

بررسی رفتار فلزات سنگین طی اختلاط مصبی رودخانه جراحی با خور موسی

شاهرخ چمبری^۱

عبدالرضا کرباسی^{۲*}

سید مسعود منوری^۳

سیما سبزعلیپور^۴

فرامرز معطر^۵

۱. دانشجوی دکتری آلودگی محیط‌زیست، واحد اهواز، دانشگاه آزاد اسلامی، اهواز، ایران
۲. دانشیار دانشگاه تهران، گروه مهندسی محیط‌زیست، دانشکده محیط‌زیست، دانشگاه تهران، تهران، ایران
۳. دانشیار گروه محیط‌زیست، دانشکده محیط‌زیست و انرژی، واحد علوم و تحقیقات، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران
۴. استادیار گروه محیط‌زیست، واحد اهواز، دانشگاه آزاد اسلامی، اهواز، ایران
۵. استاد گروه مهندسی محیط‌زیست، دانشکده محیط‌زیست و انرژی، واحد علوم و تحقیقات، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران

*مسئول مکاتبات:

akarbasi@ut.ac.ir

کد مقاله: ۱۳۹۸۰۲۰۶۷۲

تاریخ دریافت: ۱۳۹۷/۰۶/۲۴

تاریخ پذیرش: ۱۳۹۷/۱۱/۲۹

این مقاله برگرفته از رساله دکتری است.

چکیده

یکی از مهم‌ترین فرآیندهایی که در مصب در اثر اختلاط آب دریا و آب رودخانه رخ می‌دهد فرآیند لخته سازی می‌باشد و تحت تأثیر این فرآیند فلزات کلوئیدی به شکل لخته درمی‌آیند. با توجه به نقش مهم فرآیند لخته سازی در ایجاد منبع غذایی مناسب برای موجودات آبزی و کاهش بار آلودگی ورودی به محیط‌های آبی، مطالعه حاضر مکانیزم لخته سازی فلزات سنگین را در مصب رودخانه جراحی بررسی نموده است. در تحقیق حاضر، لخته سازی فلزات محلول کادمیوم، نیکل، روی، سرب و منگنز در آکواریوم با رژیم شوری ۱ تا ۳ (قسمت در هزار) طی اختلاط آزمایشگاهی آب رودخانه جراحی با آب خور موسی برای اولین بار در سال ۱۳۹۶ مطالعه شده است. پس از آماده‌سازی نمونه‌ها، غلظت فلزات مورد مطالعه با دستگاه (ICP) اندازه‌گیری گردید. بهمنظور بررسی تأثیر پارامترهای فیزیکو‌شیمیایی محیط مصبی بر فرآیند لخته سازی از روش آماری آنالیز خوش‌های استفاده شد. میانگین میزان لخته سازی نهایی فلزات به شرح زیر است: Cd (درصد ۹۴) < Zn (درصد ۸۵/۵) < Pb (درصد ۵۸) < Ni (درصد ۱۹) < Mn (درصد ۱۱). بالاترین لخته سازی فلزات بین شوری ۱ تا ۲ (قسمت در هزار) رخ داده است. درنتیجه لخته سازی فلزات طی اختلاط مصبی، به طور میانگین به ترتیب ۷/۶۵۴/۸/۶۵/۲/۳۳۱/۴ و ۶۱/۴٪ ۵۲٪ و ۶۱٪ تن در سال از فلزات کادمیوم، نیکل، روی، سرب و منگنز از آب رودخانه جراحی حذف گردید. آنالیزهای آماری نشان داد که نرخ لخته سازی فلزات نیکل، روی، سرب و منگنز به وسیله عامل یکسانی کنترل می‌شود. همچنین کلیه پارامترهای موردنظری شامل هدایت الکتریکی، شوری، پتانسیل کاهش، سولفات، کلراید و pH عنصر کادمیوم را کنترل می‌کنند و این پارامترها نقشی در لخته سازی سایر عناصر موردمطالعه ندارند.

واژگان کلیدی: خور موسی، لخته سازی، فلزات سنگین، اختلاط مصبی، رودخانه جراحی.

مقدمه

ترکیب شیمیایی و کیفیت آب رودخانه‌ها تنها وابسته به ورود انواع مواد مختلف نمی‌باشد، بلکه نهایتاً نتیجه تعدادی از فرآیندهای مختلف فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیکی است که در درون آب رخ می‌دهد. از جمله مهم‌ترین فرآیندهای شیمیایی که بر کیفیت آب رودخانه‌ها مؤثرند می‌توان به واکنش‌های اسید-باز، تبادل میان اتمسفر و آب، واکنش‌های حلالیت و ترسیب مواد، تشکیل کمپلکس، واکنش‌های اکسید-احیا، فرآیندهای جذب/دفع و فرآیندهای لخته سازی هنگام اختلاط آب شیرین و شور اشاره کرد (Zhou and Kot, 1995). رودخانه‌ها نقش بسیار مهمی در انتقال آلودگی‌های مختلف به ویژه فلزات سنگین به داخل آب دریا بازی می‌کنند (Meybeck, 1988). مصب‌ها



یکی از مهم‌ترین مناطق ساحلی هستند که ارتباط بین آب‌شور و شیرین از طریق آن‌ها صورت می‌گیرد. فلزات سنگینی که به‌واسطه رودخانه حمل می‌شود از طریق مصب‌ها به داخل دریا تخلیه می‌گردد (Levin *et al.*, 2001; Currie and Small, 2005; Dobson and Frid, 2008; Hassani *et al.*, 2017 Sundararajan and Natesan, 2010; Bainbridge *et al.*, 2012; Guinder *et al.*, 2012; Janadeleh *et al.*, 2016; Hassani *et al.*, 2017).

فلزات محلول حمل شده توسط آب رودخانه در مصب به‌واسطه فرآیند لخته سازی از خود واکنش نشان داده و از فاز محلول خارج می‌شوند. به عبارت دیگر در حین اختلاط آب‌شور و شیرین در مصب و به‌واسطه فرآیند فیزیکی و شیمیایی لخته سازی، مقادیر زیادی از فلزات سنگین به صورت رشتۀ‌های پنبه‌ای شکل غیر محلول به فرم مواد مغذی بسیار ریز درآمده و از فاز محلول خارج می‌شوند. وقوع فرآیند لخته سازی در مصب رودخانه‌ها، نقش مهمی در بهبود و حفظ شرایط اکولوژیکی و زیستی این اکو‌سیستم‌ها و نیز دریاها به عنوان مهم‌ترین زیستگاه‌های مهاجرت و تخم‌ریزی ماهیان داشته و با ایجاد شرایط زیست‌محیطی مناسب در ناحیه مصب رودخانه‌ها، چه به لحاظ کاهش غلظت آلاینده‌های فلزی محلول در آب و چه به لحاظ تأمین منابع غذایی موردنیاز برای موجودات آبزی موجود در این ناحیه، نه تنها موجب جلوگیری از افزایش آلودگی و حفاظت از محیط‌زیست دریاها می‌گردد، بلکه با ایجاد شرایط فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیکی لازم که امکان سازگاری ماهیان مهاجر مولد را با آب رودخانه Shokovitz, 1976; Boyle *et al.*, 1977; Comans and Van Dijk, 1988; Karbassi *et al.*, 2008.

بر اساس تحقیقات متعددی که بر روی فرآیند لخته سازی فلزات سنگین در حین اختلاط آب رودخانه با آب دریا انجام‌شده است، می‌توان از پارامترهایی مانند شوری، pH، اکسیژن محلول، هدایت الکتریکی و ... به عنوان عواملی نام برده که سبب افزایش و یا کاهش میزان لخته شدن فلزات سنگین در مصب می‌شوند (Shokovitz, 1976; Biati and Karbassi, 2012; Chenar *et al.*, 2012).

