فصلنامه علوم محیطی، دوره پانزدهم، شماره ۱، بهار ۱۳۹۶

۱۵-۲۶

# بررسی رفتار فلزات سنگین طی اختلاط مصبی رودخانه سفیدرود با دریای خزر

**علی معرفت[۱]، عبدالرضا کرباسی[۱*] و حسن سرشتی[۲]**

[۱] گروه مهندسی محیط زیست، دانشکده تحصیلات تکمیلی محیط زیست، دانشگاه تهران، ایران

[۲] گروه شیمی تجزیه، دانشکده شیمی، پردیس علوم، دانشگاه تهران، ایران

تاریخ دریافت: ۹۵/۵/۱۵ تاریخ پذیرش: ۹۶/۳/۵

**معرفت، ع.، ع. کرباسی و ح. سرشتی. ۱۳۹۶.** بررسی رفتار فلزات سنگین طی اختلاط مصبی رودخانه سفیدرود با دریای خزر. فصلنامه علوم محیطی. ۱۵(۱):۲۶-۱۵.

**سابقه و هدف**: با توجه به اینکه امروزه بیش از ۶۰ درصد از مردم جهان در نواحی مصبی سکونت دارند و در پی آن این نواحی همواره در معرض آلودگی‌های شدیدی همچون تخلیه فلزات سمی و خطرناک قرار دارند، بررسی رفتار مصب‌ها در مقابل این نوع آلودگی‌ها ضرورت دارد. برای این نوع بررسی‌ها لازم است ناحیه مصبی شبیه‌سازی شود. از آنجا که تشکیل مصب نتیجه اختلاط آب شور دریا و شیرین رودخانه است، می‌توان با ایجاد رژیم‌های شوری متفاوت این ناحیه را شبیه‌سازی کرد.

**مواد و روش‌ها:** هدف از این تحقیق بررسی رفتار فلزات سنگین و سمی همانند سرب، مس، روی، نیکل و منگنز در مصب بزرگ‌ترین رود حاشیه جنوبی دریای خزر، سفیدرود، است. برای این کار آب شیرین و شور دریای خزر در ۵ رژیم شوری ترکیب شدند تا شوری‌های ۱ تا ۳/۴ پی‌اس‌یو ایجاد شود. پس از رو آمدن لخته‌ها، نمونه داخل هر آکواریوم جداگانه فیلتراسیون (۰/۲۲ میکرومتر) می‌شود. بدین ترتیب لخته‌ها روی فیلترها جمع می‌شوند. فیلترهای حاوی لخته را داخل بشرهای کوچک گذاشته و ۵ سی‌سی اسید نیتریک فوق‌العاده تمیز (Extra Pure) به آنها اضافه می‌کنیم. پس از گذشت حدود ۶ ساعت، فیلترها و لخته‌های روی آنها (بدون حرارت) کاملا هضم می‌شود. سپس مایع داخل بشرها را با آب مقطر و اسید کلریدریک یک نرمال به نسبت ۲/۵ و ۷/۵ میلی‌لیتر در بالن ژوژه ۱۰ سی‌سی به حجم می‌رسانیم. اکنون نمونه‌ها برای آنالیز با دستگاه ICP آماده‌اند. در این پژوهش به منظور بررسی عوامل تاثیرگذار محیط مصبی بر رفتار فلزات سنگین از آنالیز خوشه‌ای که یک روش آماری است استفاد می‌شود.

**نتایج و بحث:** مصب‌ها همانند یک فیلتر می‌توانند از بار ورودی فلزات سنگین و سمی به محیط‌های آب شور مانند دریا بکاهند. این پژوهش فرآیند حذف عناصر محلول و کلوییدی منگنز، مس، روی، سرب و نیکل را در اثر فرآیند لخته‌سازی طی اختلاط مصبی آب رودخانه سفیدرود با آب دریای خزر به‌صورت آزمایشگاهی بررسی می‌کند. طبق این بررسی، برای اولین بار دو فلز روی و سرب به ترتیب با صد و صفر درصد لخته‌سازی رفتار کاملا غیرخوددار و کاملا خوددار از خود نشان دادند. همچنین در اثر اختلاط مصبی آب شور با آب شیرین، سه عنصر مس، نیکل و منگنز به ترتیب با مقادیر ۵۵ ، ۴۱ و ۴ به لخته تبدیل شده و به همین میزان از بار وردی آنها از رودخانه سفیدرود به دریای خزر

* Corresponding Author. *E-mail Address*: Akarbasi@ut.ac.ir

کاسته می‌شود. مطابق آنالیز خوشه‌ای چهار پارامتر شوری، هدایت الکتریکی، pH و پتانسیل اکسایش-احیا بر لخته شدن فلز روی تاثیرگذار هستند. آنالیزهای آماری نشان می‌دهند که تنها پارامتر تاثیرگذار بر لخته شدن فلز مس اکسیژن محلول است. همچنین هیچ پارامتری بر لخته شدن دو عنصر منگنز و نیکل تاثیرگذار نیست.

**نتیجه‌گیری:** محیط اختلاط مصبی تاثیر متفاوتی بر فلزات سنگین مختلف دارد. دلیل این تفاوت را می‌توان به نوع فلزات سنگین در محیط و همچنین پارامترهای فیزیکی و شیمیایی نسبت داد.

