآیند لخته سازی در مصب کشف شد، دگرگونی عظیمی در نحوه محاسبه بار محلول عناصر به وجود آمد. در واقع مشخص شد که در اثر اختلاط آب شیرین با شور، بخش قابل توجهی از عناصر در آب شیرین به صورت لخته در آمده و در محیط مصب ته نشین می شوند. در این تحقیق با بررسی فرآیند لخته سازی در مصب رودخانه شفارود مشخص شد که فلزات کادمیم، کروم، کبالت و نیکل به ترتیب ۸۶، ۷۴، ۶۲ و ۵۰ درصد از بار اولیه خود را در اثر اختلاط آب شور و شیرین در دهانه مصب از دست می دهند. از دستاوردهای جدید این تحقیق می توان به روش جدید در محاسبه بار فلزات اشاره کرد. این تحقیق برای اولین بار نشان داد که لخته سازی فرآیندی برگشت پذیر می تواند باشد. به عبارتی به دلیل تغییرات مدام فیزیکی و شیمیایی مصب، فلزات بطور پیاپی این امکان را دارند که از حالت لخته خارج شوند و به فاز محلول بازگردند.

کلمات کلیدی: بار آلودگی، مصب، فلزات سنگین، لخته سازی.

تاریخ دریافت مقاله: ۹۷/۱/۱۷

تاریخ پذیرش مقاله: ۹۷/۷/۲۷

1- Graduate Faculty of Environmental Engineering, University of Tehran, Tehran, Iran.

2- Associate Professor, Graduate Faculty of Environmental Engineering, University of Tehran, Tehran, Iran. Email: akarbassi@ut.ac.ir

3- M.Sc. Graduate of Coastal Engineering, Department of Environmental Engineering, college of Environmental, University of Tehran, Tehran, Iran.

*- Corresponding Author

۱- دانشجوی دکتری مهندسی محیط زیست گرایش منابع آب، گروه مهندسی محیط زیست، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه تهران.

۲- دانشیار گروه مهندسی محیط زیست، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه تهران.

۳- دانش آموخته کارشناسی ارشد مهندسی محیط زیست گرایش سواحل، گروه مهندسی محیط زیست، دانشکده تحصیلات تکمیلی محیط زیست، دانشگاه تهران.

*- نویسنده مسئول

بحث و مناظره (Discussion) در مورد این مقاله تا پایان تابستان ۱۳۹۸ امکان پذیر است.

مرحله (شوری‌های متفاوت) بدست می‌آید. اما قبل از هر گونه آنالیزی اقدام به اصلاح جداول می‌نمودند. اصلاحات بر این اساس بود که مقادیر بدست آمده در هر مرحله (هر شوری) با مقادیر بدست آمده در مراحل قبل مقایسه می‌شد. اگر بزرگتر از مجموع غلظت‌های مراحل قبل بود مجموع غلظت‌های مراحل قبل از این مقدار (مقدار مرحله فعلی) کسر می‌شد و باقیمانده به عنوان غلظت عنصر لخته شده در این مرحله ثبت می‌گشت و چنانچه این مقدار کوچکتر از مجموع مقادیر مرحله قبل بود مقدار صفر برای میزان لخته‌سازی این مرحله ثبت می‌گشت. هدف از این مقاله ارائه راهکاری جدید و معتبرتر در تخمین میزان لخته‌شدن فلزات در دهانه مصب و در نتیجه تخمین دقیق‌تر در تخمین بار ورودی فلزات سنگین از رودخانه به محیط‌های آب شور می‌باشد.

۲- روش کار

غالب تحقیقاتی که در زمینه شبیه‌سازی فرآیند لخته‌سازی در دهانه مصب‌ها در سه دهه اخیر انجام شده است مبتنی بر روش شولکویتز بوده‌اند. به این ترتیب که نمونه آب شیرین در منطقه‌ای از رودخانه که امکان نفوذ آب شور وجود نداشته باشد تهیه می‌شود. به همین ترتیب نمونه آب شور در محلی که احتمال نفوذ آب شیرین وجود نداشته باشد تهیه می‌شود. سپس هر دو نمونه بطور جداگانه توسط فیلتر پوستی ۰/۲۲ میکرومتر فیلتر می‌شود. به منظور شبیه‌سازی فیزیکی مصب، نمونه آب شیرین و شور به داخل تعدادی آکواریوم با نسبت‌های مختلف انتقال می‌یابند. پس از گذشت ۲۴ ساعت، جهت رو آمدن لخته‌ها، نمونه‌ها با میله شیشه‌ای هم زده شده و نمونه داخل هر آکواریوم جداگانه فیلتر (۰/۲۲ میکرومتر) می‌شود. بدین ترتیب لخته‌ها روی فیلترها جمع می‌شوند. فیلترهای حاوی لخته‌ها را در داخل بشرهای کوچک گذاشته و ۵ میلی‌لیتر اسید نیتریک فوق‌العاده خالص (Extra Pure) به آن‌ها اضافه می‌شود. پس از گذشت حدود ۶ ساعت، فیلترها و لخته‌های روی آن‌ها کاملاً هضم شده (بدون حرارت دادن) است. مایع داخل بشرها را توسط آب مقطر و اسید کلریدریک یک نرمال به نسبت ۲/۵ و ۷/۵ میلی‌لیتر در بالن ژوژه ۱۰ میلی‌لیتر به حجم می‌رسانیم. اکنون نمونه‌ها برای آنالیز با دستگاه ICP آماده می‌باشند. به منظور تخمین میزان لخته‌شدن عناصر مختلف در دهانه مصب غلظت اولیه عناصر در آب رودخانه و میزان لخته‌شدن آنها در شوری‌های مختلف در جدولی تهیه می‌شود. قابل توجه است که لخته‌سازی طبیعی به هنگام اختلاط آب شیرین رودخانه با آب شور دریا در مصب عملاً به این صورت رخ نمی‌دهد. به عبارت دیگر در طبیعت آب رودخانه پس از برخورد با اولین آب شور غلظت عناصر خود را کاهش داده و آب با غلظت عناصر کمتر به مرحله بعدی مصب انتقال