همچنین محققین در طی تحقیقات خود به این نتیجه رسیده‌اند که فرآیند لخته سازی در جایی که میزان شوری آن نسبت به دیگر قسمت‌ها کمتر می‌باشد رخ می‌دهد به عبارت دیگر فرآیند لخته سازی در مراحل اولیه اختلاط و در قسمت‌های بالایی مصب رخ می‌دهد (Gerringa *et al.*, 2001; Karbassi *et al.*, 2008; Biati *et al.*, 2010).

خليجفارس با مساحت ۴۷۳، ۲۲۷ کیلومترمربع سومین خليج بزرگ جهان است که بالهييت استراتيكي بالا در منطقه خاورميانه قرار دارد و بزرگ‌ترین و مهم‌ترین مرکز ارتباطي بين سه قاره اروپا، آفريقا و آسيا است و همچنین يك منبع مهم انرژي در جهان به شمار می‌رود (De Mora *et al.*, 2004; Agah *et al.*, 2012). خور موسی در منتهی‌الیه شمال غربی خليجفارس، بين عرض جغرافياي ۳۸°/۰-۵۴° درجه الى ۳۰°/۲۵-۳۳ درجه واقع شده است. عمق خور موسی بين ۲۰ تا ۵۰ متر می‌باشد. اين آبراهه يكی از مهم‌ترین آبراهه‌های طبیعی است و کشتی‌های تا وزن ۱۰۰ هزار تن برای ورود به بندر امام خمینی باید از این آبراهه عبور کنند. شوری آب خور موسی بين ۳۸ تا ۴۷ (قسمت در هزار) است و مقدار اسیدیته آن بين ۶/۸ تا ۸/۶ متغیر است (Abdolahpur Monikh *et al.*, 2013; Payandeh *et al.*, 2015). اين تحقیق در نظر دارد برای اولین بار نقش فرآیند لخته سازی در حذف فلزات سنگین کادمیوم، نیکل، روی، سرب و منگنز طی اختلاط آب رودخانه جراحی و خور موسی را با در نظر گرفتن پارامترهای فیزیکوشیمیایی مانند pH، شوری، هدایت الکتریکی، پتانسیل کاهش، سولفات و کلراید مورد بررسی قرار دهد. همچنین نقش فرآیند لخته سازی در تصفیه فاضلاب‌های صنعتی ناشی از عملیات حفاری چاه‌های نفت موربد بررسی قرار می‌گیرد؛ که پارامترها و روش‌های مورداستفاده در بخش مواد و روش‌ها ارائه شده است. این مطالعه در خور موسی واقع در خليجفارس در منطقه ايران در سال ۱۳۹۶ انجام شد.

مواد و روش‌ها

رودخانه جراحی یکی از رودهای جنوب غربی ایران است که در استان‌های خوزستان و کهگیلویه و بویراحمد جریان دارد. این رود با ۴۳۸ کیلومتر طول، به عنوان بیازدهمین رود طویل ایران شناخته می‌شود که از نظر استفاده در بخش شرب، کشاورزی، صنعت و همچنین احداث سد بر روی آن حائز اهمیت می‌باشد. رودخانه جراحی بین طول‌های جغرافیایی $45^{\circ} 48^{\circ}$ و $51^{\circ} 10^{\circ}$ و عرض‌های جغرافیایی $30^{\circ} 40^{\circ}$ و $30^{\circ} 5^{\circ}$ واقع شده است. سطح حوضه رودخانه جراحی 300 کیلومترمربع و میانگین آبدی سالانه این رودخانه $56 \text{ مترمکعب در ثانیه}$ است (افشین، ۱۳۷۳).

به منظور شبیه‌سازی شرایط طبیعی مصب و تولید مخلوط‌هایی با شوری‌های مختلف حاصل از اختلاط آب خور موسی با رودخانه جراحی، ۵ آکواریوم شبیه‌ای به ظرفیت حدود ۲ لیتر ساخته شد. قبل از انجام نمونه‌برداری جهت جلوگیری از آلوده شدن نمونه‌ها، کلیه لوازم نمونه‌برداری با مخلوط اسیدنیتریک و اسید کلریدریک شستشو داده شد و پس از ساخته شدن آکواریوم‌ها نسبت به انجام نمونه‌برداری از رودخانه جراحی و خور موسی اقدام شد. برای این منظور نمونه آب رودخانه از محلی به فاصله ۱۶ کیلومتری مصب رودخانه یعنی در جایی که امکان اختلاط آب شیرین با آب‌شور وجود ندارد با استفاده از ظروف پلی‌اتیلن جمع‌آوری گردید (شکل ۱)؛ و در همان روز نسبت به برداشت نمونه آب‌شور از خور در محلی که آب شیرین امکان نفوذ به آب‌شور را ندارد اقدام شد (شکل ۱). سپس نمونه‌هایی جمع‌آوری شده از آب‌شور و شیرین به آزمایشگاه انتقال داده شد. در آزمایشگاه با استفاده از فیلترهای 0.45 میکرونی (membrane filters type HA) نمونه‌های جمع‌آوری شده فیلتر گردید و یک نمونه به حجم 1000 سی سی از آب شیرین فیلتر شده تحت حرارت 50°C درجه سانتی‌گراد (حرارت بالاتر باعث فرار برخی از عناصر سنگین می‌شود) تغییظ گردید تا حجم آن به کمتر از 50 سی سی رسانده شود. سپس حجم نمونه تغییظ شده با کمک اسید کلریدریک ۱ نرمال پس از عبور از کاغذ صافی معمولی به حجم 50 سی سی افزایش یافت که پس از انجام تمامی مراحل مذکور نمونه برای اندازه‌گیری غلظت عناصر سنگین در آب (به منظور مقایسه کردن میزان استخراج عناصر توسط فرایند لخته سازی) با استفاده از دستگاه ICP آماده گردید. پس از نگهداری باقیمانده نمونه‌های فیلتر شده آب‌شور و شیرین در یخچال به منظور انجام آنالیزهای فلزات محلول، نمونه‌های فوق در دمای داخل آزمایشگاه به نسبت‌های مختلف در ۵ آکواریوم مخلوط گردید تا رژیم‌های مختلف شوری بین ۱ تا ۳ (قسمت در هزار) به وجود آید. این نمونه‌برداری در سه دوره زمانی در سال ۱۳۹۶ انجام شد و میانگین آن‌ها محاسبه گردید. حجم آب شیرین در همه نمونه‌ها ثابت بوده است (جدول ۱).

جدول ۱: میانگین نسبت‌های اختلاط آب شیرین و شور در ۵ آکواریوم طی ۳ بار نمونه‌برداری.