**واژه‌های کلیدی:** مصب، خودپالایی، لخته‌سازی، فلزات سنگین.

## مقدمه

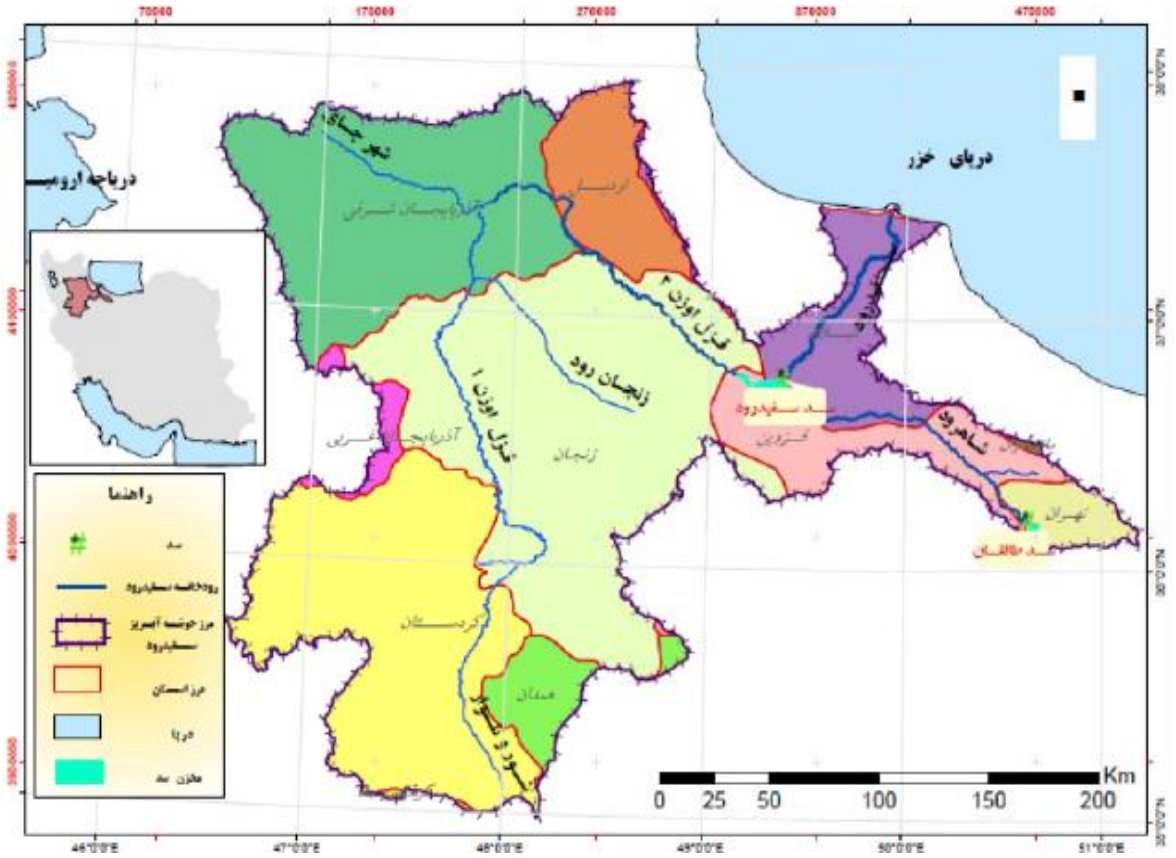
مصب‌ها، محیط‌های ساحلی مهمی هستند که توسط رودخانه و دریا یا هر پیکره آب شور دیگر کنترل می‌شوند. فلزات سنگین که تاثیرات مضر و بادوامی بر محیط زیست و انسان دارند از طریق رودخانه‌ها، از خشکی به سمت دریا انتقال می‌یابند (Meybeck, 1982; Karbassi *et al*., 2008a). به‌عبارت دیگر، عناصر سنگین توسط رودخانه‌ها حمل شده و از طریق مصب‌ها وارد دریا می‌شوند. وقتی آب رودخانه در محل مصب با آب شور دریا تلاقی می‌کند، نیروهای دافعه بین ذرات با بارهای همنام به‌دلیل افزایش شوری تحت تاثیر نیروهایی با بار مخالف قرار می‌گیرند و نیروهای درون ذرات و میان ذرات به نیروهای جاذبه تبدیل می‌شود. پس از اینکه ذرات به‌صورت کلوییدی شکسته می‌شوند، تشکیل لخته داده و ته‌نشین خواهند شد (Day *et al*., 1989). فرایند لخته‌سازی از جمله فرایندهای فیزیکی و شیمیایی مهمی است که در اثر اختلاط آب شور دریا و آب شیرین رودخانه در محل مصب به وقوع می‌پیوندد و در نتیجه این فرایند مقدار عمده‌ای از فلزات سنگین محلول در آب رودخانه به صورت رشته‌های پنبه‌ای شکل به فرم مواد مغذی بسیار ریز، از فاز محلول خارج می‌شوند (Boyle *et al*.,1977; Sholkvitz, 1976). بنابراین موازنه شیمیایی جرمی بین رودخانه‌ها و دریاها به‌طور عمده‌ای تحت تاثیر لخته‌سازی فلزات در مصب‌ها است (Karbassi *et al*., 2008b). وقوع این فرآیند در مصب رودخانه‌ها، نقش مهمی در بهبود و حفظ شرایط اکولوژیکی و زیستی این اکوسیستم‌ها و نیز دریاها به‌عنوان مهم‌ترین زیستگاه‌های مهاجرت و تخم‌ریزی ماهیان بر عهده دارد. طی فرآیند لخته‌سازی، فلزات محلول در آب به فاز غیرمحلول منتقل می‌شوند. بنابراین می‌توان گفت که مصب رودخانه‌ها به‌صورت یک فیلتر طبیعی عمل کرده و بدین طریق از ورود بخش بزرگی از آلاینده‌ها، به‌ویژه آلاینده‌های فلزی به دریاها جلوگیری می‌کند.

