

مطالعه مصب‌ها به عنوان موازنه کننده بار فلزات سنگین بین رودخانه و دریا

علی معرفت^{۱*} و عبدالرضا کرباسی^۲

^۱دانشجوی دکترا، دانشکده محیط زیست، دانشگاه تهران، تهران، ایران

^۲دانشیار، دانشکده محیط زیست، دانشگاه تهران، تهران، ایران

تاریخ دریافت: ۱۳۹۶/۱۰/۰۶ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۷/۰۳/۰۵

چکیده

مصب‌ها مهم‌ترین منبع ورود آلودگی‌های مختلف به ویژه فلزات سنگین به دریا به شمار می‌آیند. در این تحقیق ذرات معلق رودخانه سفیدرود جمع‌آوری شده و در آزمایشگاه تحت فرایندهای تجزیه کامل و چندمرحله‌ای قرار می‌گیرند. به منظور بررسی نقش ناحیه اختلاط مصبی بر سرنوشت فلزات سنگین قبل از ورود به دریا، مصب به صورت آزمایشگاهی شبیه‌سازی و آزمایش‌های جذب و دفع فلزات سنگین نسبت به ذرات معلق توسط فرایندهای تجزیه کامل و چندمرحله‌ای انجام شد. بر اساس آزمایش جذب و دفع با ورود ذرات معلق به ناحیه اختلاط مصبی، دو فلز منگنز و مس به ترتیب به میزان‌های ۵۳۱ و ۵/۴ پی‌پی‌ام از سطح ذرات معلق جدا می‌شوند، در حالی که ذرات معلق دو فلز روی و سرب را به ترتیب با میزان‌های ۱۹ و ۸ پی‌پی‌ام جذب می‌کنند. فلز نیکل رفتاری خوددار از خود نشان می‌دهد و نه جذب ذرات معلق و نه دفع از سطح آنها می‌شود. شاخص RAC نشان داد که تغییرات محیط مصبی تأثیر ناچیزی بر رفتار دفعی یا جذبی فلزات مس، روی، سرب و نیکل دارد، اما در عین حال تغییرات جزئی فیزیکی یا شیمیایی در محیط مصب می‌تواند باعث دفع بیشتر این فلز از سطح ذرات معلق شود.

کلیدواژه‌ها: مصب، رسوبات معلق، تفکیک شیمیایی، فلزات سنگین.

***نویسنده مسئول:** علی معرفت

E-mail: Ali.marefat@ut.ac.ir

۱- پیش‌نوشتار

به‌طور کلی می‌توان گفت که با حرکت رودخانه به سمت دریا و آغاز اختلاط آب شور و شیرین به دلیل تغییرات شدید شرایط محیطی، شوری، املاح، pH و سایر شرایط، رفتار فلزات سنگین در فاز محلول و غیرمحلول دچار تغییر می‌شود و انتقال عناصر از فاز محلول به غیر محلول و به عکس در آب، رسوبات و ذرات معلق صورت می‌گیرد (Forstner, 1980). برای برآورد حقیقی بار محلول و غیرمحلول آلاینده‌های فلزی به محیط دریا تنها تعیین غلظت فلزات سنگین در فاز محلول و غیرمحلول در محیط رودخانه کافی نیست و شناخت شرایط و میزان انتقال این عناصر از فاز محلول به غیرمحلول و برعکس در مصب رودخانه، جهت تعیین و شناخت حقیقی موازنه جرمی و بار آلاینده‌های فلزی به محیط دریا ضروری است.

فرایند جذب و دفع ممکن است در طی اختلاط رودخانه با دریا تشدید و یا کند شود. این به دلیل تغییر ماهیت محیط از جمله pH، تلاطم، دما، املاح، شوری و محتوای مواد آلی و میزان اکسیژن محلول است (Duinker et al., 1980; Zwolsman and Van Eck, 1999; Fakhraee et al., 2017). بنابراین ممکن است عناصر سنگین در ذرات و رسوبات، هنگام اختلاط با آب دریا در مصب‌ها بدون تغییر در ذرات باقی‌بمانند، از ذرات و رسوبات دفع و یا جذب ذرات و رسوبات شوند و یا ترکیبی از جذب و دفع در شوری‌های مختلف و نسبت‌های مختلف آب شور و شیرین از خود نشان دهند. همچنین فلزات سنگین محلول نیز ممکن است در مصب‌ها لخته شوند، از خود نشان تغییر فاز دهند و یا با کمترین تغییر به صورت محلول وارد دریا شوند (Karbassi and Marefat, 2017).

به‌طور کلی میزان جذب، تعویض و جایگزینی عناصر سنگین در خاک وابسته به عواملی نظیر pH، شرایط اکسایش-احیا، طبیعت جاذب و خصوصیات آن، غلظت و خواص سایر فلزات موجود، شعاع، درجه هیدراسیون و تشکیل کمپلکس‌هاست. (Alloway and Ayres, 1993; Lukman et al., 2013). در تحقیقی که Acosta et al. (2011) به تاثیر شوری بر قابلیت جابه‌جایی فلزات از ذرات خاک پرداختند، مشخص شد که شوری یک واژه کلی است و آنچه که اهمیت بیشتری دارد اجزای شوری (CaCl₂(2), MgCl₂(2), NaCl and Na₂SO₄(4)) است که بر رفتار فلزات سنگین در ذرات معلق تأثیر می‌گذارد (Acosta et al., 2011).

برای آگاهی بهتر از وضعیت پیوند عناصر سنگین در خاک‌ها و خطر آزاد شدن آنها پس از ورود ذرات خاک به درون رودخانه، روش‌های شیمیایی استخراج عناصر از فازهای پیوندی مختلف در درون خاک، توسعه داده شده است (Yong, 2001; Perin and Giacometti, 2013).

در تحقیقی روی ژئوشیمی ذرات معلق در مصب رود شلت در جنوب غربی هلند مشخص شد که غلظت عناصر در ذرات معلق در مصب با افزایش شوری کاهش می‌یابد (Zwolsman and Van Eck, 1999).