آکواریوم (ppt)	حجم آب شیرین (میلی‌لیتر)	حجم آب‌شور (میلی‌لیتر)	حجم آکواریوم (میلی‌لیتر)	شوری (ppt)
۱/۰	۲۵۲/۵	۲/۵	۲۵۰	۱
۱/۵	۲۵۳/۷۵	۳/۷۵	۲۵۰	۲
۲/۰	۲۵۵	۵	۲۵۰	۳
۲/۵	۲۵۶/۲۵	۶/۲۵	۲۵۰	۴
۳/۰	۲۵۷/۵	۷/۵	۲۵۰	۵

در یک ساعت اول آزمایش هر 15 دقیقه یک بار توسط میله شبیه‌ای، مخلوط درون آکواریوم‌ها هم زده شدند و در همان یک ساعت اول لخته‌ها شکل گرفتند و نیز جهت اطمینان کامل از تشکیل لخته‌ها آکواریوم‌ها به مدت 24 ساعت در حالت سکون باقی ماندند. لخته‌های فلزی حاصل توسط فیلترهای غشایی Millipore Membrane Filters (با قطر $2/5 \text{ سانتی‌متر}$ از نوع HA و 0.45 میکرون) جمع‌آوری گردید. فیلترهای غشایی حاوی لخته‌های فلزی با استفاده از 5 سی سی اسید نیتریک غلیظ هضم گردید. برای اطمینان از هضم کامل نمونه‌ها

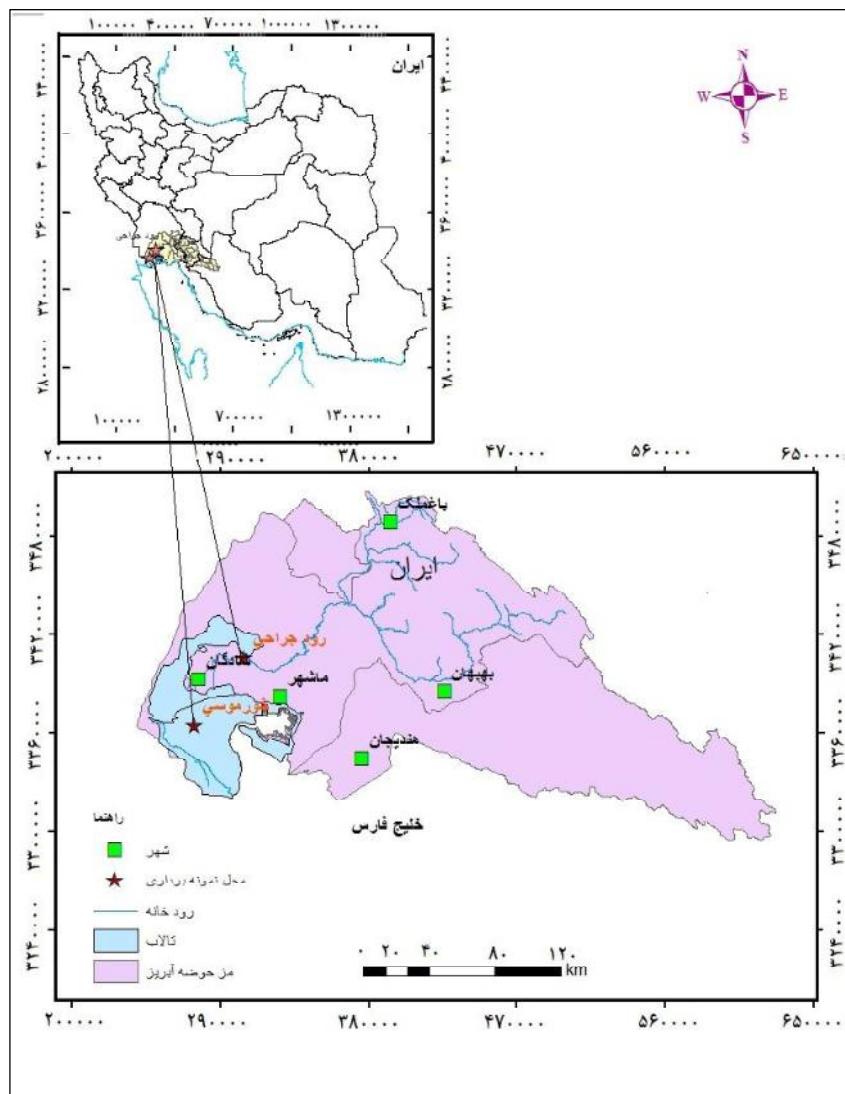
اسید کلریدریک اضافه گردید و غلظت عنصر موردنظر شامل کادمیوم، نیکل، روی، سرب و منگنز توسط دستگاه ICP(Inductively Coupled Plasma) اندازه‌گیری گردید (Karbassi, 1989). روش‌ها و دستگاه‌های استفاده شده در این کار آزمایشگاهی در جدول شماره ۲ ارائه شده است.

جدول ۲: روش‌ها و دستگاه‌های استفاده شده در اندازه‌گیری پارامترهای مختلف.

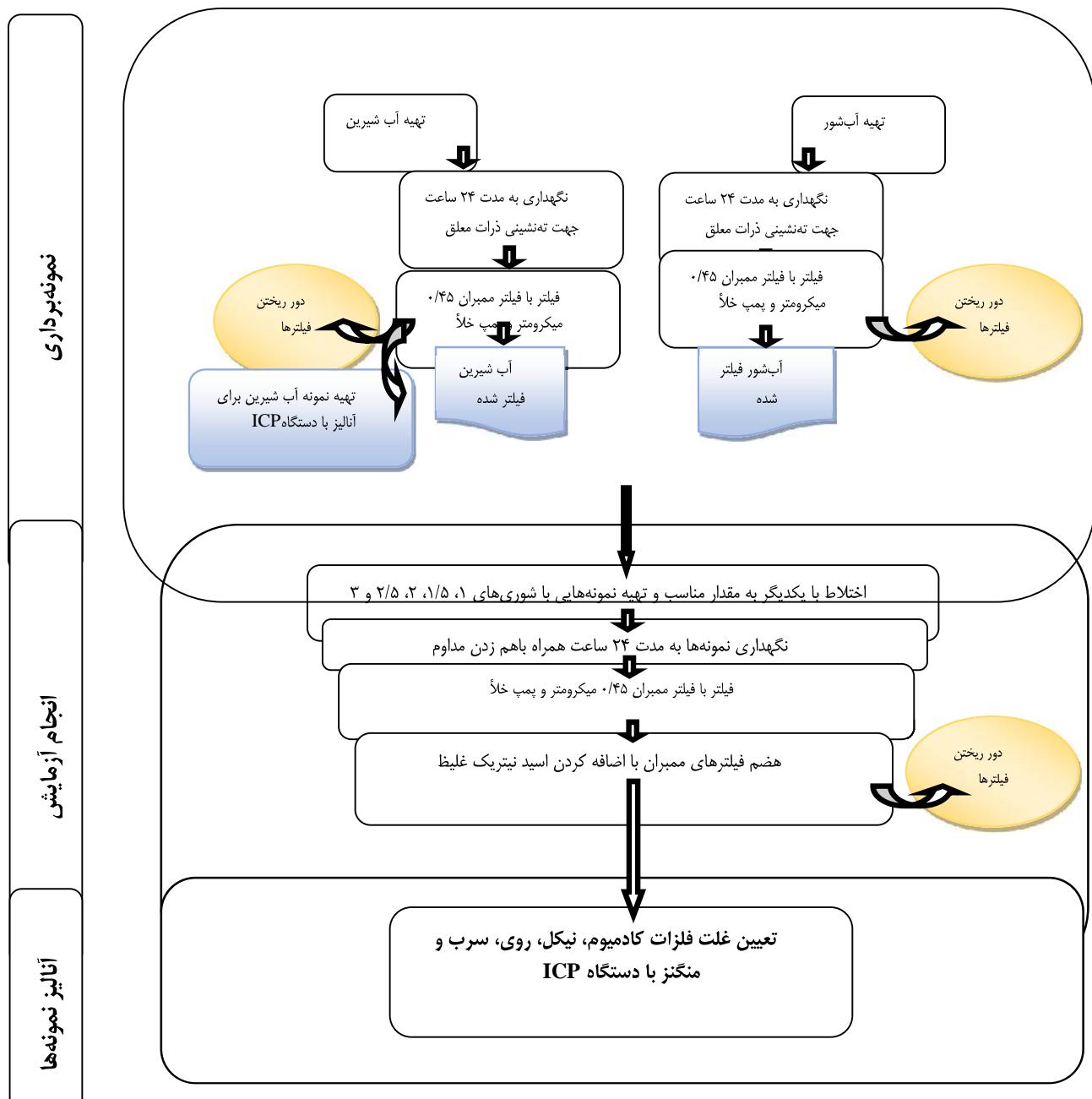
پارامتر	روش / ابزار اندازه‌گیری
pH/Eh	Eh/ pH meter (metrohm 744)
EC	Conduct meter (CRISON GLP32)
Salinity	Bante instruments
SO ₄ ⁻²	Turbid metric method (4500- SO ₄ ⁻²)
Cl ⁻	Argentometric method (4500-Cl ⁻)Cl ⁻
Cd, Ni, Zn, Pb, Mn	ICP-OES (Varian Vista MPX model)