اختلاط آزمایشگاهی آب دریا با آب رودخانه به‌منظور فهم فرآیند لخته‌سازی و ته‌نشینی مواد در مصب رودخانه‌ها و همچنین فهم عوامل کنترل‌کننده در فرآیند لخته‌سازی مثل پایداری کلوییدی، ویژگی های سطحی، اسیدهای هیومیک، شوری، pH ،پتانسیل احیا، هدایت الکتریکی و اکسیژن محلول تاکنون توسط محققان زیادی صورت گرفته است. هرچند مشخص شده عوامل ناشناخته دیگری در این فرآیند نقش دارند (Biati *et al*., 2012; Fazelzadeh *et al*., 2012; Shamkhali Chenar *et al*., 2012).

حوضه آبریز سفیدرود با وسعت ۵۹۱۹۶ کیلومتر مربع یکی از بزرگ‌ترین حوضه‌های آبریز کشور است. این حوضه از شمال به دریای خزر، از جنوب به حوضه آبریز خلیج فارس و دریای عمان و از

غرب به رشته‌کوه‌های البرز و از سمت شرق به حوضه آبریز سفیدرود-هراز محدود می‌شود. طول رودخانه سفیدرود از سد سفیدرود تا دهانه مصب حدود ۱۱۵ کیلومتر است. این رود دارای ۲ سرشاخه اصلی است، شاخه شاهرود که در جنوب شرقی-شمال غربی و شاخه قزل اوزون که در جهت جنوب به شمال جریان دارد.

در این تحقیق فرآیند لخته‌سازی در مصب بزرگ‌ترین رود حاشیه جنوبی دریای خزر، سفیدرود و همچنین تاثیر پارامترهای (S، pH، EC، DO و Eh) بر لخته‌سازی فلزات سنگین منگنز، سرب، روی، مس و نیکل به‌طور آزمایشگاهی بررسی می‌شود.




**شکل۱- حوضه رودخانه سفیدرود**

**Fig. 1- Catchment area of Sefidrud River**

## مواد و روش‌ها

برای نمونه‌برداری آب رودخانه، منطقه‌ای از رودخانه در نظر گرفته می‌شود که امکان نفوذ آب شور وجود نداشته باشد. بدین منظور نمونه آب رودخانه از نقطه‌ای در حدود ۱۶ کیلومتری بالادست ناحیه مصب تهیه می‌شود و سپس پارامترهایی که بیش از ۶ ساعت تغییر غلظت خواهند داد می‌بایست در محل اندازه‌گیری شوند (S، pH، EC، DO و Eh). نمونه‌ها در دبه پلاستیکی ۲۰ لیتری جمع‌آوری شده و به آزمایشگاه کنترل کیفیت آب دانشگاه تهران انتقال یافتند.

نمونه آب شور در محلی که احتمال نفوذ آب شیرین وجود نداشته باشد (معمولا در فاصله حدود ۱۶ کیلومتری از ساحل) در دبه پلاستیکی ۲۰ لیتری جمع‌آوری شده و به همراه نمونه آب شیرین به آزمایشگاه در تهران انتقال یافتند. هر دوی نمونه‌های

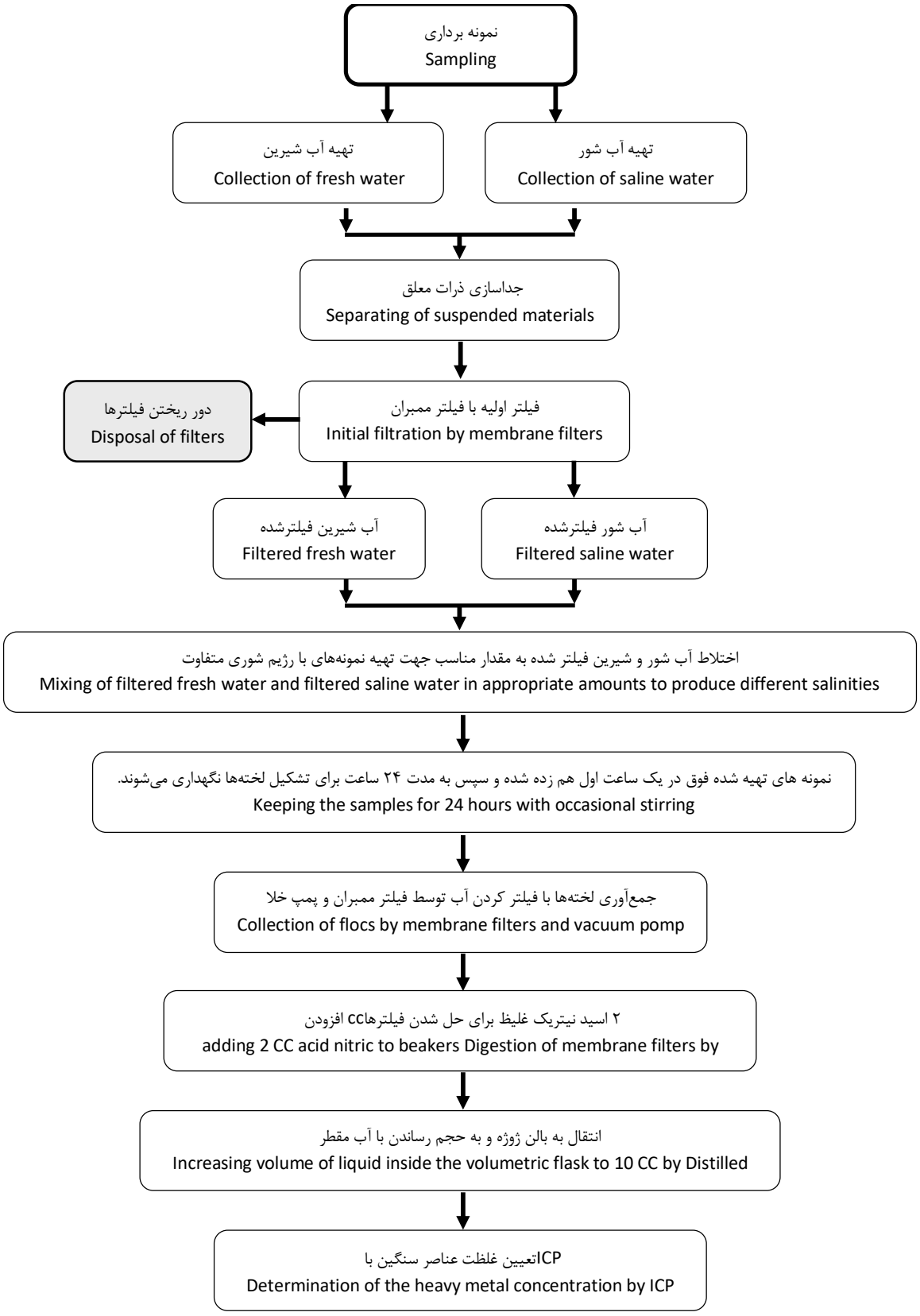
آب شیرین و شور پس از انتقال به آزمایشگاه در تهران به مدت ۲۴ ساعت، به منظور ته نشینی ذرات معلق و گل‌ولای آنها، به حالت سکون نگه داشته باشد.