(Fakhraee (2013) در بررسی رفتار جذبی و دفعی ذرات معلق در مصب رودخانه کرگانرود به این نتیجه رسید که در اثر اختلاط آب شور دریا با آب شیرین رودخانه، سرب رفتار دفعی از خود نشان می‌دهد. در حالی که مس، نیکل، روی و منگنز جذب ذرات معلق می‌شوند. ترتیب جذب به صورت زیر است:

Cu(13.68 μg/L) > Zn(10.41 μg/L) > Ni(6.58 μg/L) > Mn(5.96 μg/L)

او با استفاده از روش تفکیک شیمیایی چهار مرحله‌ای مشخص کرد که درصد بیشتر فلزات جذب شده در پیوندهای کربناتی و سولفیدی هستند. او همچنین با استفاده از کارهای آماری مشخص کرد که روند جذب فلزات مس، روی و منگنز تحت تأثیر نترات است (Fakhraee, 2013).

(Saeedi et al. (2004) در بررسی رفتار جذبی و دفعی Fe, Cu, Zn, Mn, Ni

و Co, Cd و Pb نسبت به ذرات معلق در مصب رودخانه تجن به این نتیجه رسیدند که در نهایت پس از اختلاط کامل آب شور دریا با آب شیرین رودخانه به جز Fe و Cu که جذب ذرات معلق می‌شوند، سایر عناصر رفتار دفعی از خود نشان می‌دهند که در این میان Pb بیشترین دفع را از خود نشان می‌دهد. ایشان همچنین با استفاده از کارهای آماری به این نتیجه رسیدند که پارامترهای TOC و شوری محیط آبی، کنترل کننده رفتار Cu و پارامتر pH محیط آبی کنترل کننده رفتار Mn, Cd و Pb هستند (Saeedi et al., 2004).

هدف از این تحقیق، شناخت چگونگی تأثیر محیط مصبی رودخانه سفیدرود بر سرنوشت فلزات سنگین قبل از ورود به دریای خزر است. بدین منظور از روش‌های تجزیه کامل و تفکیک شیمیایی استفاده می‌شود که در ادامه به‌طور کامل توضیح داده شده‌اند.

۲- روش کار

به منظور نمونه‌برداری از رودخانه سفیدرود، منطقه‌ای از رودخانه در نظر گرفته می‌شود که امکان نفوذ آب شور وجود نداشته باشد. بدین منظور نمونه آب رودخانه از نقطه‌ای در حدود ۵ کیلومتری بالادست ناحیه مصب تهیه می‌شود. نمونه آب شیرین در ظرف پلاستیکی ۲۰ لیتری از قبل شسته شده با اسید نیتریک و آب مقطر جمع‌آوری می‌شود و به آزمایشگاه در تهران انتقال می‌یابد. نمونه آب شور نیز در محلی که احتمال نفوذ آب شیرین وجود نداشته باشد و در ظرف پلاستیکی ۲۰ لیتری از قبل شسته شده با اسید نیتریک و آب مقطر جمع‌آوری می‌شود و به همراه نمونه آب شیرین به آزمایشگاه شیمی آب و فاضلاب دانشگاه تهران انتقال می‌یابد. هر دو نمونه آب شیرین و شور پس از انتقال به آزمایشگاه در تهران به مدت ۲۴ ساعت، به منظور ته‌نشینی ذرات معلق و گل و لای آنها، به حالت سکون نگه داشته می‌شوند. همزمان با نمونه‌برداری آب رودخانه، ذرات معلق در ظرف ۲۰ لیتری از رودخانه جمع‌آوری و به آزمایشگاه حمل می‌شوند. ذرات معلق جمع‌آوری شده از الک ۲۳۰ گذرانده می‌شوند تا عامل رقیق‌کننده کنار رود و ذرات کوچک‌تر از ۶۳ میکرون حاصل شود. آب شور و شیرین در مقادیر مختلف با یکدیگر مخلوط می‌شوند تا شوری‌های ۱، ۱/۴، ۲/۱، ۲/۵ و ۳/۴ پی‌اس‌یو به دست آیند. سپس ذرات معلق به آکواریوم‌ها اضافه می‌شوند. شایان ذکر است که غلظت عناصر در ذرات معلق جمع‌آوری شده باید از قبل هم به صورت تجزیه کامل و هم به صورت تفکیک شیمیایی ۳ مرحله‌ای تعیین شود. پس از آنکه حدود ۲۴ ساعت از اختلاط گذشت، ذرات معلق هر آکواریوم به صورت جداگانه جمع‌آوری و غلظت عناصر هم به صورت تجزیه کامل و هم به صورت تفکیک شیمیایی ۳ مرحله‌ای اندازه‌گیری می‌شوند. در ادامه روش‌های تجزیه کامل و تفکیک شیمیایی ۳ مرحله‌ای شرح داده خواهد شد.

۳- تجزیه کامل

در مباحث ژئوشیمی زیست‌محیطی حتماً نمونه‌های جمع‌آوری شده باید از الک با روزه ۲۳۰ (معادل ۶۳ میکرون) گذرانده شوند تا عوامل رقیق‌کننده (شن و سیلیت درشت) از رسوب حذف شود و سطح ویژه متعادلی برای ادامه آنالیزهای شیمیایی در اختیار قرار گیرد. در مرحله اول حدود ۵ سی‌سی HF (اسید فلوریدریک) به ۲ گرم نمونه از الک گذرانده شده و پودر شده اضافه می‌شود و تحت دمای ۱۲۵ درجه سانتی‌گراد بر روی حمام شن حرارت داده می‌شود. پس از آنکه بشرهای تفلونی بر روی حمام شن با دمای ۱۲۵ درجه سانتی‌گراد قرار گرفتند، باید منتظر خروج دود سفید رنگ بود و بلافاصله بشر را از روی حمام شن برداشت. پس از حصول اطمینان از تبخیر HF، محلول تجزیه‌کننده بعدی اضافه می‌شود. بنابراین HF سیلیکات‌ها را تجزیه می‌کند و عنصری که به آن چسبیده آزاد می‌شود. در مرحله دوم ترکیب یک به سه اسید کلریدریک و اسید نیتریک (۳ سی‌سی اسید نیتریک و یک سی‌سی اسید کلریدریک) استفاده می‌شود تا اسید جدیدی به نام تیزاب سلطانی تولید شود. حدود ۷ سی‌سی از تیزاب سلطانی به نمونه اضافه و مجدداً بر روی حمام شن و تحت دمای ۱۲۵ درجه سانتی‌گراد حرارت داده می‌شود. پس از آنکه حدود ۶/۵ سی‌سی از این سی‌سی اسید تبخیر شد، نمونه از روی حمام شن برداشته و برای درهم شکستن مواد آلی، ۳ سی‌سی $HClO_4$ (اسید پرکلریدریک) به آن اضافه، سپس نمونه تا مرز خشک شدن حرارت داده و از روی حمام شن برداشته می‌شود تا دمای آن با دمای اتاق آزمایشگاه متعادل شود (ASTM, 2013). اینک نمونه به داخل بالن ژوژه انتقال داده می‌شود.