تعیین بار آلودگی فلزات سنگین در رودخانه‌ها بسیار با اهمیت است چرا که نهایتاً این فلزات به دریاچه‌ها و دریاها می‌رسند و تجمع تصاعدی آنها موجب خطرات جدی برای محیط زیست آبی می‌شود (Pillay and Pillay, 2013). شایان ذکر است در سالهای اخیر، مشخص شده برای برآورد بار آلاینده‌ها از طریق رودخانه‌ها حتماً باید فرآیند لخته‌شدن فلزات در دهانه مصب را نیز دخیل نمود (Karbassi et al., 2013). مصب‌ها محیطی هستند که آب شور دریا با آب شیرین رودخانه مخلوط می‌شود (Pritchard, 1967). در اثر این اختلاط یک نوع فرآیند شیمیایی به نام لخته‌سازی رخ می‌دهد که در اثر آن ممکن است مقادیر قابل توجهی از فلزات سنگین از فاز محلول خارج شده و در دهانه مصب ته‌نشین شود (Karbassi et al., 2015). بنابراین فرآیند لخته‌سازی تا حد زیادی موازنه جرمی فلزات سنگین بین رودخانه‌ها و محیط‌های آب شور مانند دریاها را کنترل می‌کند (Karbassi et al., 2008). پدیده لخته شدن عناصر در دهانه مصب باعث می‌شود که مقادیر قابل توجهی از فلزات سنگین مانند مس، سرب، روی و کادمیوم که به دلیل سمومیت کوتاه و بلند مدتشان، تأثیرات مضر و بادوامی روی محیط زیست ما و همچنین خطری جدی برای سلامت اکوسیستم‌های آبی دارند، قبل از ورود به دریا به صورت لخته حذف شوند (Forstner and Wittmann, 1983).

تاکنون مطالعات زیادی در سطح جهان در رابطه با قدرت خودپالایی مصب‌ها در حذف فلزات سنگین انجام شده است که عمدتاً متمرکز بر تأثیر پایداری کلوییدی، هیومیک اسیدها، تغییرات pH، تغییرات کربن محلول، تغییرات شوری، تغییرات زمان، تغییرات غلظت اولیه فلزات سنگین و اثر پتانسیل ردوکس بر فرآیند لخته‌سازی در مصب‌ها بوده است (Zhiqing et al., 1987; Biati et al., 2010; Shamkhali et al., 2012; Karbassi et al., 2013; Saedi et al., 2013; Karbassi and Marefat, 2017).

سیستم‌هایی که تا به حال در شبیه‌سازی فیزیکی آزمایش‌های لخته‌سازی مورد استفاده قرار گرفته‌اند بدین گونه بوده‌اند که در چندین آکواریوم آب رودخانه فیلتر شده را با نسبت‌های مختلفی با آب شور فیلتر شده‌ی دریا مخلوط می‌کردند. سپس لخته‌های جمع‌شده در هر آکواریوم را در فیلترهایی جمع‌آوری می‌کردند و با حل کردن فیلترها در درون اسید، لخته‌ها را به صورت محلولی در می‌آوردند و مورد اندازه‌گیری قرار می‌دادند. در این روش آزمایش فرض بر این است که لخته‌سازی برگشت‌پذیر نیست. یعنی اگر لخته‌ای تشکیل گردید مجدداً به حالت محلول در نمی‌آید. لذا جدولی از غلظت‌های عناصر برای هر

می‌یابد. بنابراین جدول بدست آمده از نتایج باید به حالت طبیعی بازسازی شود (Zhiqing et al., 1987).

اندازه‌گیری غلظت عناصر سنگین در یخچال نگهداری شدند. برای اختلاط آب شور دریا و آب رودخانه (که هر دو دست نخورده هستند) و شبیه‌سازی عملی که در مصب انجام می‌گیرد از جدول یک استفاده شد.

۶۷۴۵ میلی‌لیتر آب رودخانه که شوری آن ۰/۱۴ پی‌پی‌تی است در درون یک ظرف پلی اتیلنی ریخته شد. سپس ۲۵۵ میلی‌لیتر آب دریا که شوری ۱۰ پی‌پی‌تی دارد با محتویات این ظرف کاملاً مخلوط گردید به این ترتیب حجم آب درون مخزن به ۷۰۰۰ میلی‌لیتر و شوری آب به ۰/۵ پی‌پی‌تی افزایش یافت.

- **مرحله دوم** آزمایش این‌گونه پیش برده شد: از مخزن اصلی (ظرف پلی اتیلنی) که حاوی ۷۰۰۰ میلی‌لیتر آب با شوری ۰/۵ پی‌پی‌تی بود در مرحله اول ۱۱۰۰ میلی‌لیتر آب برداشت شد (۳ تا ۳۰۰ میلی‌لیتر بعلاوه یک ۲۰۰ میلی‌لیتر) و به حدود ۵۹۰۰ میلی‌لیتر آب با شوری ۰/۵ پی‌پی‌تی رسید. با استفاده از روابط ریاضی محاسبه شد که با افزودن ۳۲۷ میلی‌لیتر آب شور دریا، حجم آب مخلوط درون مخزن به ۶۲۲۷ میلی‌لیتر و شوری آن به ۱ پی‌پی‌تی می‌رسد.

- **مرحله سوم** این‌گونه آغاز می‌شود: از مخزن اصلی (ظرف پلی اتیلنی) که حاوی ۶۲۲۷ میلی‌لیتر آب با شوری ۱ پی‌پی‌تی بود در مرحله دوم ۱۱۰۰ میلی‌لیتر آب برداشت شد و به حدود ۵۱۲۷ میلی‌لیتر آب با شوری ۱ پی‌پی‌تی رسید. با استفاده از روابط ریاضی مشخص شد که با افزودن ۳۰۱ میلی‌لیتر آب شور دریا به مخزن اصلی حجم آب مخلوط درون مخزن به ۵۴۲۸ میلی‌لیتر و شوری آن به ۱/۵ پی‌پی‌تی افزایش می‌یابد. قابل اشاره است که هر مرحله آزمایش ۲۴ ساعت تا مرحله بعد فاصله دارد.