سه مرحله آزمایش شامل نمونه‌برداری، انجام آزمایش و آنالیز نمونه‌ها در شکل ۲ نشان داده شده است. داده‌های آزمایشگاهی به دست آمده به منظور تعیین ضریب همبستگی بین پارامترهای فیزیکو‌شیمیایی و فرآیند لخته سازی فلزات مورد مطالعه با استفاده از آنالیز خوش‌های به روش Karbassi *et al.*, (WPG) که یکی از روش‌های خوش‌های موجود است و دارای برآش خوب و مناسب می‌باشد، مورد آنالیز قرار گرفت (Karbassi *et al.*, 2010; Karbassi *et al.*, 2013; Hassani *et al.*, 2017) همچنین برای آنالیز خوش‌های، نرم‌افزار (MVSP) استفاده شد. نتایج حاصل از انجام روش خوش‌های WPG به صورت یک دندروگرام رسم شده است.

نمودارهای (Eh/pH) محدوده‌های پایداری ترمودینامیکی گونه‌ها در یک محلول آبی را نشان می‌دهند. محدوده‌های پایداری به عنوان یکی از عملکردهای pH و مقیاس‌های پتانسیل الکتروشیمیایی ارائه می‌شوند. معمولاً محدوده‌های بالا و پایین پایداری آب در نمودار به صورت خط‌چین نمایش داده می‌شوند. مدول pH نرم‌افزار HSC Chemistry امکان ایجاد نمودارهای سریع و انعطاف‌پذیر را به وجود می‌آورد، زیرا کاربر می‌تواند نمودارها را دقیقاً در دما و غلظت‌های انتخاب شده رسم نماید (Roine *et al.*, 2002).



شکل ۱: موقعیت ایستگاه‌های نمونه‌برداری از آب رودخانه جراحی و خور موسی.



نتایج

میانگین پارامترهای فیزیکوشیمیایی آب شیرین رودخانه جراحی و آبشور خور موسی اندازه‌گیری شده در محل نمونه‌برداری، در جدول ۳ نشان داده شده است. با توجه به ورود فاضلاب ناشی از فعالیت‌های کشاورزی و دامداری موجود در مجاورت و بالادست رودخانه به داخل آن، شوری آن بالا است (۸/۰ قسمت در هزار).

جدول ۳: میانگین پارامترهای فیزیکوشیمیایی آب شیرین و آب‌شور طی ۳ دوره در ایستگاه‌های نمونه‌برداری (۱۳۹۶).

نمونه	شوری (%)	pH	EC (میکرو گرم بر لیتر)	سولفات (میلی گرم بر لیتر)	Eh (میلی ولت)
آب شیرین	۰/۸	۸/۱۶	۱۹۸۰	۳۲/۲۴	۴۰۵
آب‌شور	۵۸/۵	۸/۱۷	۸۴۴۰	۵۷۳۲/۲۵	-۸۰/۶

جدول شماره ۴ میانگین میزان غلظت فلزات سنگین کادمیوم، نیکل، روی، سرب و منگنز را در لخته‌های به وجود آمده نشان می‌دهد.

جدول ۴: میانگین میزان حذف فلزات سنگین طی ۳ دوره اختلاط مصبی آب رودخانه جراحی با آب خور موسی در شرایط آزمایشگاهی (۱۳۹۶).

Eh (mV)	Cl ⁻ (mg/L)	SO ₄ ²⁻ (mg/L)	EC (µS/cm)	pH	S (%)	Mn (µg/L)	Pb (µg/L)	Zn (µg/L)	Ni (µg/L)	Cd (µg/L)	نمونه
-۸۰/۶	۴۰۵	۳۲/۲۴	۱۹۸۰	۸/۱۶	۰/۸	۳۱۱	۵۰	۱۵۱	۱۹۳	۳۸	آب رودخانه
-۶۹/۱	۷۷۵/۴۴	۷۰۵/۶	۳۴۲۰	۸/۱۹	۱	۱۲ (۳/۸۵)	۲۱ (۴۲)	۱۰۹ (۷۲/۱۸)	۱۶ (۸/۳)	۸ *(۲۱)	۱
-۶۸/۹	۹۱۷/۳۲	۱۰۶۵/۶	۴۴۷۰	۸/۱۸	۱/۵	۱۶ (۵/۱۴)	۲۲ (۴۴)	۱۲۰ (۷۹/۴۷)	۲۵ (۱۲/۹۵)	۱۴ (۳۶/۸)	۲
-۶۸/۶	۸۴۹/۸۷	۱۱۵۶/۸	۴۴۹۰	۸/۱۸	۲	۳۴ (۱۰/۹۳)	۲۶ (۵۲)	۱۲۹ (۸۵/۴)	۳۲ (۱۶/۵۸)	۱۷ (۴۴/۷)	۳
-۷۰/۹	۹۳۰/۸۱	۱۳۰۵/۶	۴۹۸۰	۸/۲۲	۲/۵	۱۵ (۴/۸۲)	۲۳ (۴۶)	۱۲۷ (۸۴/۱۰)	۳۴ (۱۷/۶)	۲۶ (۴۸/۴)	۴
-۷۲/۴	۱۲۱۴/۱	۱۴۳۰/۵	۵۹۸۰	۸/۲۵	۳	۱۹ (۶/۱۰)	۲۹ (۵۸)	۱۲۶ (۸۳/۴۴)	۳۷ (۱۹/۱۷)	۳۶ (۹۴/۷)	۵

*اعداد داخل پرانتز درصد کارایی حذف فلزات را نشان می‌دهد.

ولی با توجه به اینکه در هر مرحله با افزایش شوری مقداری از لخته تولید شده در شوری قبلي با مقدار لخته تولید شده در شوری جدید جمع بسته می‌شود لذا نتایج این جدول نمی‌تواند شرایط طبیعی اختلاط مصبی را نشان دهد ازین‌رو باید مقدار لخته تولید شده در مرحله جدید را از میزان لخته تولید شده در مرحله قبل کم کرد (Zhiqing et al., 1987). جدول شماره ۵ نتایج لخته سازی را در شرایط طبیعی اختلاط آب رودخانه با آب خور در مصب نشان می‌دهد.

جدول ۵: میانگین میزان حذف فلزات سنگین طی ۳ دوره اختلاط مصبی آب رودخانه جراحی با آب خور موسی در شرایط طبیعی (۱۳۹۶).