۴- تفکیک شیمیایی ۳ مرحله‌ای

اصولاً عناصر سنگین با رسوبات ۳ پیوند (نشان‌دهنده فاز انسان‌ساخت) تشکیل می‌دهند (Chester and Hughes., 1967):

(۱) پیوند سست و کربناتی

(۲) پیوند سولفیدی و اکسیدهای آهن و منگنز

(۳) پیوند آلی فلزی

۴-۱. پیوند سست و کربناتی

همان‌گونه که از نام پیوند مشخص است، ارتباط عناصر سنگین با ذرات بسیار سست و ضعیف است و با کوچک‌ترین تغییر در خصوصیات فیزیکی و شیمیایی محیط آبی، احتمال شکسته شدن این پیوند وجود دارد. لذا از لحاظ زیست‌محیطی یکی از مهم‌ترین پیوندها محسوب می‌شود. چرا که در اثر آزاد شدن عناصر احتمال سمی شدن محیط آبی وجود دارد. برای اینکه در آزمایشگاه بتوان این پیوند را تشخیص داد، ابتدا ۲ گرم از نمونه خشک و پودر شده به داخل ارلن مایر ریخته و سپس ۱۵ سی‌سی اسید استیک ۲۵ درصد حجم به حجم به آن اضافه می‌شود. (حجم به حجم: در بالن ژوژه ۲۵ سی‌سی اسید استیک ریخته و ۷۵ سی‌سی آب مقطر به آن اضافه می‌شود). محلول به مدت ۳۰ دقیقه تکان داده می‌شود. مناسب است تا از تکان‌دهنده‌ای صفحه‌ای با سرعت بسیار پایین استفاده شود. سپس نمونه فیلتر (واتمن) و توسط اسید کلریدریک ۱ نرمال به حجم ۵۰ سی‌سی رسانده می‌شود.

۴-۲. پیوند سولفیدی و اکسیدهای آهن و منگنز

پیوند سولفیدی به مراتب قوی‌تر از پیوند سست است و احتمال شکسته شدن آن در طبیعت کمتر وجود دارد. اما تشکیل پیوندهای سولفیدی نشان‌دهنده شرایط خطرناک شدن آب است به این معنی که سولفیدها زمانی شکل می‌گیرند که اکسیژن محیط آبی کاهش یابد. اگر انباشت مواد آلی بر روی هم افزایش یابد و اکسیژن برای تخریب مواد آلی وجود نداشته باشد، تحت این شرایط رفته رفته شرایط احیاء (محیط فاقد اکسیژن) حادث می‌شود. بنابراین با حذف اکسیژن از محیط آبی زمینه لازم برای تشکیل سولفیدهای آهن و منگنز وجود خواهد داشت. لذا تشکیل سولفیدها می‌تواند به عنوان شاخص یا زنگ خطری برای محیط آبی به شمار آید. برای شکستن این پیوند باید از هیدروکسیلامین هیدروکلراید ۰/۱ مول ($0.1 \text{ mol } (NH_2.OH.HCl)$) که در یکی از محلول‌های اسید استیک مرحله قبل تهیه شده است، استفاده کرد. حدود ۱۵ سی‌سی از این محلول به ۲ گرم از نمونه خشک و پودر شده اضافه و به مدت ۱۵ دقیقه در داخل ارلن مایر تکان داده می‌شود. سپس محلول فیلتر و با اسید کلریدریک ۱ نرمال به حجم ۵۰ سی‌سی رسانده می‌شود. هر عنصری که در این محلول توسط ICP قرائت شود دارای پیوند سولفیدی خواهد بود.

۴-۳. پیوند آلی-فلزی

تنوع مواد آلی در رسوبات زیاد است. لیکن هوموس و لیگاندها عمده‌ترین مواد آلی در رسوبات به شمار می‌روند. میل ترکیبی مواد آلی و عناصر توسط بسیاری از محققین در سراسر جهان گزارش شده است. پیوند آلی فلزی بسیار محکم است و با تغییرات عمده در خصوصیات فیزیکی و شیمیایی آب‌های فوقانی شکسته نمی‌شود و عملاً خطری را برای محیط زیست به همراه ندارد و حتی می‌تواند به عنوان پالایشگر آلودگی نیز محسوب شود. برای شناخت رابطه عناصر با مواد آلی، ۲ گرم از نمونه خشک و پودر شده به همراه ۱۰ سی‌سی آب اکسیژنه (H_2O_2) بر روی حمام آب حرارت داده می‌شود (یعنی دما هیچ‌وقت به ۱۰۰ درجه نخواهد رسید) و پس از کاهش حجم آب اکسیژنه به حدود ۱ سی‌سی، مجدداً ۵ سی‌سی دیگر آب اکسیژنه اضافه می‌شود. شایان ذکر است که آب اکسیژنه مورد استفاده حتماً باید ۳۰ درصد W/V (وزن به حجم) باشد. نهایتاً محلول با استفاده از اسید کلریدریک ۱ نرمال به حجم ۵۰ سی‌سی رسانده می‌شود. هر عنصری که در این محلول توسط ICP قرائت شود دارای پیوند آلی-فلزی است.

دستورالعمل ارزیابی ریسک یا پارامتر RAC (Risk Assessment Code) به منظور ارزیابی تحرک و دسترسی زیستی فلزات در رسوبات و ذرات معلق کاربرد دارد. در دهه‌های اخیر مطالعه در مورد امکان‌رهایی فلزات از رسوبات و ورود آنها به محیط‌های آبی مورد توجه زیادی قرار گرفته است. اولین دستورالعمل در مورد ارزیابی ریسک آلودگی رسوبات در محیط‌های آبی توسط Perin et al. (1985) ارائه شد. روش RAC بر اساس تجزیه چند مرحله‌ای و تفاوت قدرت پیوندهای فلزات با رسوبات است (Jain, 2004).

نیز وجود دارد. در جدول ۲ مقادیر فلزات سنگین در پیوندهای مختلف قبل از ورود به ناحیه مصبی و هنگام ورود به ناحیه مصبی مشخص شده است.