پس از نگهداری دو نمونه آب شیرین و شور به مدت ۲۴ ساعت (به منظور ته‌نشینی ذرات معلق و گل‌ولای)، توسط شلنگ سرم نمونه‌ها را به دو دبه جدید و تمیز که از قبل با ۵ سی‌سی اسید نیتریک غلیظ شست‌وشو داده شده است، منتقل می‌کنیم. سپس هر دو نمونه به‌طور جداگانه توسط فیلتر پوستی ۰/۲۲ میکرومتر فیلتراسیون می‌شود (در صورت کثیف شدن فیلترها آنها را تعویض می‌کنیم). مجدداً دو نمونه فیلترشده را به دو دبه تمیز دیگر (که از قبل با اسید نیتریک غلیظ شست‌وشو داده شده است) منتقل کرده و سپس با رعایت نسبت‌های توافقی آب شیرین و شور، به داخل ۵ آکواریوم که آنها نیز با اسید نیتریک شست‌وشو داده شده‌اند، انتقال یافتند. در آکواریوم‌های فوق‌الذکر به ترتیب رژیم‌های شوری ۱، ۱/۴، ۲/۱، ۲/۵و ۳/۴ پی‌اس‌یو به دست می‌آید.

یک نمونه ۱۰۰۰ سی‌سی از آب شیرین فیلترشده را با حرارت ۵۰ درجه سانتی‌گراد (حرارت بالاتر باعث فرار برخی از عناصر سنگین می‌شود) تغلیظ کرده و حجم آن را به کمتر از ۵۰ سی‌سی رسانده و سپس نمونه تغلیظ‌شده را از کاغذ صافی معمولی عبور داده و با اسید کلریدریک ۱ نرمال به حجم ۵۰ سی‌سی می‌رسانیم. اکنون نمونه مورد نظر برای اندازه‌گیری غلظت عناصر سنگین در آب (به منظور مقایسه میزان استخراج عناصر توسط فرآیند لخته‌سازی)، با استفاده از دستگاه ICP آماده است.

پس از تنظیم آب شور و شیرین در ۵ آکواریوم فوق‌الذکر در شوری‌های بین ۱ تا ۳/۴ پی‌اس‌یو، در یک ساعت اول آزمایش هر ۱۵ دقیقه یک بار توسط میله شیشه‌ای، آکواریوم‌ها را هم می‌زنیم و در همین یک ساعت اول لخته‌ها شکل می‌گیرند. برای اطمینان کامل از اینکه لخته‌ها به طور تمام‌عیار شکل گرفته باشند، آکواریوم‌ها را به مدت ۲۴ ساعت به حال خود رها می‌سازیم و در این مدت محلول داخل آنها را تکان نمی‌دهیم. باید اشاره داشت با توجه به جریان‌های موجود در مصب، اختلاط آب شور و شیرین و در پی آن تشکیل لخته در مدت زمان کوتاه‌تری از ۲۴ ساعت انجام می‌شود و دلیل نگهداری لخته‌ها به مدی ۲۴ ساعت به این منظور است که زمانی برای انجام تمامی واکنش‌های ممکن را به محلول بدهیم. این امر منجر به تعیین میزان حداکثر ممکن لخته‌ها طی اختلاط مصبی می‌شود. پس از گذشت این ۲۴ ساعت، برای رو آمدن لخته‌ها، نمونه‌ها را مجدداً با میله شیشه‌ای هم زده و نمونه داخل هر آکواریوم جداگانه فیلتراسیون (۰/۲۲ میکرومتر) می‌شود. بدین ترتیب لخته‌ها روی فیلترها جمع می‌شوند. فیلترهای حاوی لخته‌ها را در داخل بشرهای کوچک گذاشته و ۵ سی‌سی اسید نیتریک فوق‌العاده تمیز (Extra Pure) به آنها اضافه می‌کنیم. پس از گذشت حدود ۶ ساعت، فیلترها و لخته‌های روی آنها کاملا هضم شده (بدون حرارت دادن)، مایع داخل بشرها را توسط آب مقطر و اسید کلریدریک یک نرمال به نسبت ۲/۵ و ۷/۵ میلی‌لیتر در بالن ژوژه ۱۰ سی‌سی به حجم می‌رسانیم. اکنون نمونه‌ها برای آنالیز با دستگاه ICP آماده‌اند. در شکل ۲ به صورت شماتیک و خلاصه، روش آزمایش لخته‌سازی آورده شده است.