به این ترتیب تا ۵ بار تکرار با همین شیوه، مراحل آزمایش تکمیل شدند و در مجموع ۲۲ نمونه در سه بار انجام آزمایش برای انجام آنالیز غلظت عناصر سنگین با دستگاه (JOBINYVON model JY 138) (ICP ULTRACE بدست آمد. برای اطمینان از دقت اندازه‌گیری از نمونه‌های شاهد و بدل استفاده شد. دقت اندازه‌گیری برای تمامی فلزات ۵ درصد مشاهده شد. اعداد و غلظت‌ها در جدول ۲ مشخص می‌باشند (اعداد جدول، میانگین غلظت در سه بار انجام آزمایش است و در تمام آزمایشات انحراف معیار کمتر از ۰/۰۲ می‌باشد).

سیستم‌هایی که تا به حال در آزمایش‌های لخته‌سازی مورد استفاده قرار گرفته‌اند فرض بر این است که لخته‌سازی برگشت‌پذیر نیست. یعنی اگر لخته‌ای تشکیل گردید مجدداً به حالت محلول در نمی‌آید. اما در این تحقیق از این روش استفاده نشده است. دلیل آن این است که احتمال این می‌باشد که لخته‌سازی برگشت‌پذیر هم باشد به این معنی که لخته‌های تشکیل شده در یک شوری فرضی چنانچه به شوری‌های بیشتری برسند بتوانند دوباره به حالت محلول برگردند. بعلاوه آب رودخانه در مسیر خود به دریا (مصب) بتدریج شورتر می‌گردد و بتدریج هم غلظت عناصر محلول آن کم می‌شود و ذرات جامد (لخته‌های تشکیل شده) نیز به‌صورت معلق و یا ته‌نشین در درون جریان باقی می‌ماند. لذا آزمایش با این طرح برای **اولین بار** به شرح زیر انجام گردید:

در تاریخ ۱۱ دی ۱۳۹۵ نمونه‌برداری آب رودخانه سفارود از منطقه‌ای به نام پل پونل که دارای مختصات "۳۷°۳۱'۴۵" طول و "۴۹°۰۶'۳۴" عرض جغرافیایی است انجام شد. علت آنکه این نقطه برای نمونه‌برداری انتخاب گردید آن است که این محل به ملاحظات جغرافیایی بگونه‌ای است که آب شور دریا امکان نفوذ در آن قسمت را ندارد. شایان ذکر است رودخانه سفارود ۵۵ کیلومتر طول دارد و حوضه آبریز آن بالغ بر ۳۵۰ کیلومتر مربع می‌باشد. پهنای رودخانه تا ۲۵ متر رسیده و ژرفای میانگین آن ۱/۵ و از ۰/۵ تا ۳ متر متغیر می‌باشد. این رودخانه ۱۹۲/۵ میلیون متر مکعب در سال آبدهی دارد و حداکثر دبی لحظه‌ای آن ۱۴۳ متر مکعب در ثانیه اندازه‌گیری شده است.

در همین تاریخ نمونه آب دریا از ۴ کیلومتری ساحل و در ظرف پلی‌اتیلنی برداشت گردید. مختصات محلی که نمونه آب شور از آن برداشت گردید "۳۷°۳۷'۱۱" طول و "۴۹°۱۱'۴۴" عرض جغرافیایی است.

بنابراین ابتدا از نمونه آب دریا و رودخانه هرکدام به مقدار ۲۰۰ میلی‌لیتر برداشت گردید و هرکدام بطور جداگانه از فیلتر ۰/۴۵ میکرون عبور داده شد. سپس با افزودن چند قطره اسید نیتریک عاری از ناخالصی، pH هر کدام به ۱/۸ رسید. این عمل به این علت انجام می‌شود که فرآیند لخته‌سازی در محلول‌ها متوقف گردد و به حالت پایدار درآیند. این دو نمونه درون ظروف شیشه‌ای به ترتیب به نام‌های NS و NO قرار داده شد. این ظروف تا زمان فرستادن به آزمایشگاه جهت

Table1 – Mixing method for seawater and river water in flocculation experiment

جدول ۱- روش انجام اختلاط آب شور و شیرین در آزمایش لخته‌سازی

| Step | salinity | Initial water amount | Added sea water | Created water | Removed water |
|----------------------|----------|----------------------|-----------------|---------------|---------------|
| | ppt | | | mL | |
| River water | 0.14 | 6745 | - | - | - |
| 1 th step | 0.5 | 6745 | 255 | 7000 | 1100 |
| 2 th step | 1 | 5900 | 327 | 6227 | 1100 |
| 3 th step | 1.5 | 5127 | 301 | 5428 | 1100 |
| 4 th step | 2 | 4328 | 207 | 4598 | 1100 |
| 5 th step | 2.75 | 3498 | 362 | 3860 | 1100 |
| Residual solution | 2.75 | 2760 | - | - | - |

فلز در انتهای همان مرحله بدست آورد. به این ترتیب می‌توان میزان وزن فلز لخته‌شده و نیز نسبت آن را با فلز محلول در هر مرحله با هم قیاس نمود.

همچنین از آنجایی که در هر مرحله از آزمایش مقداری از آب دریا با آب رودخانه مخلوط می‌شود و آب دریا طبق جدول ۲ خود دارای مقادیری از فلزات سنگین است، به هر حال غلظت فلزات سنگین در هر مرحله از اختلاط در درون مخزن اصلی دستخوش تغییراتی می‌گردد. بنابراین می‌بایست با استفاده از روابط ریاضی غلظت‌های هر فلز را در ابتدای فرآیند حقیقی‌سازی نماییم. روابطی که برای این منظور از آن استفاده می‌شوند در زیر مشخص شده است.