همان‌طور که از جدول ۲ مشخص است، دفع منگنز از ذرات معلق فقط به صورت فیزیکی است و تقریباً هیچ واکنش شیمیایی صورت نمی‌گیرد. به عبارت دیگر طی اختلاط در مصب مقداری از فلز منگنز از پیوندهای سست و کربناتی جدا و وارد فاز محلول می‌شوند.

مس هم رفتاری مشابه منگنز دارد و دفع آن تنها به صورت فیزیکی و از سطح ذرات است، با این تفاوت که محیط اختلاط مصب تأثیر کمتری بر پیوندهای سست و کربناتی و جدا شدن فلز مس از این پیوندها دارد. شاید دلیل این موضوع این باشد که غلظت اولیه مس در پیوندهای سست و کربناتی بسیار کمتر از غلظت اولیه منگنز در این پیوندهاست.

همان‌طور که گفته شد نیکل در ذرات معلق رفتاری خودادری از خود نشان می‌دهد و مطابق آنچه در جدول ۲ مشاهده می‌شود، وارد هیچ واکنش فیزیکی یا شیمیایی نمی‌شود.

در این روش فلزات در پیوندهای مختلف تجزیه می‌شوند و درصد آنها در هر یک از پیوندها مشخص می‌شود. فلزاتی که در پیوندهای ضعیف‌تری قرار دارند راحت‌تر از فلزات قرار گرفته در پیوندهای محکم‌تر رها می‌شوند. بنابراین فرض شده است که فلزاتی که در پیوندهای سست و کربناتی قرار دارند، احتمال رها شدن آنها از رسوبات و ورود آنها به محیط‌های آبی بیشتر است. جدول ۱ معیار آلودگی رسوبات به فلزات سنگین را بر اساس این شاخص نشان می‌دهد.

۵- بحث

پس از شبیه‌سازی فیزیکی مصب با استفاده از اختلاط آب دریا و رودخانه در نسبت‌های مختلف و به دست آوردن رژیم‌های شوری متفاوت (Sholkovitz, 1976)، به منظور بررسی نقش ذرات معق در سرنوشت فلزات سنگین قبل از ورود به دریا (Chester 2003)، ذرات معلق از محیط آزمایش جمع‌آوری شدند و سپس مورد تجزیه کامل و تجزیه متوالی ۳ مرحله‌ای قرار گرفتند تا مشخص شود آیا عمل دفع یا جذب فلزات تنها به صورت فیزیکی انجام می‌گیرد یا این فرایند به صورت شیمیایی

جدول ۱- دستورالعمل ارزیابی ریسک.

RAC	میزان فلز در پیوندهای سست و کربناتی (%)
بدون ریسک	<1
ریسک پایین	1-10
ریسک متوسط	11-30
ریسک بالا	31-50
ریسک بسیار زیاد	50>

جدول ۲- نتایج تجزیه کامل و تفکیک شیمیایی فلزات در آزمایش جذب و دفع.

فلز	شوری (psu)	پیوندهای سست و کربناتی (ppm)	پیوندهای سولفاتی و اکسیدهای آهن و منگنز (ppm)	پیوندهای آلی (ppm)	غلظت کل (ppm)	RAC (%)
Mn	0.32	854.9	198.3	51.7	2115	40
	1	451.5	200	54.5	1716	26
	1.4	358.5	240	52.5	1661	21
	2.1	347	231	61.5	1649.5	21
	2.5	316.7	222	62	1610.7	19.5
	3.4	310	200	64	1584	19.5
	دفع (%)	25.7	-	-	25.7	
	جذب (%)	-	0	0	0	
Cu	0.32	7.4	3.1	1.5	60	12
	1	3	1.5	1	53.6	5.5
	1.4	2.5	2.5	1.5	55.5	4.5
	2.1	3.2	.5	1.2	52.9	6
	2.5	3.2	2.8	1.2	55.2	5.5
	3.4	2	3.5	1.2	54.7	3.5
	دفع (%)	9	0	0	9	
	جذب (%)	0	0	0	0	

فلز	شوری (psu)	پیوندهای سست و کربناتی (ppm)	پیوندهای سولفاتی و اکسیدهای آهن و منگنز (ppm)	پیوندهای آلی (ppm)	غلظت کل (ppm)	RAC (%)
Ni	0.32	20	17	5.2	144.2	14
	1	18	16	5.5	141.5	13
	1.4	17.5	18	5.1	142.6	12
	2.1	18.2	15	6	141.2	13
	2.5	18.2	18	6	144.2	12.5
	3.4	17	18.5	5.5	143	12
	دفع (%)	0	0	0	0	
	جذب (%)	0	0	0	0	
Pb	0.32	6.5	14.7	5.5	38.7	17
	1	4	19	5.6	40.6	10
	1.4	2.2	26	5.5	45.7	5
	2.1	3.7	23	5.3	44	8.5
	2.5	2.5	20.5	5.4	40.4	6
	3.4	2	27.2	5.5	46.7	4
	دفع (%)	11.3	0	0	11.3	
	جذب (%)	0	32.3	0	32.3	
Zn	0.32	37.4	21.8	60	299.2	12.5
	1	35.7	26.5	61	303.2	12
	1.4	33.2	41.5	61	315.7	10.5
	2.1	36.2	41	61.1	318.8	11
	2.5	34	40	60.9	314.9	10.5
	3.4	34.5	42.5	61.4	309	11
	دفع (%)	1	0	0	1	
	جذب (%)	0	7	0	7	

جذب کرده‌اند تا از پیوندهای سست و کربناتی. چون میزان جذب این عناصر تسطی ذرات معلق بیشتر از میزان دفع آنها از ذرات معلق است. نکته قابل توجه این است که پیوندهای آلی تقریباً هیچ نقشی در جذب یا دفع هر پنج فلز نسبت به ذرات معلق ندارند. با توجه به نتایج جدول ۲ مشخص می‌شود که در اولین مرحله اختلاط آب شور و شیرین مقدار قابل ملاحظه‌ای از منگنز و مقادیر نسبتاً کمی از مس و نیکل از ذرات معلق جدا شده و وارد محیط آبی می‌شوند. سرب تنها عنصری است که به محض ورود به محیط اختلاط آب شور و شیرین جذب ذرات معلق می‌شود و فلز روی هم تقریباً نه جذب ذرات معلق می‌شود و نه دفع.