در ادامه برای بررسی عوامل تاثیرگذار بر فرآیند لخته‌سازی از آنالیز خوشه‌ای (روش وزنی) استفاده می‌شود. از میان روش‌های آنالیز خوشه‌ای (Anderson, 1971; Davis, 1973; Lance and William, 1966) روش وزنی (Davis, 1973) به دلیل برخورداری از برازش مناسب، استفاده شده است. همچنین برای نرمال‌سازی داده‌ها از روش Z-score استفاده می‌شود.




**شکل۲- روند انجام آزمایش**

**Fig. 2- Flowchart of flocculation process showing the method**

## نتایج و بحث

غلظت اولیه فلزات (Cu, Ni, Pb, Mn وZn) و میزان لخته شدن آنها در شوری‌های مختلف به همراه سایر پارامترهای فیزیکی و شیمیایی (pH،EC،DOوEh) در جدول ۱ آورده شده است. قابل‌توجه است که لخته‌سازی طبیعی به هنگام اختلاط در مصب عملا همانند جدول ۱ 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 می‌یابد. بنابراین جدول به‌دست‌آمده از نتایج باید به حالت طبیعی بازسازی شود (Zhiqing *et al*., 1987) (جدول ۲).

بر اساس جدول ۲، عنصر منگنز رفتار نسبتا خوددار از خود نشان می‌دهد و به جز مقدار جزیی لخته‌شدن در شوری‌های ۱، ۲/۵ و ۳/۴ در سایر شوری‌ها هیچ نوع لخته‌ای مشاهده نمی‌شود. در این بررسی منگنز رفتار منحصر به‌فردی از خود نشان داده به‌طوری که از بین ۱۶ تحقیق انجام‌شده روی ۱۶ مصب مختلف در شمال و جنوب ایران، کمترین مقدار لخته را به خود اختصاص داده است، به‌طوری که کمترین مقدار لخته‌سازی مربوط به مصب رودخانه ناورود با ۲۹/۵ درصد لخته‌سازی است (Karbassi *et al*., 2015).

عنصر سرب رفتار کاملا خوددار از خود نشان می‌دهد. لازم به ذکر است این برای اولین بار است که چه در مصب‌های ورودی به دریای خزر و چه در مصب‌های ورودی به خلیج فارس سرب چنین رفتاری از خود نشان می‌دهد. تا قبل از این تحقیق کمترین مقدار لخته‌سازی عنصر سرب مربوط به رودخانه چشمه‌کیله با ۲۱ درصد گزارش شده بود (Saeedi *et al*., 2003).

برای اولین بار ۱۰۰ درصد از کل بار روی ( µg/L ۵۰) طی اختلاط مصبی لخته شده و رفتار کاملا غیرخوددار مشاهده می‌شود. بیشترین مقدار لخته‌سازی در شوری‌های ۱ و ۲/۵ پی‌اس‌یو مشاهده می‌شود و به غیر از شوری آخر که لخته‌ای در آن مشاهده نشده است، سایر شوری‌ها نقش کم‌رنگ‌تری در مقدار لخته‌سازی دارند تا قبل از این تحقیق بیشترین مقدار لخته‌سازی فلز روی مربوط به رودخانه تجن با ۹۶ درصد گزارش شده است (Biati *et al*., 2014).

**جدول۱- میزان غلظت عناصر در لخته‌سازی آزمایشگاهی به همراه پارامترهای کیفی آب رودخانه**

**Table 1. Laboratory concentration of heavy metals in flocculants, with chemical-physical parameters**

| sample | Mn (µg/L) | Zn (µg/L) | Cu (µg/L) | Ni (µg/L) | Pb (µg/L) | S (psu) | EC (µs/cm) | pH | DO (mg/L) | ORP (mV) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| River water | 40 | 50 | 10 | 5 | 20 | 0.32 | 0.6 | 7.2 | 8.1 | 108 |
| 1 | 1.01 (2.5) | 23.9 (47.8) | 5.4 (54) | 0.55 (11) | 0 | 1 | 1.9 | 7.8 | 8.1 | 100 |
| 2 | 0.26 (.6) | 30 (60) | 5.5 (55) | 0.5 (16) | 0 | 1.4 | 2.8 | 8 | 7.7 | 114 |
| 3 | 0.5 (1.2) | 43.6 (87.2) | 2.4 (24) | 0.7 (14) | 0 | 2.1 | 3.9 | 8.1 | 7.5 | 136 |
| 4 | 1.4 (3.5) | 50 (100) | 1.6 (16) | 1.5 (30) | 0 | 2.5 | 4.6 | 8.1 | 7.4 | 138 |
| 5 | 1.6 (4) | 35.9 (71.8) | 1.4 (14) | 0.23 (6.4) | 0 | 3.4 | 6.2 | 8.1 | 6.8 | 139 |

مقادیر داخل پرانتز درصد حذف فلزات در مقایسه با کل فلز موجود در آب رودخانه سفیدرود را نشان می‌دهد.