۳- نتایج و تحلیل نتایج

غلظت فلزات کروم، کادمیم، کبالت، نیکل و روی پس شبیه‌سازی فیزیکی مصب رودخانه شفارود در فاز محلول در جدول ۲ نشان داده شده است. همانطور که در جدول ۲ مشخص است در هر مرحله از آزمایش دو بار اندازه‌گیری انجام شد یکبار در ابتدای مرحله قبل از شروع لخته‌سازی و یکبار در انتهای مرحله بعد از پایان فرآیند لخته‌سازی.

برای آنکه بتوان میزان واقعی لخته‌شدن فلزات را اندازه‌گیری و میزان آن را با مراحل مختلف مقایسه کرد اجباراً باید وزن فلز مطلوب لخته‌شده را از تفاضل وزن فلز مورد نظر در ابتدای هر مرحله با وزن

Table 2- Heavy metals concentration in simulation of the estuary

جدول ۲- غلظت فلزات سنگین در آزمایش شبیه‌سازی مصب

| Parameter | salinity | Cr | Cd | Co | Ni | V.O.W.T | A.S.W | sample |
|----------------|----------|-----|-----|-----|-----|---------|-------|--------|
| | ppt | ppb | | | | | | |
| Sea Water | 10 | 62 | 99 | 3 | 93 | | | |
| River Water | 0.14 | 619 | 567 | 645 | 642 | 6745 | 0 | 0 |
| Start of Exp#1 | 0.5 | 599 | 550 | 622 | 622 | 7000 | 255 | 0 |
| End of Exp#1 | 0.5 | 162 | 81 | 205 | 241 | 5900 | 0 | 1100- |
| Start of Exp#2 | 1 | 157 | 82 | 194 | 233 | 6227 | 327 | 0 |
| End of Exp#2 | 1 | 139 | 82 | 205 | 255 | 5127 | 0 | 1100- |
| Start of Exp#3 | 1.5 | 135 | 83 | 194 | 246 | 5428 | 301 | 0 |
| End of Exp#3 | 1.5 | 147 | 80 | 200 | 262 | 4328 | 0 | 1100- |
| Start of Exp#4 | 2 | 142 | 81 | 188 | 252 | 4598 | 270 | 0 |
| End of Exp#4 | 2 | 146 | 82 | 195 | 266 | 3498 | 0 | 1100- |
| Start of Exp#5 | 2.75 | 138 | 84 | 177 | 250 | 3860 | 362 | 0 |
| End of exp#5 | 2.75 | 133 | 80 | 184 | 267 | 2760 | 0 | 1100- |

V.O.W.T = volume of water in tank

A.S.W = added sea water

$$C_n V_n + C_s V_s = C_t V_t \quad (1)$$

$$C_t = (C_n V_n + C_s V_s) / V_t \quad (2)$$

که در آنها، C_n غلظت فلز مورد نظر در مرحله انتهایی آزمایش، V_n حجم آب باقیمانده از مخزن اصلی در پایان مرحله، C_s غلظت فلز مورد نظر در آب دریا، V_s مقدار آب دریا افزوده شده، V_t مقدار حجم کل، C_t مقدار غلظت حقیق مرحله بعد و n شماره هر مرحله است.

با نگاهی اجمالی به جدول نتایج بدست آمده (جدول ۵-۳) بنظر میرسد که همه عناصر تقریباً از یک الگو لخته‌سازی پیروی کرده‌اند و بیشتر لخته‌سازی در شوری‌های پایین (عمدتاً در ۰/۵ پی پی تی) شکل گرفته است و بعد شوری ۰/۵ پی پی تی دیگر میزان لخته‌سازی چشمگیر نیست. این واقعیت در مطالعات پیشین انجام شده نیز دیده شده است (Duniker and Nolting, 1977; Saeedi et al., 2003; Biati et al., 2012; Karbassi and Marefat, 2017).

ضمناً مقادیر جدول حاکی از آن است که با افزایش شوری میزان لخته‌سازی کمتر شده و در قسمتهایی مقداری از لخته‌های تشکیل شده به فاز محلول برمیگردند. این فرآیند در تحقیقات گذشته دیده نمی‌شود. در آزمایش‌های گذشته فرض بر این بود که بر میزان لخته‌هایی که در یک مرحله با شوری کمتر تشکیل می‌گردد در شوری‌های بیشتر، یا افزوده می‌گردد و یا ثابت می‌ماند. قابل ذکر است که مقادیر منفی در جداول بازسازی شده (۳-۶) نشان‌دهنده مقداری از عنصر لخته‌شده تشکیلی در مرحله قبل بوده، که اکنون مجدداً به حالت محلول درآمده است. همچنین علائم S_{Cr} نشان‌دهنده مقدار وزن کل عنصر محلول،

F_{Cr} مقدار وزن کل عنصر لخته‌شده، P_{Cr} درصد عنصر لخته‌شده حاصل از تقسیم F_{Cr} بر S_{Cr} و f_{Cr} غلظت عنصر لخته‌شده، در هر مرحله از آزمایش در جداول ۳ تا ۶ می‌باشد.

جدول ۳ نشان می‌دهد بیشترین میزان لخته‌سازی کروم در شوری ۰/۵ پی پی تی انجام گرفته است. این عمل تا شوری ۱ پی پی تی، اگرچه ماهیت کاهشی دارد ولی به‌صورت مثبت ادامه می‌یابد و پس از آن در قسمتهای ۱/۵ پی پی تی و ۲ پی پی تی شکل معکوس (منفی) به خود می‌گیرد. در شوری ۲/۷۵ پی پی تی علاوه بر اینکه مجدداً مثبت می‌شود، اندکی نیز افزایش دارد. نمودار ۱ مطلب فوق را به گونه بهتری نمایش می‌دهد.