بر خلاف منگنز و مس که تقریباً که واکنش آنها با محیط اختلاط مصب به صورت فیزیکی است و پیوندهای شیمیایی به صورت جزئی در سرنوشت این دو فلز نقش دارند، سرب و روی وارد واکنش‌های شیمیایی می‌شوند. مطابق جدول ۲، دفع این دو فلز فقط به صورت فیزیکی است؛ اما جذب آنها توسط ذرات معلق به صورت شیمیایی و از طریق پیوندهای سولفیدی یا پیوندهای مرتبط با اکسیدهای آهن و منگنز است. به نظر می‌رسد روی و سرب بعد از جدا شدن از پیوندهای سست و کربناتی، جذب پیوندهای سولفاتی شده باشند. با این حال کاملاً واضح است که ذرات معلق در محیط اختلاط مصب روی و سرب جذبی را بیشتر از محیط خارج و از فاز محلول

همانطور که ملاحظه می‌شود، سرب و روی که در تحقیق حاضر رفتاری جذبی از خود نشان می‌دهند، در این تحقیق ایشان رفتار دفعی دارند. همچنین برخلاف تحقیق حاضر که مس از ذرات معلق دفع می‌شود، در این تحقیق مس جذب ذرات معلق و از فاز محلول خارج می‌شود.

در تحقیق دیگر انجام شده توسط Karbassi et al. (2014) در ذرات معلق رودخانه کرگانرود، مشخص شد که فلزات مس، روی و نیکل در اثر اختلاط آب شور دریای خزر و آب شیرین رودخانه کرگانرود از فاز محلول خارج و به ترتیب با درصد‌های ۱۰، ۶/۴ و ۴/۲ (نسبت به غلظت اولیه) جذب ذرات معلق می‌شوند. در مقابل دو فلز سرب و منگنز به ترتیب با درصد‌های ۲۲/۶ و ۳/۶ از ذرات معلق دفع و وارد فاز محلول می‌شوند. از طریق تفکیک شیمیایی عناصر می‌توان به میزان دسترسی بیولوژیکی فلزات سنگین در رسوبات و ذرات معلق پی برد. در بخش‌های قبل در رابطه میزان کل جدا شدن فلزات از ذرات معلق در اثر اختلاط مصیبه بحث شد اما باید در نظر داشت ذرات معلق ممکن در اثر تغییرات جزئی محیط مجدداً سبب آلودگی محیط شوند. در این رابطه می‌توان از شاخص RAC استفاده کرد. این شاخص بر اساس این فرض است که احتمال آزاد شدن فلزات از ذرات معلق به توزیع آنها در پیوندهای ضعیف و قوی بستگی دارد. در طول حرکت ذرات معلق در مصب، به دلیل تغییرات شرایط محیطی در اثر اختلاط آب دریا با رودخانه ممکن است که فلزات سنگین و سمی از ذرات معلق جدا شوند. شکل‌های ۱ تا ۵ میزان RAC فلزات منگنز، مس، نیکل، روی و سرب را در رژیم‌های شوری مختلف هنگام اختلاط مصیبه نشان می‌دهند.

بر اساس شکل ۱ احتمال جدا شدن بیشتر منگنز از ذرات معلق در شوری‌های اولیه زیاد است. همان‌طور که مشخص است ریسک جدا شدن بیشتر منگنز از ذرات معلق از رژیم‌های شوری ۲ پی‌اس‌یو به بعد در رده متوسط است. بر پایه معیار RAC و شکل ۲، اگر چه فلز مس در شوری‌های اولیه در رده ریسک متوسط قرار دارد اما از یک شوری به بعد در رده بی‌خطر قرار می‌گیرد. نمودارهای شکل‌های ۳ تا ۵ نشان می‌دهند که ریسک جدا شدن بیشتر فلزات نیکل، سرب و روی از ذرات معلق در هنگام اختلاط مصیبه در رده متوسط هستند.

همچنین مس رفتار نامشخصی از خود نشان می‌دهد و به‌طور پیاپی از ذرات معلق دفع و دوباره جذب می‌شود. اما به‌طور کلی رفتار دفعی غالب بر رفتار جذبی است. به‌طوری که در مجموع ۵/۴ پی‌اس‌یو فلز مس از ذرات معلق وارد محیط آبی می‌شود. مطابق جدول ۲ بعد از اینکه در اولین شوری، مقادیر قابل ملاحظه‌ای منگنز از ذرات معلق دفع و وارد محیط آبی می‌شود، از شوری‌های ۱ پی‌اس‌یو به بعد، این فلز رفتار نسبتاً خودداری از خود نشان می‌دهد. در مجموع با ورود ذرات معلق به محیط اختلاط آب شور و شیرین مقدار ۵۳۱ پی‌اس‌یو از منگنز از ذرات معلق دفع و وارد محیط آبی می‌شود.

در مجموع می‌توان اشاره کرد نیکل با مقدار جزئی ۱/۲ پی‌اس‌یو از ذرات معلق، رفتار نسبتاً خودداری از خود نشان می‌دهد.

در نهایت پس از اختلاط کامل آب دریا و رودخانه سفیدرود منگنز و مس به ترتیب زیر از ذرات معلق دفع و وارد فاز محلول می‌شوند:

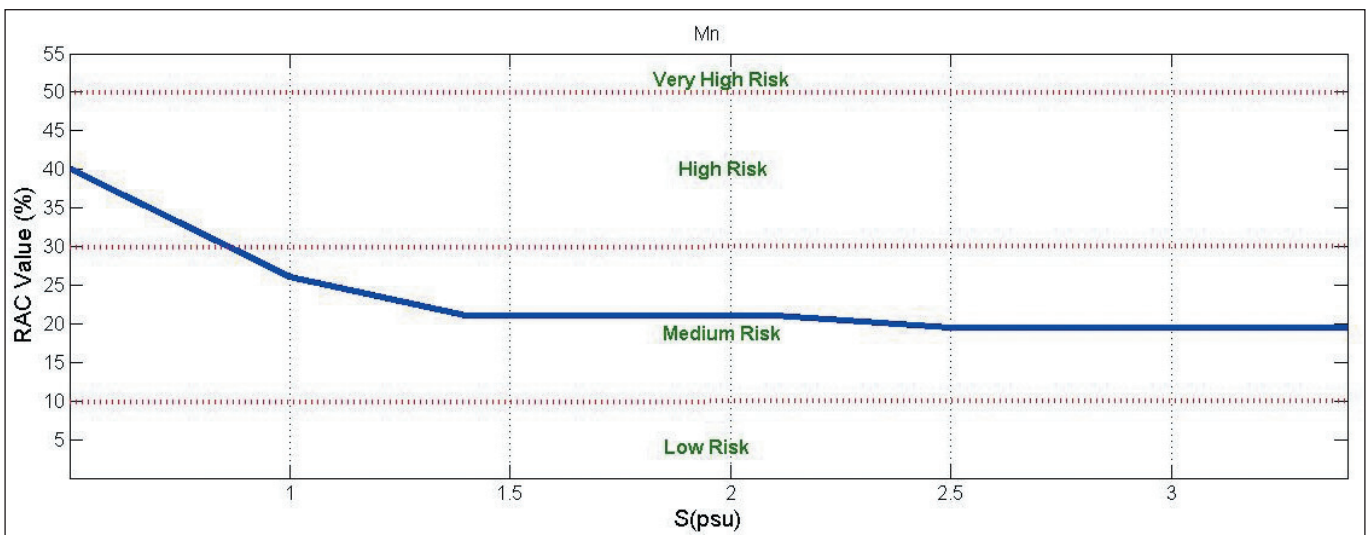
$$\text{Mn}(\%25) > \text{Cu}(\%9)$$

همچنین روی و سرب در مجموع رفتار جذبی از خود نشان می‌دهند. سرب در مجموع به میزان ۸ پی‌اس‌یو از حالت محلول خارج و جذب ذرات معلق می‌شود و رفتار غیر خودداری از خود نشان می‌دهد. روی طی ورود ذرات معلق به محیط مصیبه رفتار تقریباً خودداری از خود نشان می‌دهد اما در مجموع میزان ۱۹/۲ پی‌اس‌یو از آن جذب ذرات معلق می‌شود. در نهایت پس از اختلاط کامل آب دریا و رودخانه سفیدرود دو عنصر روی و سرب به ترتیب زیر جذب ذرات معلق و از فاز محلول خارج می‌شوند:

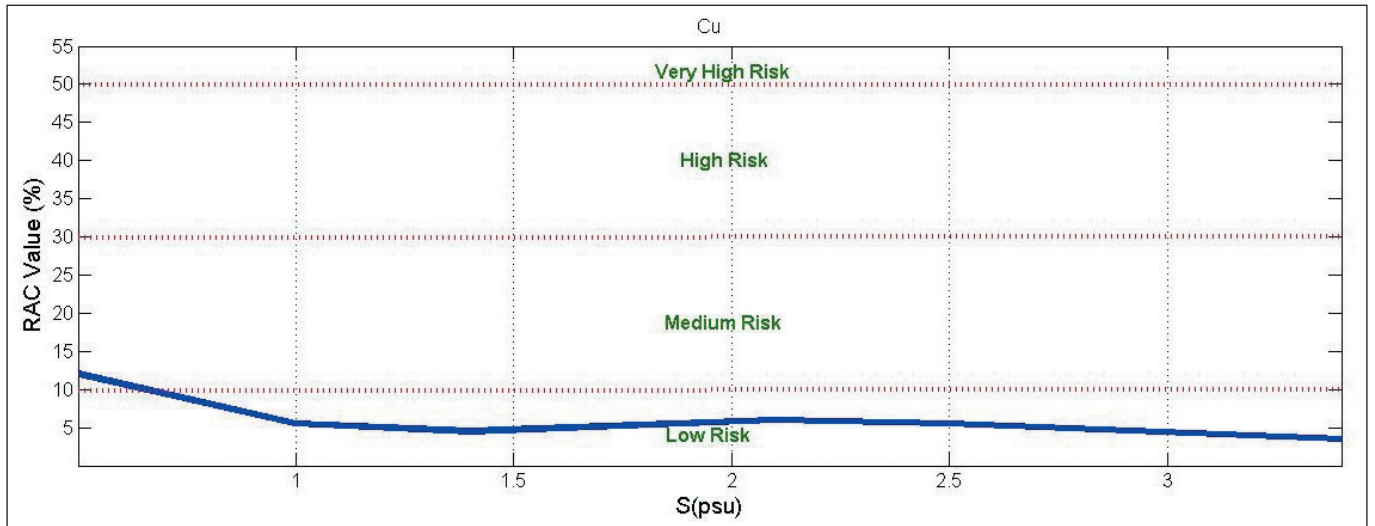
$$\text{Pb}(\%20) > \text{Zn}(\%6)$$

نتایج این تحقیق نسبتاً با تحقیقات گذشته متفاوت است. در تحقیقی که Saedi et al. (2004) خاصیت جذب و دفع ذرات معلق رودخانه تجن را در ناحیه مصیبه مطالعه کردند؛ مشخص شد که به جز مس که رفتار جذبی از خود نشان می‌دهد، سایر فلزات (سرب، منگنز، روی و نیکل) رفتار دفعی دارند و در نهایت پس از اختلاط کامل آب دریا با آب رودخانه نتایج زیر به دست آمد:

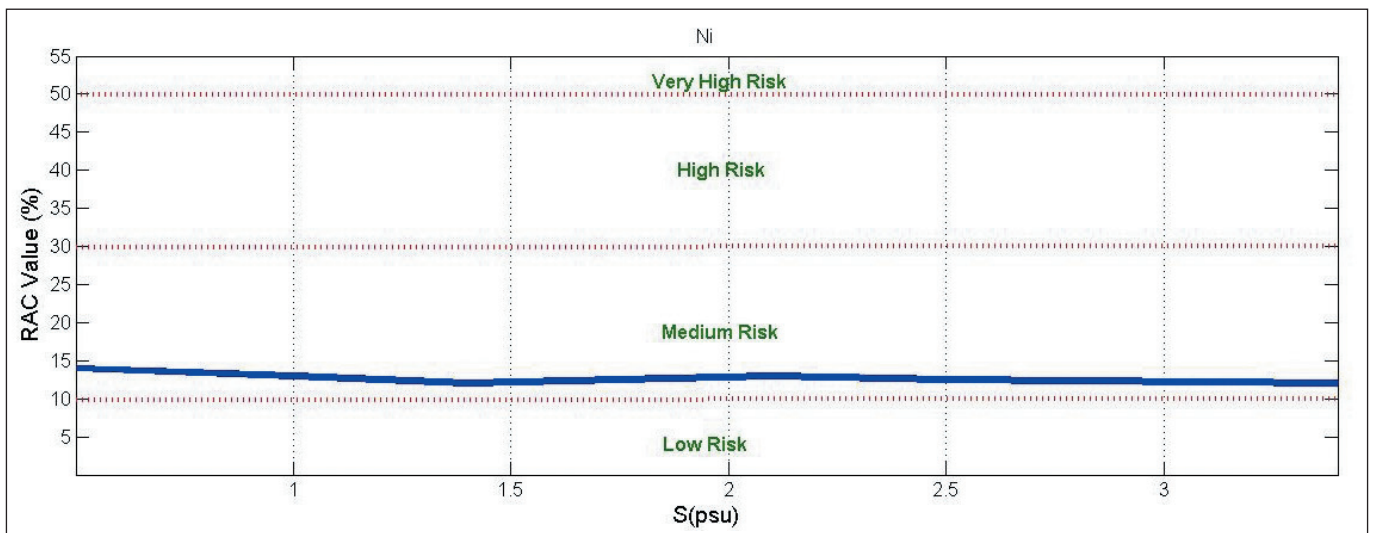
$$\text{Pb}(\%18.3) > \text{Mn}(\%9.1) > \text{Zn}(\%7.4) > \text{Ni}(\%4.4)$$



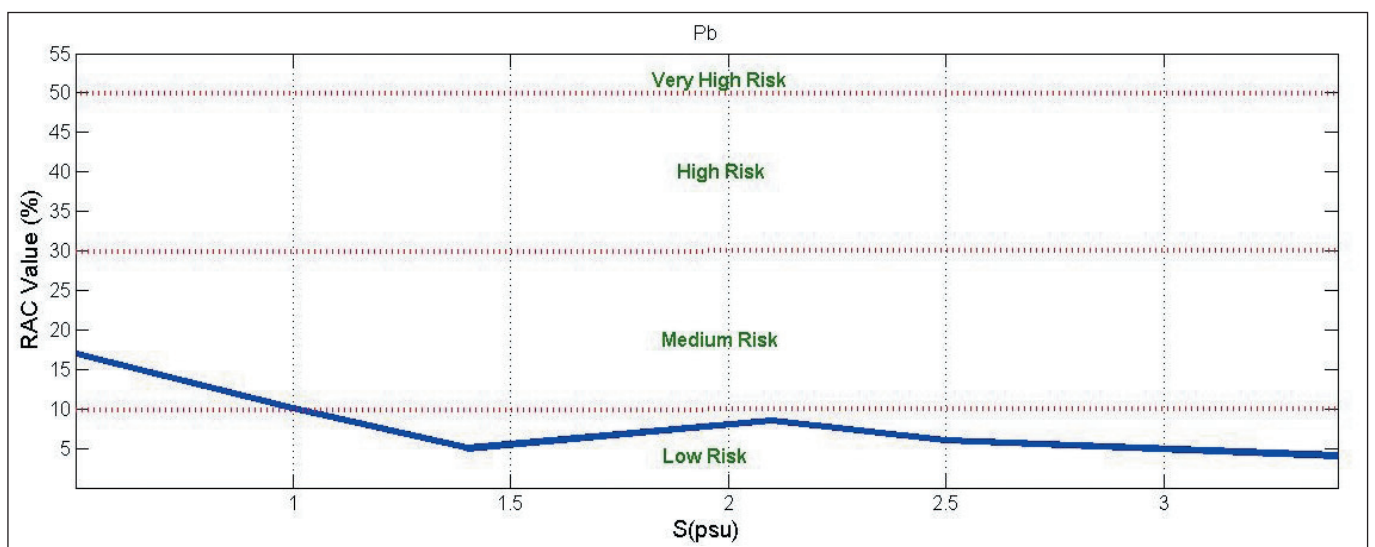
شکل ۱- ارزش RAC برای منگنز.



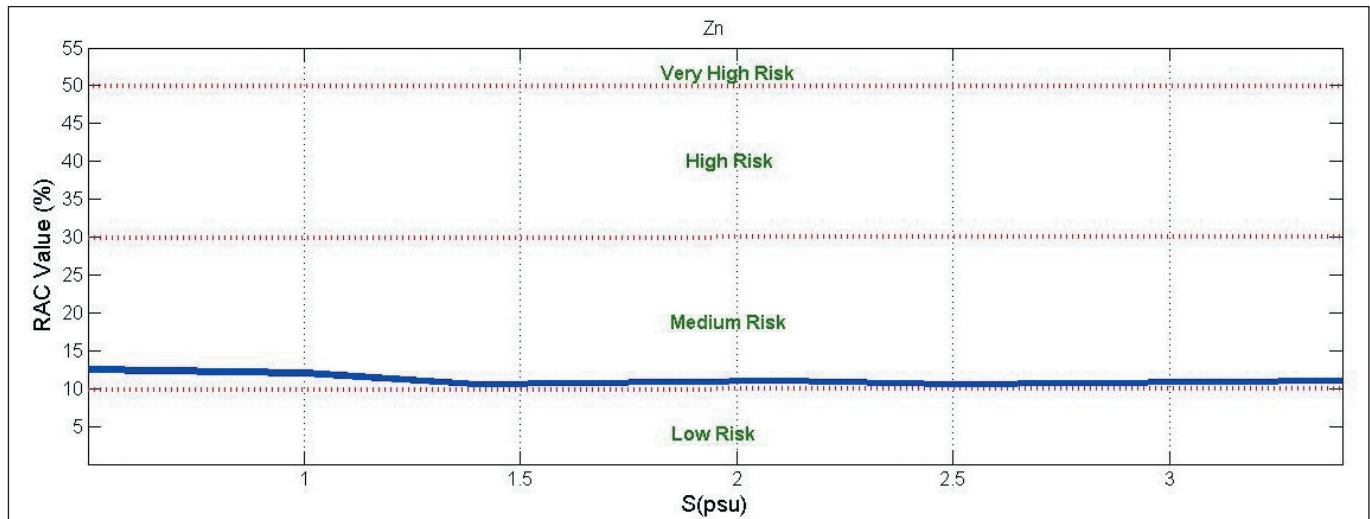
شکل ۲- ارزش RAC برای مس.