Values within brackets indicate % removal in comparison with total metal content present in fresh water

**جدول۲- میزان غلظت عناصر در لخته‌سازی طبیعی به همراه پارامترهای کیفی آب رودخانه**

**Table 2. Actual concentration of heavy metals in flocculants, with chemical-physical parameters**

| sample | Mn (µg/L) | Cu (µg/L) | Zn (µg/L) | Ni (µg/L) | Pb (µg/L) |
|---|---|---|---|---|---|
| River water | 40 | 10 | 50 | 5 | 20 |
| 1 | 1.01 (2.5) | 5.5 (54) | 23.9 (47.8) | 0.55 (11) | 0 |
| 2 | 0 | 0.1 (1) | 6.1 (12.2) | 0.25 (5) | 0 |
| 3 | 0 | 0 | 13.6 (27.2) | 0 (0) | 0 |
| 4 | 0.39 (1) | 0 | 6.4 (12.8) | 0.7 (14) | 0 |
| 5 | 0.2 (0.5) | 0 | 0 | 0 (0) | 0 |
| Total | 1.6 (4) | 5.5 (55) | 50 (100) | 1.5 (30) | 0 |

مقادیر داخل پرانتز درصد حذف فلزات در مقایسه با کل فلز موجود در آب رودخانه سفیدرود را نشان می‌دهد.

Values within brackets indicate % removal in comparison with total metal content present in fresh water

عنصر نیکل با ۴۱ درصد لخته‌سازی رفتار غیرخوددار از خود نشان داده و تنها عنصری است که تقریبا در تمام شوری‌ها فرآیند لخته‌سازی در آن مشاهده می‌شود.

عنصر مس با ۵۵ درصد لخته‌سازی بعد از روی بیشترین مقدار لخته را به خود اختصاص داده و همانطور که در جدول ۳ مشاهده می‌شود این عنصر تنها در شوری‌های اولیه لخته می‌شود.

در نهایت الگوی عمومی لخته‌سازی به شکل زیر است:

Zn (۵۰µg/L )> Cu(۵/۵µg/L) > Ni (۲µg/L )> Mn (۱/۶µg/L)> Pb (0)

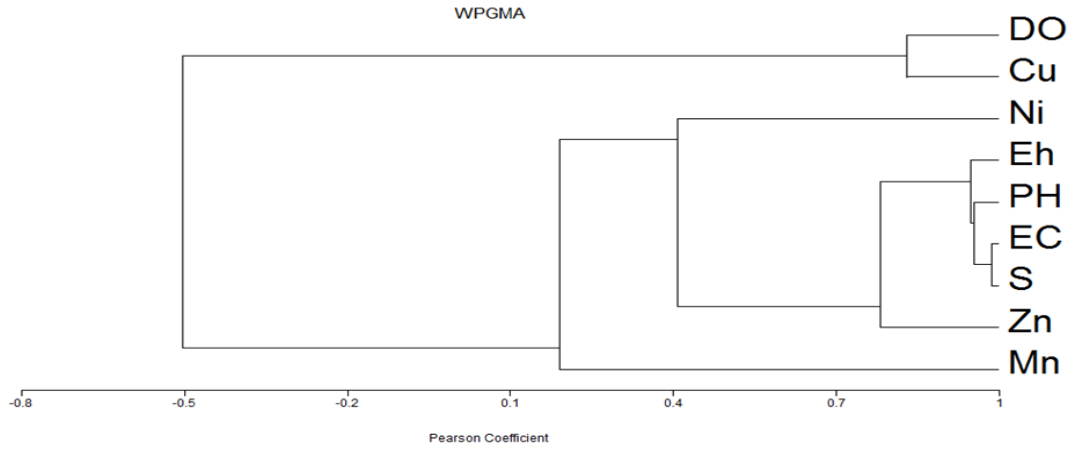
و الگوی عمومی درصد لخته‌سازی به صورت زیر است:

Zn (۱۰۰%) > Cu (55%) > Ni (41%) > Mn (4%) > Pb (0%)

بسیاری از بررسی‌ها نشان می‌دهند که شوری و pH عوامل اصلی لخته‌سازی فلزات سنگین در مصب رودخانه‌ها هستند. حال آنکه نتایج آنالیز خوشه‌ای در این بررسی نشان می‌دهد علاوه بر پارامترهای شوری و pH، پارامترهای دیگری در لخته شدن فلزات سنگین تاثیرگذار هستند. به‌منظور بررسی تاثیر پارامترهای شوری، هدایت الکتریکی، pH، پتانسیل اکسایش-احیا و اکسیژن محلول در فرآیند لخته‌سازی از آنالیز خوشه‌ای استفاده می‌شود. همانطور که در شکل ۳ نشان داده شده است، نتایج آنالیز نشان می‌دهد که چهار پارامتر شوری، هدایت الکتریکی، pH و پتانسیل اکسایش-احیا بر لخته‌سازی عنصر روی تاثیرگذار بوده است. تاثیر مستقیم پارامتر پتانسیل اکسایش-احیا برای اولین بار در لخته‌سازی عنصر روی مشاهده می شود. همچنین برخلاف مصب میناب که پتانسیل اکسایش-احیا تاثیر معکوس بر فرآیند لخته‌سازی عنصر روی دارد (Biati *et al*., 2014)، برای اولین بار تاثیر مثبت این پارامتر بر فلز روی مشاهده شده است.