بیشترین میزان لخته‌سازی فلز کبالت همانند کروم در شوری ۰/۵ پی پی تی انجام گرفته و عملاً پس از آن فرآیند چشمگیری ندارد. در شوری ۱ پی پی تی مقدار اندکی از لخته‌ها به حالت محلول باز می‌گردند. در شوری بین ۱/۵ پی پی تی تا ۲/۷۵ پی پی تی مقدار لخته‌سازی قابل توجه نیست و مقدار آن تقریباً صفر اما در مجموع مثبت است. نمودار ۲ مطالب فوق را به گونه بهتری نمایش می‌دهد. کبالت در آزمایش‌ها پس از کادمیم بالاترین درصد میزان لخته‌سازی را از خود نشان داد. این فلز کمترین غلظت را هم در آب دریا داشت. کبالت در شوری ۰/۵ پی پی تی به حداکثر خود رسید و پس از آن بشدت کاهش یافت و تقریباً متوقف شد. حداکثر لخته‌سازی کبالت ۶۷٪ در شوری ۰/۵ پی پی تی انجام شد. مقدار کل لخته‌سازی کبالت در این آزمایش‌ها تقریباً ۶۲٪ است.

Table 3- Modified table for Chrome concentration in estuary simulation experiment
جدول ۳- جدول بازسازی شده غلظت عناصر کروم در آزمایش شبیه‌سازی مصب

| Natural flocculation of Chrome | | | | | | | | | | | | | |
|--------------------------------|------|------|-----|------|-----|---------|-------|--------|----------|----------|----------|----------|--------|
| parameter | S | TDS | Eh | Do | Cr | V.O.W.T | A.S.W | sample | S_{Cr} | F_{Cr} | P_{Cr} | f_{Cr} | |
| UNIT | ppt | ppm | mV | mg/l | ppb | mL | | | mg | % | ppb | | |
| Sea Water | 10 | | | | 62 | | | | | | | | |
| River Water | 0.14 | 221 | -62 | 7.6 | 619 | 6745 | 0 | 0 | | | | | |
| Start of Exp#1 | 0.5 | 576 | -83 | 7.9 | 599 | 7000 | 255 | 0 | 4.19 | | | | |
| End of Exp#1 | 0.5 | 577 | -63 | 7.2 | 162 | 5900 | 0 | 1100- | 1.13 | 3.06 | 72.9% | 437 | |
| Start of Exp#2 | 1 | 1044 | -86 | 7.1 | 157 | 6227 | 327 | 0 | 0.98 | | | | |
| End of Exp#2 | 1 | 1096 | -89 | 6.4 | 139 | 5127 | 0 | 1100- | 0.87 | 0.11 | 11.3% | 18 | |
| Start of Exp#3 | 1.5 | 1519 | -90 | 6.7 | 135 | 5428 | 301 | 0 | 0.73 | | | | |
| End of Exp#3 | 1.5 | 1508 | -93 | 6.9 | 147 | 4328 | 0 | 1100- | 0.80 | -0.07 | -9.1% | -12 | |
| Start of Exp#4 | 2 | 1984 | -90 | 6.5 | 142 | 4598 | 270 | 0 | 0.65 | | | | |
| End of Exp#4 | 2 | 1961 | -93 | 6.9 | 146 | 3498 | 0 | 1100- | 0.67 | -0.02 | -2.8% | -4 | |
| Start of Exp#5 | 2.75 | 2640 | -90 | 6.3 | 138 | 3860 | 362 | 0 | 0.53 | | | | |
| End of exp#5 | 2.75 | 2660 | -94 | 6.5 | 133 | 2760 | 0 | 1100- | 0.51 | 0.02 | 3.7% | 5 | |
| Total | | | | | | | 1515 | -5500 | | 3.10 | | 443 | 74.05% |

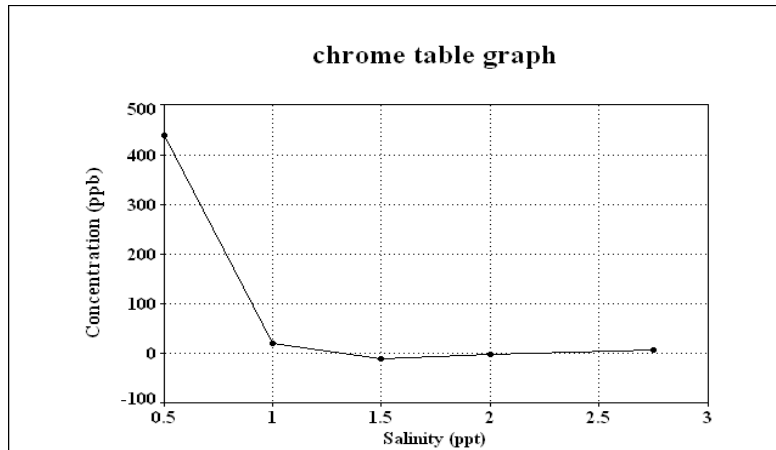


Fig. 1- Concentration of flocculated Cr at different salinity levels
 نمودار ۱- تغییرات مقادیر کروم لخته شده در برابر تغییرات شوری

Table 4- Modified table for Cobalt concentration in estuary simulation experiment
 جدول ۴- جدول بازسازی شده غلظت کبالت در آزمایش شبیه‌سازی مصب