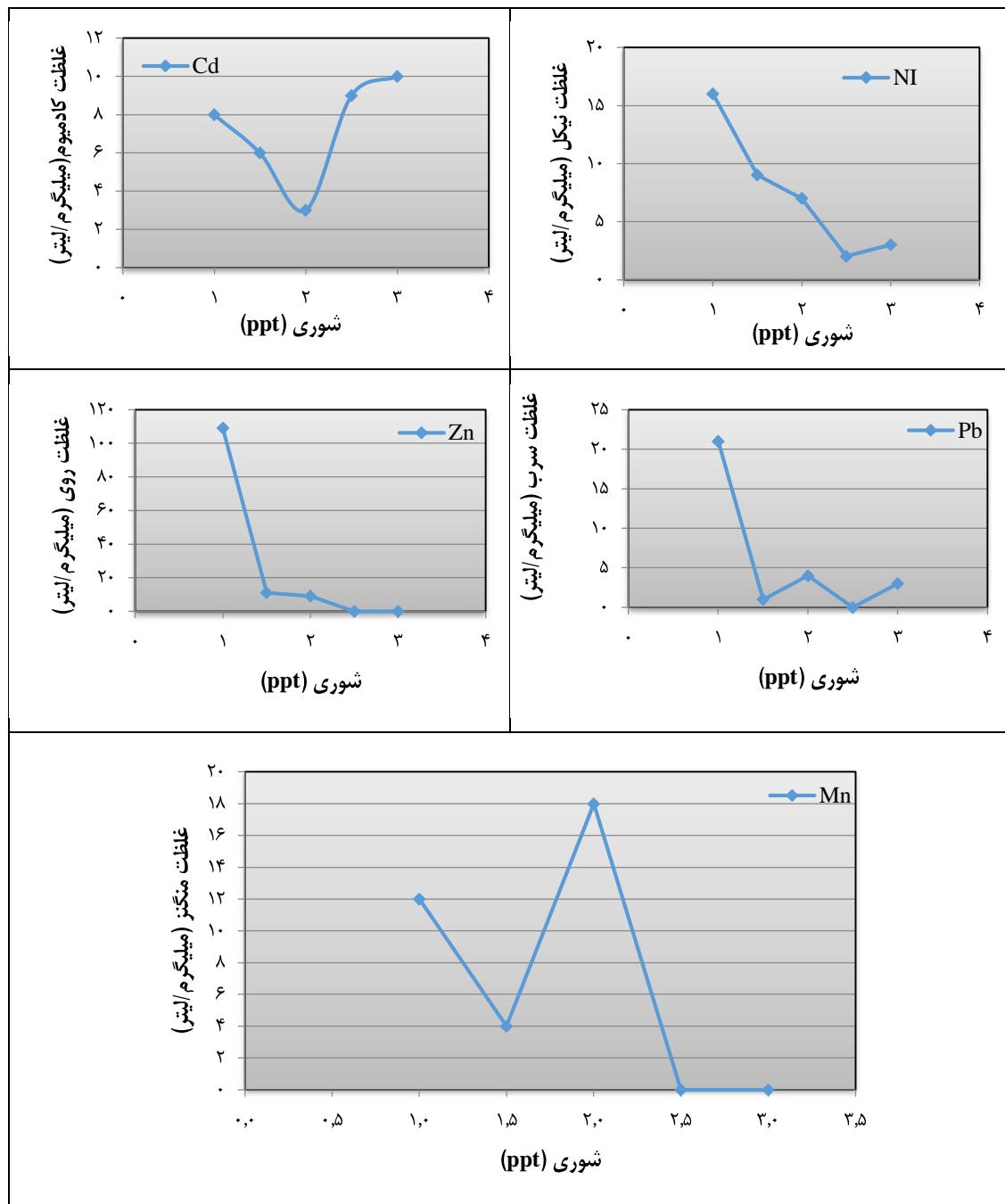
S (%)	Mn ($\mu\text{g/L}$)	Pb ($\mu\text{g/L}$)	Zn ($\mu\text{g/L}$)	Ni ($\mu\text{g/L}$)	Cd ($\mu\text{g/L}$)	نمونه
۰/۸	۳۱	۵۰	۱۵۱	۱۹۳	۳۸	آب رودخانه
۱	(۲/۸۵) ۱۲	(۴۲) ۲۱	(۷۲/۱۸) ۱۰۹	(۸/۳) ۱۶	*(۲۱) ۸	۱
۱/۵	(۱/۳) ۴	(۲) ۱	(۷/۳) ۱۱	(۴/۶) ۹	(۱۵/۸) ۶	۲
۲	(۵/۸) ۱۸	(۸) ۴	(۶) ۹	(۳/۶) ۷	(۷/۹) ۳	۳
۲/۵	(۰) ۰	(۰) ۰	(۰) ۰	(۱) ۲	(۲۳/۷) ۹	۴
۳	(۰) ۰	(۶) ۳	(۰) ۰	(۱/۵) ۳	(۲۶/۵) ۱۰	۵
	(۱۱) ۳۴	(۵۸) ۲۹	(۸۵/۵) ۱۲۹	(۱۹) ۳۷	(۹۴/۹) ۳۶	جمع

* اعداد داخل پرانتز درصد کارایی حذف فلزات را نشان می‌دهد.

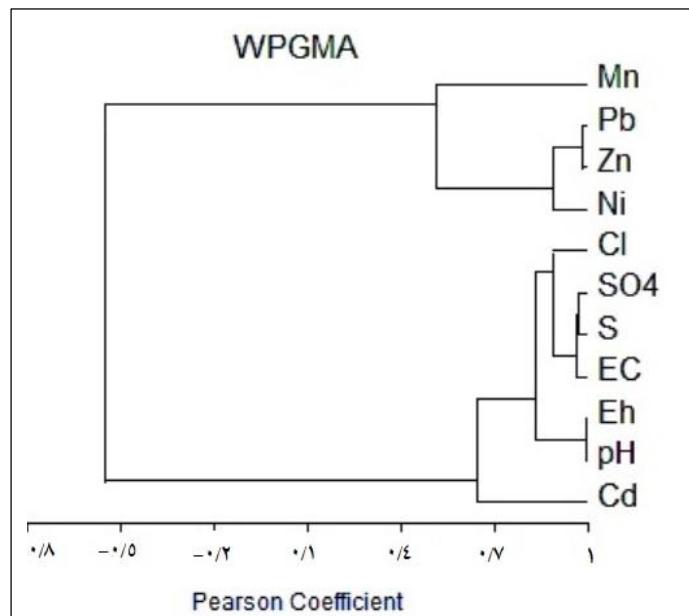
بر اساس نتایج به دست آمده در جدول شماره ۵ کمترین و بیشترین میزان حذف فلزات سنگین به ترتیب مربوط به منگنز (۱۱ درصد) و کادمیوم (۹۴/۹ درصد) می‌باشد. بیشترین مقدار جداسازی فلزات نیکل، روی و سرب در شوری ۱ (قسمت در هزار) رخداده است. بیشترین حذف منگنز در شوری ۲ (قسمت در هزار) اتفاق افتاده است. همچنین بیشترین حذف فلز کادمیوم در شوری ۲ (قسمت در هزار) رخداده است. همچنین قابل توجه است که لخته سازی عناصر کادمیوم، نیکل و روی در شوری ۱-۲ (قسمت در هزار) کاهش یافته، سپس لخته سازی فلزات کادمیوم و نیکل در شوری ۲-۳ (قسمت در هزار) افزایش پیدا کرده ولی در این محدوده شوری لخته سازی فلز روی صورت نگرفته است. لخته سازی دیگر فلزات مورد مطالعه (سرب و منگنز) در شوری ۱/۵ (قسمت در هزار) کاهش می‌یابد و در شوری ۲ (قسمت در هزار) افزایش یافته سپس در شوری ۳-۲ (قسمت در هزار) کاهش می‌یابد. مقدار حذف فلزات مورد مطالعه در رودخانه جراحی به شرح زیر است:

Cd (۱۱ درصد) > Zn (۸۵/۵ درصد) > Pb (۵۸ درصد) > Ni (۱۹ درصد) > Mn (۹۴/۹ درصد)

نرخ لخته سازی فلزات سنگین در طول اختلاط مصبی در شکل ۳ نشان داده شده است. بر اساس دندروگرام آنالیز خوشها ای فلزات منگنز، سرب، روی و نیکل با ضریب تشابه نسبتاً بالایی به یکدیگر متصل شده‌اند. کلیه پارامترهای مورد مطالعه یعنی هدایت الکتریکی، شوری، پتانسیل کاهش، سولفات، کلراید و پهاش تحت ضرایب تشابه نسبتاً بالا و معنی‌دار به فلز کادمیوم متصل شده‌اند (شکل ۴).