اکسیژن محلول تنها پارامتر تاثیرگذار بر لخته‌سازی عنصر مس است. لازم به ذکر است که این برای اولین بار است که تاثیر مستقیم پارامتر اکسیژن محلول بر عنصر مس گزارش می‌شود و تا قبل از این تحقیق تنها تاثیر مثبت این پارامتر بر فلز سرب در مصب‌های چشمه‌کیله و چالوس (Saeedi *et al*., 2003; Karbassi *et al*., 2013)توسط کرباسی گزارش شده بود.

همچنین نتایج آنالیز نشان می‌دهد که هیچ کدام از پارامترها بر لخته‌سازی دو عنصر نیکل و منگنز تاثیرگذار نبوده است.




**شکل ۳- دندروگرام آنالیز خوشه ای در آزمایش لخته‌سازی**

**Fig. 3- Dendogram of cluster analysis in flocculation experiments**

در نهایت با توجه به غلظت اولیه فلزات محلول در آب رودخانه سفیدرود

[ Mn(۴۰ µg/L), Pb(۲۰ µg/L) , Zn(۵۰ µg/L),Ni(۵ µg/L), Cu(۱۰ µg/L)]

و میانگین دبی سالیانه $۳۱۲۲\times ۱۰^{۶}\ \frac{m^3}{Y}$ رودخانه سفیدرود، دبی سالیانه فلزات محلول منگنز، سرب، روی، نیکل و مس ورودی به دریای خزر از طریق مصب سفیدرود به ترتیب برابر ۱۲۴،۶۲، ۱۵۵، ۱۵/۵ و۳۱ تن در سال است. اما بررسی حاضر نشان‌دهنده این است که به تریب ۴۰، ۰،۱۰۰، ۴۱ و ۵۵ درصد از فلزات منگنز، سرب، روی، نیکل و مس در طی فرآیندی مصبی لخته می‌شود. در نتیجه میانگین دبی سالیانه فلزات منگنز، روی، نیکل و مس به ترتیب از ۱۲۴، ۱۵۵، ۱۵/۵ و۳۱ تن در سال باید به ترتیب به ۷۴/۴، ۰، ۹ و ۱۴ تن در سال کاهش یابد. فلز سرب بدون هیچ لخته‌ای و کاهشی با بار ۶۲ تن در سال از طریق مصب سفیدرود وارد دریای خزر می شود.

## نتیجه‌گیری

در پژوهش حاضر نرخ لخته‌سازی عناصر (Ni ,Cu, Pb ,Mn وZn) طی اختلاط رودخانه سفیدرود و دریای خزر مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که دو عنصر روی و سرب به ترتیب با صددرصد لخته‌سازی و بدون هیچ لخته‌سازی در اثر اختلاط آب شور دریای خزر و رودخانه سفیدرود رفتار کاملا منحصربه‌فرد از خود نشان داده که تا قبل از این بررسی چنین رفتار کاملا غیرخوددار و کاملا خوددار گزارش نشده بود.

همچنین از بار ۳ عنصر منگنز، نیکل و مس در اثر فرآیند لخته‌سازی به ترتیب به مقادیر ۴ ، ۴۱ و ۵۵ درصد کاسته می‌شود.

نتایج آماری نشان‌دهنده این بود که تغییرات ۴ پارامتر شوری، هدایت الکتریکی، pH و پتانسیل اکسایش-احیا با میزان لخته شدن عنصر روی ارتباط معناداری دارند. همچنین پارامتر اکسیژن محلول تنها عامل تاثیرگذار بر لخته‌سازی عنصر مس گزارش شد. نتایج این تحقیق نشان‌دهنده این بود که هیچ پارامتری در لخته شدن دو فلز منگنز و مس طی اختلاط مصبی تاثیر ندارد.

بنابراین محیط‌های مصبی می‌توانند همانند یک راکتور ژئوشیمیایی از بار فلزات محلول و کلوییدی در محیط‌های آب شیرین که به‌طور انسان‌ساخت وارد محیط‌های آب شور همانند دریاها می‌شوند بکاهند. بررسی‌های بعدی باید بر امکان تخلیه پساب حاوی فلزات سنگین به محیط‌های آب شیرین و استفاده از این فرآیند طبیعی در تصفیه فلزات سنگین متمرکز باشند.

## منابع


Anderson, A.J., 1971. Numerical examination of multivariate soil samples. Journal of the International Association for Mathematical Geology. 3(1), 1-14.

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

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

Boyle, E.A., Edmond, J.M. and Sholkovitz, E.R., 1977. The mechanism of Fe removal in estuaries. Geochimica et Cosmochimica Acta. 41 (9), 1313-1324.

Davis, J.B., 1973. Statistic and Data Analysis in Geology. Wiley, New York, pp 456-473.

Day, J., Hall, C., Kemp, W. and Ynez-Arancibia, A., 1989. Estuarine Ecology. New York, U.S.A.: John Wiley.

Fazelzadeh, M., Karbassi, A.R. and Mehrdadi, N., 2012. An Investigation on the Role of Flocculation Processes in Geo-Chemical and Biological Cycle of Estuary (Case Study: Gorganrood River). International journal of environmental science. 6(2), 391-398.