| Natural flocculation of Cobalt | | | | | | | | | | | | | |
|--------------------------------|------|------|-----|------|-----|---------|-------|--------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|------------|
| parameter | S | TDS | Eh | Do | Co | V.O.W.T | A.S.W | sample | S _{co} | F _{co} | P _{co} | f _{Co} | |
| Units | ppt | ppm | mV | mg/l | ppb | mL | | | mg | % | ppb | | |
| Sea Water | 10 | | | | 3 | | | | | | | | |
| River Water | 0.14 | 221 | -62 | 7.6 | 645 | 6745 | 0 | 0 | | | | | |
| Start of Exp#1 | 0.5 | 576 | -83 | 7.9 | 622 | 7000 | 255 | 0 | 4.35 | | | | |
| End of Exp#1 | 0.5 | 577 | -63 | 7.2 | 205 | 5900 | 0 | 1100- | 1.44 | 2.92 | 67.0% | 417 | |
| Start of Exp#2 | 1 | 1044 | -86 | 7.1 | 194 | 6227 | 327 | 0 | 1.21 | | | | |
| End of Exp#2 | 1 | 1096 | -89 | 6.4 | 205 | 5127 | 0 | 1100- | 1.28 | -0.07 | -5.5% | -11 | |
| Start of Exp#3 | 1.5 | 1519 | -90 | 6.7 | 194 | 5428 | 301 | 0 | 1.05 | | | | |
| End of Exp#3 | 1.5 | 1508 | -93 | 6.9 | 200 | 4328 | 0 | 1100- | 1.09 | -0.03 | -3.2% | -6 | |
| Start of Exp#4 | 2 | 1984 | -90 | 6.5 | 188 | 4598 | 270 | 0 | 0.87 | | | | |
| End of Exp#4 | 2 | 1961 | -93 | 6.9 | 195 | 3498 | 0 | 1100- | 0.90 | -0.03 | -3.5% | -7 | |
| Start of Exp#5 | 2.75 | 2640 | -90 | 6.3 | 177 | 3860 | 362 | 0 | 0.68 | | | | |
| End of exp#5 | 2.75 | 2660 | -94 | 6.5 | 184 | 2760 | 0 | 1100- | 0.71 | -0.03 | -4.0% | -7 | total floc |
| Total | | | | | | | 1515 | -5500 | | 2.76 | | 386 | 62.13% |

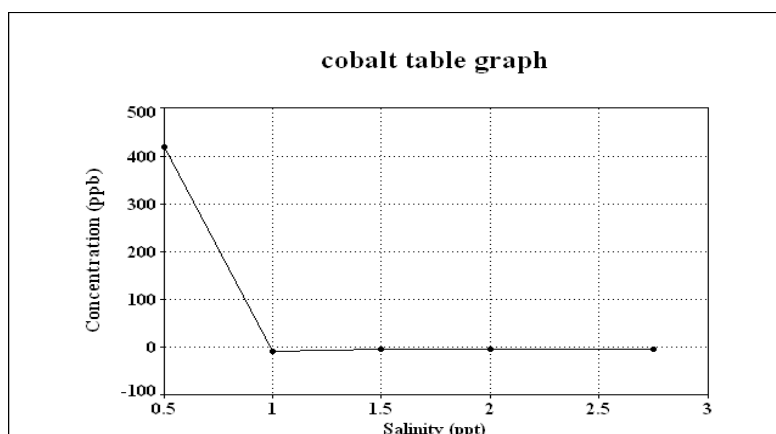


Fig. 2- concentration of flocculated Co at different salinity levels
 نمودار ۲- تغییرات مقادیر کبالت لخته شده در برابر تغییرات شوری

در این آزمایش نیز بیشترین رفتار برگشت‌پذیر را از خودش نشان داد. به این معنی که مقداری از نیکل که در شوری ۰/۵ پی پی تی حذف شده بودند در شوری‌های بالاتر دوباره به حالت محلول درآمدند. بیشترین میزان لخته‌سازی نیکل در شوری ۰/۵ پی پی تی به میزان ۶۱/۳٪ بود و بیشترین میزان برگشت به حالت محلول هم در شوری یک پی پی تی بوقوع پیوست. نمودار ۴ این تغییرات را نشان می‌دهد. همانطور که مشاهده می‌شود نیکل در این تحقیق رفتاری غیر خوددار از خود نشان می‌دهد و اکثر مقدار آن در دهانه مصب ته‌نشین شده و دیگر وارد دریای خزر نمی‌شود.

بالاترین میزان لخته‌سازی عنصر کادمیم به میزان ۸۵٪ است که در شوری ۰/۵ پی پی تی اتفاق می‌افتد. کادمیم بالاترین میزان غلظت را نیز در دریا داشت. میزان لخته‌سازی این عنصر همانند دیگر عناصر پس از شوری ۰/۵ پی پی تی ناچیز است. مطالب فوق در نمودار ۳ نمایش داده شده است. همانگونه که در جدول ۵ نمایان است مقدار کل لخته‌سازی کادمیم در کل پروسه آزمایش تقریباً ۸۶٪ است.

نیکل بالاترین غلظت را پس از کادمیم در نمونه آب دریا داشت. نیکل که در تحقیقات گذشته از آن به عنوان عنصری خوددار یاد شده است

Table 5- Modified table for Cadmium concentration in estuary simulation experiment

جدول ۵- جدول بازسازی شده غلظت کادمیم در آزمایش شبیه‌سازی مصب

| Natural flocculation of Cadmium | | | | | | | | | | | | | |
|---------------------------------|------|------|-----|------|-----|---------|-------|--------|------|------|-------|-----|------------|
| parameter | S | TDS | Eh | Do | Cd | V.O.W.T | A.S.W | sample | SCa | FCa | PCa | fCr | |
| Units | ppt | ppm | mV | mg/l | ppb | mL | | | mg | | % | ppb | |
| Sea Water | 10 | | | | 99 | | | | | | | | |
| River Water | 0.14 | 221 | -62 | 7.6 | 567 | 6745 | 0 | 0 | | | | | |
| Start of Exp#1 | 0.5 | 576 | -83 | 7.9 | 550 | 7000 | 255 | 0 | 3.85 | | | | |
| End of Exp#1 | 0.5 | 577 | -63 | 7.2 | 81 | 5900 | 0 | 1100- | 0.57 | 3.28 | 85.3% | 469 | |
| Start of Exp#2 | 1 | 1044 | -86 | 7.1 | 82 | 6227 | 327 | 0 | 0.51 | | | | |
| End of Exp#2 | 1 | 1096 | -89 | 6.4 | 82 | 5127 | 0 | 1100- | 0.51 | 0.00 | -0.1% | 0 | |
| Start of Exp#3 | 1.5 | 1519 | -90 | 6.7 | 83 | 5428 | 301 | 0 | 0.45 | | | | |
| End of Exp#3 | 1.5 | 1508 | -93 | 6.9 | 80 | 4328 | 0 | 1100- | 0.43 | 0.02 | 3.5% | 3 | |
| Start of Exp#4 | 2 | 1984 | -90 | 6.5 | 81 | 4598 | 270 | 0 | 0.37 | | | | |
| End of Exp#4 | 2 | 1961 | -93 | 6.9 | 82 | 3498 | 0 | 1100- | 0.38 | 0.00 | -1.1% | -1 | |
| Start of Exp#5 | 2.75 | 2640 | -90 | 6.3 | 84 | 3860 | 362 | 0 | 0.32 | | | | |
| End of exp#5 | 2.75 | 2660 | -94 | 6.5 | 80 | 2760 | 0 | 1100- | 0.31 | 0.01 | 4.3% | 4 | total floc |
| Total | | | | | | | 1515 | -5500 | | 3.31 | | 475 | 86.29% |