شکل ۳: ارتباط بین نرخ لخته سازی فلزات سنگین و شوری (۱۳۹۶).



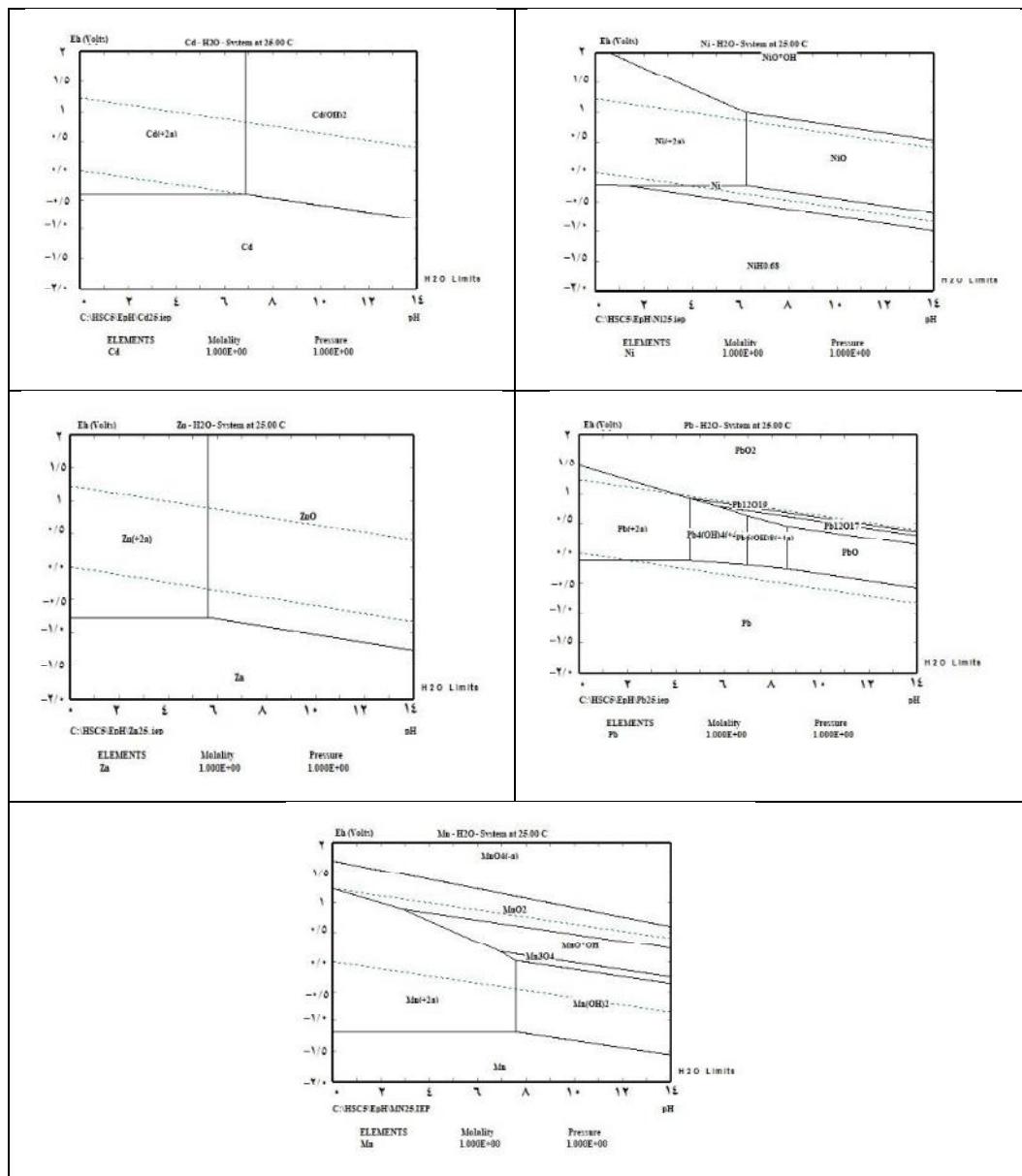
شکل ۴: آنالیز خوش‌سایی فلزات سنگین (۱۳۹۶).

میانگین دبی آب تخلیه شده از رودخانه جراحی به داخل خور موسی ۱/۸ میلیارد مترمکعب در سال می‌باشد و غلظت اولیه فلزات کلوئیدی در آب رودخانه جراحی، بار محلول عناصر در آب رودخانه، مقدار عناصر حذف شده طی فرآیند لخته سازی و درنهایت بار محلول فلزات حمل شده به دریا به شرح جدول شماره ۶ می‌باشد.

جدول ۶: میانگین بار محلول عناصر وارد شده به خور موسی قبل و بعد از فرآیند لخته سازی (۱۳۹۶).

عنصر	غلظت در آب رودخانه (میلی گرم بر لیتر)	مقدار حمل شده به دریا (سال/تتن)	مقدار در آب رودخانه (سال/تتن)	حذف شده از طریق لخته سازی (سال/تتن)
Cd	۳۸	۶۸/۲۱	(۶۲/۲۲) ۶۴/۷	۳/۵۱
Ni	۱۹۳	۳۴۶/۵	(۹۲/۶۱) ۶۵/۸	۲۸۰/۷
Zn	۱۵۱	۲۷۱	(۷۳/۴۷) ۲۳۱/۷	۳۹/۳
Pb	۵۰	۹۰	(۶۶/۶۷) ۵۲	۳۸
Mn	۳۱۱	۵۵۸/۳	(۶۶/۶۷) ۶۱/۴	۴۹۶/۹
مجموع	-	۱۳۳۴/۰۱	۴۷۵/۶	۸۵۸/۴۱

به منظور تعیین گونه‌های فلزات، دیاگرام Eh/pH برای هر آکواریوم ترسیم شده است. شکل ۵ دیاگرام‌های Eh-pH برای گونه‌های فلزات مورد مطالعه را نشان می‌دهد.



شکل ۵: دیاگرام‌های Eh-pH و وضعیت لخته سازی فلزات سنگین در رودخانه جراحی (۱۳۹۶).

بحث و نتیجه‌گیری

مطالعه نرخ لخته سازی فلزات کادمیوم، نیکل، روی، سرب و منگنز طی اختلاط آب رودخانه جراحی با آب خور موسی به منظور بررسی اثرات پارامترهای فیزیکوشیمیایی در بازدهی حذف این فلزات نشان داد که لخته سازی Cd, Zn, Ni, Pb و Mn در رژیم شوری ۱ تا ۳٪ رخداده است. بالاترین بازدهی حذف فلزات مورد مطالعه (به جز فلز کادمیوم) در شوری ۱-۲٪ رخداده است و برای کادمیوم بهترین نتیجه حذف در شوری ۲-۲/۵٪ اتفاق داده است. لخته سازی فلزات سنگین آهن، روی، سرب و منگنز طی اختلاط آب رودخانه گرگان رود با آب دریای خزر در شوری بین ۰/۳ تا ۴/۴٪ رخداده است و حداقل حذف این فلزات در گستره‌های پایین شوری بین ۱۶-۲۰٪ می‌باشد (Fazelzadeh *et al.*, 2012).