Karbassi, A., Valikhani Samani, A.R., Fakhraee, M., Heidari, M. and Vaezi, A.R., 2015. Effect of dissolved organic carbon and salinity on flocculation process of heavy metals during mixing of the Navrud River water with Caspian Seawater. Journal of Desalination and Water Treatment. 55(4):926-934.

Karbassi, A., Bassam, S. and Ardestani, M., 2013. Flocculaton of Cu, Mn, Ni, Pb and Ni during Estuarine Mixing (Caspian Sea). International Journal Environmental Research.7(4), 917-92.

Karbassi, A. and Heidari, M., 2013. An investigation on role of Salinity, PH and DO on heavy metals elimination throughout estuarial mixture. global journal of Environmental Science Management.1(1):41-46

Karbassi, A., Nouri, J., Nabi Bidhendi, G. and Ayaz, G.O., 2008a. Behavior of Cu, Zn, Pb, Ni and Mn during mixing of freshwater with the Caspian Seawater. Desalination. 229: 124–118.

Karbassi, A.R., Nouri, J., Mehrdadi, N. and Ayaz, G., 2008b. Flocculation of heavy metals during mixing of freshwater with Caspian Sea water. Environmental Geology. 53(8), 1811–1816.

Lance, G.N. and William, W.T., 1966. A generalized sorting strategy for computer classification. Nature, 212-218.

Meybeck, M., 1982. Nutrients (N, P, C) transport of world rivers. American Journal of Science. 282, 401-450.

Saeedi, M., Karbassi, A. and Mehrdadi, N., 2003. Flocculation of dissolved Mn, Zn, Ni, and Cu during the estuarine mixing of Tajan river water with Caspian seawater. International Journal of Environmental Study. 60(6), 567–576.

Shamkhali Chenar, S., Karbassi, A., Hajizadeh

Zaker, N. and Ghazban, F., 2013. Electroflocculation of Metals during Estuarine Mixing (Caspian Sea). Journal of coastal research. 29(4), 847-854.

Sholkovitz, E.R., 1976. Flocculation of dissolved organic and inorganic matter during the mixing river water and seawater. Geochimica et Cosmochimica Acta. 40 (7), 831- 845.

Zhiqing, L.E., Jianhu, Z. and Jinsi, C., 1987. Flocculation of dissolved Fe, Al, Si, Cu, Pb and Zn during estuarine mixing. Acta Oceanologica Sinica. 6, 567-576.

Environmental Sciences Vol.15 / No.1 / Spring 2017

**15-26**

# Study of trace metals during estuarine mixing of Sefidrud river water with Caspian sea water

**Ali Marefat[1], Abdolreza Karbassi[1*] and Hassan Sereshti[2]**

[1] Department of environmental engineering, University of Tehran, Tehran, Iran
[2] Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Tehran, Tehran, Iran

**Received:** July 5, 2016 **Accepted:** May 26, 2017

**Marefat, A., Karbassi, A., and Sereshti, H., 2017.** Study of trace metals during estuarine mixing of Sefidrud river water with Caspian sea water. Environmental Sciences. 15(1):15-26.

**Introduction:** Nowadays, the study of estuarine zones is essential because more than half of the world's population is living along estuaries. As a result, estuaries are potentially facing a lot of different pollutants, including heavy metals. For this purpose, estuary conditions must be simulated. Since the formation of estuaries is the result of mixing of fresh river water with saline sea water, they can be simulated by creating different salinity regimes.

**Materials and methods:** this simulation was an attempt to study the behaviour of heavy metals (Zn, Pb, Ni, Cu and Mn) in the estuary of the biggest river of northern Iran, the Sefidrud River that flows into the Caspian Sea. For this purpose, fresh and saline water were mixed in 5 different proportions until salinity regimes of 1 to 3.4 psu were created. After flocs were formed, each of samples was filtered separately by 0.22 -µm Millipore membrane filters. Filters containing the flocs were put in small beakers, and 5 cc of acid nitric was added to the beakers. After 6 hours both filters and the flocs on the filters were digested. The volume of liquid inside the beakers was increased to 10 cc by using 1 N HCl. The metal contents of the metals were measured by ICP. Cluster analysis, a statistical method, was used to determine the effect of chemical and physical parameters on the flocculation process.

**Results and discussion:** Estuaries act as filters to reduce the load of heavy metals in saline water environments such as seas. The present investigation provides a laboratory experimental study of eliminating soluble and colloidal elements of manganese, zinc, lead, nickel and copper during the estuarine mixing of Sefidrud River water with Caspian Sea water due to the flocculation process. The results obtained show that the two elements zinc and lead are, respectively, flocculated at 100% and 0% during the estuarine mixing. Such extremely high and low flocculation is indicative of the conservative and non-conservative nature, respectively, of Pb and Zn.

* Corresponding Author. *E-mail Address*: Akarbasi@ut.ac.ir

The flocculation rates of copper, nickel and manganese are as follows: Cu (55%)> Ni (41%)>Mn (4%). In other words, various portions of the studied metals are removed during estuarine mixing in the form of tiny flocculants. Statistical analyses indicate that S, E, C, pH and Eh govern the flocculation of zinc. Dissolved oxygen was the only parameter that affected the flocculation of copper. It should be pointed out that the flocculation of nickel and manganese is not governed by S, EC, pH and Eh.

**Conclusion:** estuarine zone has different effects on different metals because of the various forms of the metals and chemical and physical parameters.

**Keywords:** Estuary, Sefidrud River, Flocculation, Trace metal.