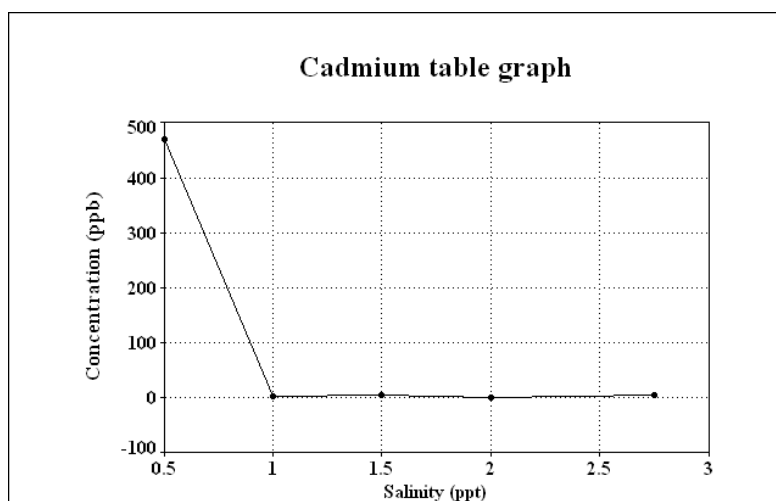


Fig. 3- Concentration of flocculated Cd at different salinity levels

نمودار ۳- تغییرات مقادیر کادمیم لخته شده در برابر تغییرات شوری

قابل ذکر است که نتایج تحقیق حاضر با نتایج تحقیقی که شمخالی در سال ۲۰۱۰ بر رودخانه شفارود انجام داد تقریباً تطابق دارد (Shamkhali Chenar et al., 2010) و این می‌تواند نشان‌دهنده این حقیقت باشد که تحقیقاتی که به تعیین بار فلزات سنگین با استفاده از روش شولکویتز پرداخته‌اند می‌توانند از تقریب خوبی در برآورد بار فلزات سنگین از رودخانه به محیط‌های آب شور برخوردار باشند.

این در حالی است که در تحقیقی که در سال ۲۰۱۴ به بررسی فرایند لخته‌شدن نیکل در مصب رودخانه کرگانرود پرداخته شد مشخص شد که تنها ۳ درصد از این فلز در دهانه مصب ته‌نشین می‌شود (Karbassi et al., 2014) و بنابراین این فلز برخلاف تحقیق حاضر رفتاری کاملاً خوددار از خود نشان می‌دهد. این تفاوت نشان می‌دهد که فرایند لخته‌سازی حتی در دو رودخانه مجاور می‌تواند کاملاً متفاوت باشد. به عبارت دیگر بار اولیه فلزات، ویژگی‌های کیفی و کمی رودخانه می‌تواند در میزان لخته‌شدن فلزات در دهانه مصب تأثیرگذار باشند.

Table6- Modified table for Nickel concentration in estuary simulation experiment

جدول ۶- جدول بازسازی شده غلظت نیکل در آزمایش شبیه‌سازی مصب

| Natural flocculation of Nickel | | | | | | | | | | | | | |
|--------------------------------|------|------|-----|------|-----|---------|-------|--------|------|-------|-------|-----|------------|
| parameter | S | TDS | Eh | Do | Ni | V.O.W.T | A.S.W | sample | SNi | Fni | PNi | fNi | |
| Units | ppt | ppm | mV | mg/l | ppb | mL | | | mg | | % | ppb | |
| Sea Water | 10 | | | | 93 | | | | | | | | |
| River Water | 0.14 | 221 | -62 | 7.6 | 642 | 6745 | 0 | 0 | | | | | |
| Start of Exp#1 | 0.5 | 576 | -83 | 7.9 | 622 | 7000 | 255 | 0 | 4.35 | | | | |
| End of Exp#1 | 0.5 | 577 | -63 | 7.2 | 241 | 5900 | 0 | 1100- | 1.69 | 2.67 | 61.3% | 381 | |
| Start of Exp#2 | 1 | 1044 | -86 | 7.1 | 233 | 6227 | 327 | 0 | 1.45 | | | 0 | |
| End of Exp#2 | 1 | 1096 | -89 | 6.4 | 255 | 5127 | 0 | 1100- | 1.59 | -0.14 | -9.3% | -22 | |
| Start of Exp#3 | 1.5 | 1519 | -90 | 6.7 | 246 | 5428 | 301 | 0 | 1.34 | | | 0 | |
| End of Exp#3 | 1.5 | 1508 | -93 | 6.9 | 262 | 4328 | 0 | 1100- | 1.42 | -0.09 | -6.5% | -16 | |
| Start of Exp#4 | 2 | 1984 | -90 | 6.5 | 252 | 4598 | 270 | 0 | 1.16 | | | 0 | |
| End of Exp#4 | 2 | 1961 | -93 | 6.9 | 266 | 3498 | 0 | 1100- | 1.22 | -0.06 | -5.5% | -14 | |
| Start of Exp#5 | 2.75 | 2640 | -90 | 6.3 | 250 | 3860 | 362 | 0 | 0.96 | | | 0 | |
| End of exp#5 | 2.75 | 2660 | -94 | 6.5 | 267 | 2760 | 0 | 1100- | 1.03 | -0.07 | -6.9% | -17 | total floc |
| Total | | | | | | | 1515 | -5500 | | 2.31 | | 312 | 50.18% |