همچنین نتایج حاصله از تحقیق حاضر مشابه سایر تحقیقات بوده است (Bewers *et al.*, 1974; Duinker and Nolting, 1976). مطالعه لخته سازی فلزات سنگین روی و کادمیوم در مصب رودخانه شلت در دریای شمال نشان می دهد در شوری ۲ (قسمت در هزار) مقدار جداسازی این فلزات ۴ برابر بیشتر از شوری ۱۵ (قسمت در هزار) است (Gerringa *et al.*, 2001). براساس مطالعه انجام شده در مصب رودخانه تانگسی (Li *et al.*, 2010) بر روی دریاچه چاهو، روند حذف فلزات سنگین طی فرآیند لخته سازی به شرح $\text{Cu} > \text{Cd} > \text{Zn} > \text{Pb} > \text{Cr}$ بوده است (بر روی دریاچه چاهو، روند حذف فلزات سنگین طی فرآیند لخته سازی به شرح $\text{Cr} > \text{Cu} > \text{Pb} > \text{Zn}$ بوده است و بیشترین کاهش فلزات سنگین در شوری های کمتر از ۳ (قسمت در هزار) رخ داده است (Xiaofeng *et al.*, 2017). براساس مطالعه النجام شده مشابه با تحقیق حاضر طی فرآیند لخته سازی، میزان جداسازی فلزات سنگین Cu و Pb به ترتیب ۴۸ درصد، ۶۵ درصد و ۴۱ درصد می پاشند (Andrew *et al.*, 2018). مطابق نتایج تحقیق بدست آمده از لخته سازی Victor *et al.*, 2018) طبیعی آب شیرین و پساب سور، جداسازی COD حدود ۹۴ درصد و همچنین کاهش کربن ۷۴-۸۹ درصد بدست آمده است (Victor *et al.*, 2018).

نتایج تجزیه و تحلیل آماری نشان می دهد که حداقل بارزهی حذف در بین فلزات مورد مطالعه مربوط به کادمیوم است. نمودار دندروگرام آنالیز خوشای نشان می دهد که رفتار ۴ عنصر (منگنز، سرب، روی و نیکل) در محیط مصبی مشابه است و عامل یکسانی فرآیند لخته سازی این عناصر را کنترل می کند. همچنین می توان نتیجه گرفت که کلیه پارامترهای مورد مطالعه یعنی هدایت الکتریکی، شوری، پتانسیل کاهش، سولفات، کلراید و پ هاش عامل کنترل کننده لخته سازی فلز کادمیوم می باشند و تأثیری در کنترل غلظت سایر عناصر موردنظری ندارند بلکه موجب کاهش لخته سازی این عناصر می گردند. درنتیجه کلیه پارامترهای مورد مطالعه و فلز کادمیوم اثر معکوس بر لخته سازی سایر فلزات مورد مطالعه شامل منگنز، سرب، روی و نیکل در مصب رودخانه جراحی دارند؛ که این با نتایج حاصله از سایر تحقیقات مشابه در این زمینه، همخوانی دارد (Fazelzadeh *et al.*, 2012; Karbassi *et al.*, 2015). به منظور شناسایی فاکتورهای مؤثر جهت حذف این فلزات در مصب موردمطالعه، نیاز به تحقیقات آتی می باشد. فرآیند لخته سازی در تحقیق حاضر با دیگر تحقیقات مشابه در جدول ۷ مقایسه شده است.

جدول ۷: مقایسه فرآیند لخته سازی در مصب جراحی با سایر مصب های کشور.

نام مصب	دبی متوسط سالانه روودخانه (مترمکعب در سال)	دور	جراحی (تحقیق حاضر)			
نرخ لخته کمترین سازی (%)	کمترین عنصر لخته شده	بیشترین عنصر لخته شده	عامل مؤثر در لخته سازی شوری مؤثر در لخته سازی (%)	درباره رود		
۱۱-۹۵	Mn	Cd	pH، شوری، Cl^- و SO_4^{2-} و Eh ، به جز کادمیوم اثر معکوس (EC)	۱-۳	$179/5 \times 10^6$	
۶۳-/۲۳ ۵۲/۹۷	Cu	Fe	pH	۰/۶-۱	$1368/5 \times 10^6$	گرگان رود
۴/۸۶-۲۵	Pb	Ni	pH، شوری، EC و TDS معکوس)	۱-۲/۵	140×10^6	سرداب رود
۴۸-۷۵	Cu	Mn	pH، (شوری، سولفات و کلراید، EC و Eh اثر معکوس)	۲-۶	$153/8 \times 10^6$	زرینه رود

نتایج آزمایش‌ها نشان داد که بدون فرآیند لخته سازی، مقدار عناصر کلوئیدی که از رودخانه جراحی به خور موسی وارد می‌شود به شرح زیر است: کadmیوم ($68/21$) تن در سال، نیکل ($346/5$) تن در سال، روی (271 تن در سال)، سرب (90 تن در سال) و منگنز ($558/3$) تن در سال). با این حال، پس از فرآیند لخته سازی، مقدار این عناصر محلول به طور چشمگیری به ترتیب به $3/51$, $3/8$, $3/9/3$, $280/7$, 11 و $496/9$ تن در سال برای Cd , Ni , Zn , Pb و Mn کاهش می‌یابد. نتایج این تحقیق نشان می‌دهد که مقدار $94/9$, $85/5$, 19 , $8/5$ و 58 درصد به ترتیب از بار محلول فلزات کadmیوم، نیکل، روی، سرب و منگنز طی اختلاط مصی ب حالت نامحلول در می‌آید. درنتیجه کل بار آلودگی ورودی به خور موسی از مقدار $1/0$ به $1334/41$ تن در سال کاهش می‌یابد. می‌توان نتیجه گرفت که فرآیند لخته سازی طبیعی از ورود حجم زیادی از فلزات محلول رودخانه به خور موسی جلوگیری کرده و بار آلودگی فلزات را در یک پروسه طبیعی کاهش می‌دهد. مطالعه در مصب رودخانه زرینه‌رود نشان داده است که بار آلودگی فلزات ورودی به دریاچه ارومیه از مقدار $730/23$ به $212/2$ تن در سال کاهش می‌یابد (سیزعلیبور، ۱۳۹۱). بنابراین، اهمیت فرآیند لخته سازی در خودپالایی طبیعی نواحی مصی اثبات شده است. بر اساس نتایج به دست آمده از دیاگرام Eh/pH , فلزات کadmیوم و سرب به صورت یون آزاد، فلز روی به صورت اکسید، فلز نیکل به صورت هیدرید و فلز منگنز به فرم هیدروکسید مشاهده شده‌اند. وضعیت این گونه‌ها با نتایج اطلس دیاگرام‌های Eh-pH بر اساس Eh و pH مربوطه همخوانی خوبی دارد (Takeno, 2005). بر اساس مطالعه صورت گرفته بر روی مصب رودخانه گرگان رود، فلز مس به صورت جامد، فلزات آهن و منگنز به صورت یون آزاد و فلز روی به فرم هیدروکسید مشاهده شده‌اند (Fazelzadeh et al., 2012).

سپاسگزاری

نویسنده‌گان این مقاله از آقای بابک رفیعی نژاد و کارشناسان آزمایشگاه محیط‌زیست دانشگاه آزاد اسلامی واحد اهواز به خاطر همکاری در انجام آزمایش‌ها مربوط به تحقیق حاضر تشکر و قدردانی می‌نمایند.

منابع

- افشین، ی.، ۱۳۷۳. رودخانه‌های ایران. جلد دوم، وزارت نیرو، شرکت مهندسین مشاور جاماب، صفحات ۶۴-۶۳.
- سیزعلیبور، س.، ۱۳۹۱. بررسی مکانیسم‌های مؤثر در فرآیند لخته سازی عناصر سنگین طی اختلاط آب شیرین با آب دریاچه ارومیه. رساله دکتری، دانشگاه آزاد واحد علوم و تحقیقات.
- Abdolahpur Monikh, F., Safahieh, A., Savari, A. and Doraghi, A., 2013.** Heavy metal concentration in sediment, benthic, benthopelagic, and pelagic fish species from Musa Estuary (Persian Gulf). Environmental Monitoring and Assessment, 185: 215-222.
- Agah, H., Hashtroodi, M.S. and Baeyens, W., 2012.** Trace Metals and Major Elements in Sediments of the Northern Persian Gulf. Journal of the Persian Gulf (Marine Science), 3: 45-58.
- Andrew, H., Peter, V., Jonathan, W., Luca, A., Carlos, C., Gabriela, D. and Elise, C., 2018.** Coagulation-flocculation process with metal salts, synthetic polymers and biopolymers for the removal of trace metals (Cu, Pb, Ni, Zn) from municipal wastewater. Clean Technologies and Environmental Policy, 20: 393-402.
- Bainbridge, Z.T., Wolanski, E., Álvarez-Romero, J.G., Lewis, S.E. and Brodie, J.E., 2012.** Fine sediment and nutrient dynamics related to particle size and floc formation in a Burdekin River flood plume, Australia. Marine pollution bulletin, 65: 236-248.
- Bewers, J.M., Macaulay, I.D. and Sundby, B., 1974.** Trace Metals in the Waters of the Gulf of St. Lawrence. Canadian Journal of Earth Sciences, 11: 939-950.
- Biati, A. and Karbassi, A.R., 2012.** Flocculation of metals during mixing of Siyahrud River water with Caspian Sea water. Environmental Monitoring and Assessment, 184: 6903–6911.

- Biaty, A., Karbassi, A.R., Hassani, A.H., Monavari, S.M. and Moattar, F., 2010.** Role of metal species in flocculation rate during estuarine mixing. International Journal of Environmental Science and Technology, 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.
- Chenar, SH., Karbassi, A. R., Zaker, N.H. and Ghazban, F., 2012.** Electroflocculation of Metals during Estuarine Mixing (Caspian Sea). *Journal of Coastal Research*, pp.1–8.
- Comans, R.N. and Van Dijk, C.P.J., 1988.** Role of complexation processes in cadmium mobilization during estuarine mixing. *Nature*, 336 (6195): 151–154.
- Currie, D.R. and Small, K.J., 2005.** Macro benthic community responses to long-term environmental change in an east Australian sub-tropical estuary. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 63: 315–331.
- De Mora, S., Fowler, S. W., Wyse, E. and Azemard, S., 2004.** Distribution of heavy metals in marine bivalves, fish and coastal sediments in the Gulf and Gulf of Oman. *Marine Pollution Bulletin*, 49: 410–424.
- Dobson, M. and Frid, C., 2008.** Ecology of aquatic systems. Oxford University Press.
- Duinker, J. C. and Nolting, R. F., 1976.** Distribution model for particulate trace metals in the rhine estuary, Southern Bight and Dutch Wadden Sea. *Netherlands Journal of Sea Research*, Vol.10, PP.71–102.
- Fazelzadeh, M., Karbassi, A. and Mehrdadi, M., 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 Research*, 6: 391–398.
- Gerringa, L. J. A., de Baar, H. J. W., Nolting, R. F. and Paucot, H., 2001.** The influence of salinity on the solubility of Zn and Cd sulfides in the Scheldt estuary. *Journal of Sea Research*, 46(3-4): 201–211.
- Guinder, V., Popovich, C. and Perillo, G., 2012.** Phytoplankton and physicochemical analysis on the water system of the temperate estuary in South America: Bahía Blanca Estuary, Argentina. *International Journal of Environmental Research*, 6: 547–556.
- Hassani, S., Karbassi, A. and Ardestani, M., 2017.** Role of estuarine natural flocculation process in removal of Cu, Mn, Ni, Pb and Zn. *Global Journal of Environmental Science and Management*, 3: 187–196.
- Janadeleh, H., Hosseini Alhashemi, A. and Nabavi, S., 2016.** Investigation on concentration of elements in wetland sediments and aquatic plants. *Global Journal of Environmental Science and Management*, 2: 87–93.
- Karbassi, A., Bassam, S. S. and Ardestani, M., 2013.** Flocculation of Cu, Mn, Ni, Pb, and Zn during Estuarine Mixing (Caspian Sea). *International Journal of Environmental Research*, 7: 917–924.
- Karbassi, A. R., 1989.** Geochemical and Magnetic Studies of Marine, Estuarine and Riverine Sediments. Mangalore University, India.
- Karbassi, A. R., Fakhraee, M., Heidari, M., Vaezi, A. R. and Valikhani Samani, A. R., 2015.** Dissolved and particulate trace metal geochemistry during mixing of Karganrud River with Caspian Sea water. *Arabian Journal of Geosciences*, 8: 2143–2151.
- Karbassi, A. R., Nouri, J., Mehrdadi, N. and Ayaz, G. O., 2008.** Flocculation of heavy metals during mixing of freshwater with Caspian Seawater. *Environmental Geology*, 53 (8): 1811–1816.
- Levin, L. A., Boesch, D. F., Covich, A., Dahm, C., Erséus, C., Ewel, K. C., Kneib, R. T., Moldenke, A., Palmer, M. A. and Snelgrove, P., 2001.** The function of marine critical transition zones and the importance of sediment biodiversity. *Ecosystems*, 4: 430–451.
- Li, R., Shu, K., Luo, Y. and Shi, Y., 2010.** Assessment of Heavy Metal Pollution in Estuarine Surface Sediments of Tangxi River in Chaohu Lake Basin. *Chinese Geographical Science*. 20: 9–17.
- Meybeck, M., 1988.** How to establish and use world budgets of riverine materials. In: Lerman, A., Meybeck, M. (Eds.), *Physical and Chemical Weathering in Geochemical Cycles*, pp.247–272.
- Payandeh, A., Zaker, N. H. and Niksokhan, M. H., 2015.** Numerical modeling of pollutant load accumulation in the Musa estuary, Persian Gulf. *Environmental Earth Sciences*, 73: 185–196.
- Roine, A., Orklund, P. and Anttila, K., 2002.** HCS Chemistry for Windows, Chemical Reaction and Equilibrium Software with Extensive Thermochemical Database, p 268.

- Shokovitz, E. R., 1976.** Flocculation of dissolved organic and inorganic matter during the mixing river water and seawater. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, pp.831–845.
- Sundararajan, M. and Natesan, U., 2010.** Geochemistry of elements in core sediments near point claimere, the Southeast Coast of India. *International Journal of Environmental Research*, 4: 379-394.
- Takeno, N., 2005.** Atlas of Eh-pH diagrams Intercomparison of thermodynamic databases. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology Tokyo, 419: 285p.
- Victor, A., Harry, B., Huub, R. and Hardy, T., 2018.** Natural flocculants from fresh and saline wastewater: Comparative properties and flocculation performances. *Chemical Engineering Journal*. 349: 622-632.
- Xiaofeng, H., Feng, Z., Gao, Y., Chao, S., Chao, S., Zhi, G. and Ping, Z., 2017.** Coagulation–Removal of Cu, Zn, Pb, and Cr from Yangtze Estuary Using the Phragmites australis Artificial Floating Wetlands. *BioMed Research International*. 2017: 145-154.
- Zhiqing, L. E., Jianhu, Z. and Jinsi, C., 1987.** Flocculation of dissolved Fe, Al, Mn, Si, Cu, Pb and Zn during estuarine mixing. *Acta Oceanologica Sinica*, 6: 567–576.
- Zhou, X. D. and Kot, S. C., 1995.** Heavy metals ion adsorption on sediments of the Weiho and Hanji lang rivers, China. *Journal of Environmental Hydrology*, 3 (2).