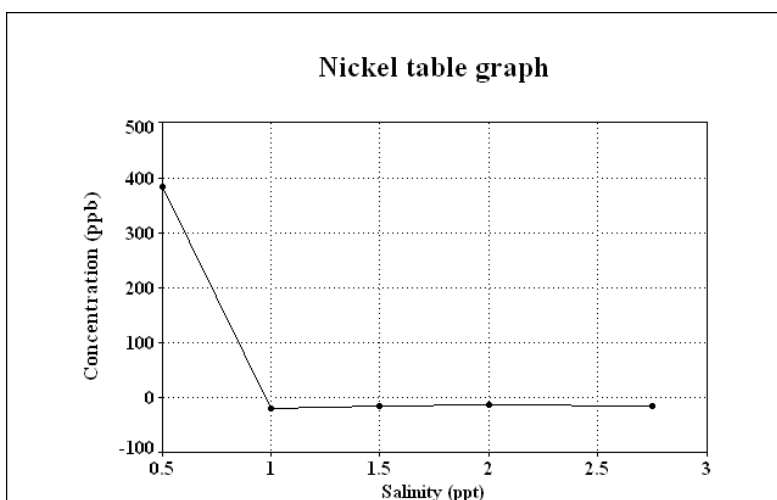


Fig. 4- concentration of flocculated Ni at different salinity levels
 نمودار ۴- نمودار تغییرات مقادیر نیکل لخته شده در برابر تغییرات شوری

۴- خلاصه و جمع بندی

Karbassi AR, Heidari SM (2015) An investigation on role of Salinity, PH and DO on heavy metals elimination throughout estuarial mixture. *Global Journal of Environmental Science and Management* 1(1):41-46

Karbassi AR, Marefat A (2017) The impact of increased oxygen conditions on heavy metal flocculation in the Sefidrud estuary. *Journal of Marine Pollution Bulletin* 15; 121(1-2):168-175

Pillay K, Pillay S (2013) Statistical analysis of physico-chemical properties of the estuaries of KwaZulu Natal, South Africa. *International Journal of Environment Research* 7(1):11-16

Pritchard DW (1967) What is an estuary: physical viewpoints estuaries, G.H. Lauff (Ed) *Estuaries*. American Association for the Advancement of Science 83:3-5

Saeedi M, Karbassi AR, Mehrdadi N (2003) Flocculation of dissolved Mn, Zn, Ni, and Cu during the estuarine mixing of Tajan river water with Caspian Sea water. *International Journal of Environmental Studies* 60(6):567-576

Saeedi M, Li LY, Karbassi AR, Zanjani AJ (2013) Sorbed metals fractionation and risk assessment of release in river sediment and particulate matter. *Journal of Environment Monitoring Assessment* 185(2):1737-1754

Shamkhali Chenar S, Karbassi AR, Hajizadeh Zaker N, Ghazban F (2013) Electroflocculation of metals during estuarine mixing (Caspian Sea). *Journal of Coastal Research* 29(4):847-854

Sholkovitz ER (1976) Flocculation of dissolved organic and inorganic matter during the mixing river water and seawater. *Journal of Geochimica et Cosmochimica Acta* 40(7):831-845

Zhiqing LE, Jianhu Z, Jinsi C (1987) Flocculation of dissolved Fe, Al, Si, Cu, Pb and Zn during estuarine mixing. *Journal of Acta Oceanologica Sinica* 6(4):567-576

در این تحقیق پس از شیبیه سازی مصب رودخانه سفارود در آزمایشگاه مشخص شد که مصب همچون یک فیلتر طبیعی قادر است به مقدار قابل توجهی از بار فلزات کبالت، کروم، کادمیم و نیکل به سمت دریا بکاهد. ترتیب و میزان حذف این فلزات به صورت زیر می باشد:

$$\text{Cd}(86.3\%) > \text{Cr}(74.1\%) > \text{Co}(62.1\%) > \text{Ni}(50.2\%) \quad (3)$$

در واقع در اثر اختلاط آب دریا و رودخانه در دهانه مصب درصد قابل توجهی از فلزات سنگین لخته می شوند که نهایتاً در دهانه مصب ته نشین می شوند. همچنین برای اولین بار مشخص شد که فرآیند لخته سازی در مصب فرآیندی برگشت پذیر می باشد. به عبارت دیگر این امکان وجود دارد که لخته ها در مصب مجدداً به حالت محلول بازگردند.

۵- مراجع

Biati A, Karbassi A (2012) Flocculation of metals during mixing of Siyahrud River water with Caspian Sea water. *Journal of Environmental Monitoring Assessment* 184:6903-6911

Biati A, Karbassi A, Hassani A, Monavari SM, Moattar F (2010) Role of metal species in flocculation rate during estuarine mixing. *International Journal of Environmental Science* 7(2):327-336

Duinker J, Nolting R (1976) Distribution model for particulate trace metals in Rhine Estuary, Southern Bight and Dutch Wadden Sea. *Netherlands Journal of Sea Research* 10:71-102

Forstner U, Wittmann GTW (1981) *Metal pollution in the aquatic environment*. Springer, Berlin

Karbassi A, Nouri J, Nabi Bidhendi G, Ayaz GO (2008) Behavior of Cu, Zn, Pb, Ni and Mn during mixing of freshwater with the Caspian Seawater. *Journal of Desalination* 22(9):118-124

Karbassi AR, Bassam SS, Ardestani M (2013) Flocculation of Cu, Mn, Ni, Pb and Ni during Estuarine Mixing (Caspian Sea). *International Journal of Environmental Research* 7(4):917-924