شکل ۳- ارزش RAC برای نیکل برای حالت‌های بی‌هوایی و هوایی محیط آزمایش.



شکل ۴- ارزش RAC برای سرب.



شکل ۵- ارزش RAC برای روی.

۶- نتیجه گیری

استخراج شیمیایی ۳ مرحله‌ای ذرات معلق نشان داد که به‌طور کلی در ناحیه مصبی فلزات سنگین به‌صورت فیزیکی از سطح پیوندهای سست و کربناتی جدا می‌شوند و به‌صورت شیمیایی جذب پیوندهای سولفاتی یا منگنز و آهن می‌شوند. در پایان بررسی پتانسیل آلودگی ذرات معلق بر اساس شاخص RAC نشان داد که تنها منگنز به‌خصوص در رژیم‌های شوری اولیه شانس بیشتری برای دفع از ذرات معلق دارد.

نتایج تجزیه ۳ مرحله‌ای ذرات معلق مصب رودخانه سفیدرود نشان می‌دهد که برخلاف منگنز و مس که فقط به‌صورت فیزیکی و سطحی از ذرات معلق جدا می‌شوند، روی طی یک سری واکنش‌های شیمیایی (از طریق پیوند با سولفات‌های ذرات معلق) جذب ذرات معلق می‌شود. به‌علاوه نتایج آنالیز نشان داد که سرب به‌صورت فیزیکی از سطح ذرات دفع و به‌صورت شیمیایی جذب ذرات معلق می‌شود. همچنین نتایج آنالیز

References

- Acosta, J. A., Jansen, B., Kalbitz, K., Faz, A. and Martínez-Martínez, S., 2011- Salinity increases mobility of heavy metals in soils. *Chemosphere* 85(8):1318- 1324.
- Alloway, B. J. and Ayres, D. C., 1993-*Chemical Principles of Environmental Pollution*, Chapman and Hall, 416 page (Book).
- ASTM D2013 / D2013M-12, 2012- Standard Practice for Preparing Coal Samples for Analysis , ASTM International, West Conshohocken, PA, 2012- www.astm.org.
- Chester, R. and Hughes, R. M., 1967- A Chemical Technique for the Separation of Ferro-Manganese Minerals, Carbonate Minerals and Adsorbed Trace Elements from Pelagic Sediment. *Chemical Geology* 2, 249- 262.
- Chester, R., 2003-*Marine Geochemistry*, Blackwell Science, Malden.
- Duinker, J. C., Hillebrand, M. T. J. and Nolting, R. F., 1980- The river Verd: Processes affecting the behavior of metals and organochlorines during estuating mixing. Netherlands. *Journal of Sea research* 14 (3/4): 237- 267.
- Fakhraee, M., 2013- Dissolved and particulate trace metals geochemistry during mixing of Karganrud River with Caspian Sea water. Tehran university (PhD thesis)
- Fakhraee, M., Li, J. and Kastev, S., 2017- Significant role of organic sulfur in supporting sedimentary sulfate reduction in low-sulfate environments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 213: 502-516.
- Forstner, U., 1980- Inorganic Pollutants, Particularly heavy metals in estuaries. *Chemistry and biogeochemistry of estuaries* Book. 309-348.
- Jain, C. K., 2004- Metal fractionation study on bed sediments of River Yammuna, India. *Water Research* 38(3), 569- 578.

- Karbassi, A. R. and Marefat, A., 2017- The impact of increased oxygen conditions on heavy metal flocculation in the Sefidrud estuary. *Marine Pollution Bulletin* 15;121(1-2):168- 175.
- Karbassi, A. R., Fakhraee, M., Heidari, M., Vaezi, A. R. and Valikhani Samani, A. R., 2014- Dissolved and particulate trace metal geochemistry during mixing of Karganrud River with Caspian Sea water. *Arabian Journal Geoscience* 8(4): 2143- 2151.
- Lukman, S., Essa, M.H., Dalhat Mu'azu, N., Bukhari, A. and Basheer, C., 2013- Adsorption and Desorption of Heavy Metals onto Natural Clay Material: Influence of Initial Ph. *Journal of Environmental Science and Technology* 6(1):1- 15.
- Perin, G. and Giacometti, A., 2013- Short historical review of metal speciation and distribution of five selected metals in Adriatic Sea sediments. *Ecology, Environment and Conservation* 19(3):615- 625.
- Perin, G., Craboledda, L., Lucchese, L., Cirillo, R., Dotta, L. and Orio, A. A., 1985- Heavy metal speciation in the sediments of Northern Adriatic Sea. A new approach for environmental toxicity determination. *Heavy Metals in the Environment* 2: 454-456.
- Saedi, M., Daneshvar, S. and Karbassi, A. R., 2004- Role of riverine sediment and particulate matter on adsorption of heavy metals. *International journal of Environment Science and Technology* 1(2), 135- 140.
- Sholkovitz, E. R., 1976- flocculation of dissolved organic and inorganic matter during the mixing river water and seawater. *Geochim Cosmochim.* 40 (7): 831- 845.
- Yong, R. N., 2001- *Geoenvironmental Engineering: Contaminated Soils, Pollutant Fate, and Mitigation*, CRC Press, (book).
- Zwolsman, J. J. and Van Eck, G., 1999- Geochemistry of major elements and trace metals in suspended matter of the Scheldt estuary, southwest Netherlands. *Marine Chemistry* 66(1): 91- 111.

Study of estuaries as load-balancing heavy metals between the River and the Sea

A. Marefat^{1*} and A. R. Karbassi²

¹Ph.D. Student, Environmental Faculty, University of Tehran, Tehran, Iran

²Associate Professor, Environmental Faculty, University of Tehran, Tehran, Iran

Received: 2017 December 27

Accepted: 2018 May 26

Abstract

Estuaries are considered as the most important source of different pollutants, especially heavy metals toward the lakes, seas and oceans. The research aim is to investigate the heavy metals behavior in the estuarine zone, where a Sea and a River meet each other. In this research, samples of Suspended Particulate Materials (SPMs) and water of Sefidrud River and Caspian Sea were sampled to simulate the estuary physically. Sequential extraction procedure was performed to determine heavy metals concentration in different species. Adsorption-Desorption experiment revealed that during estuarine mixing while manganese and copper are desorbed from SPMs by 531 and 5/4 ppm respectively, zinc and lead are adsorbed by 19 and 8 ppm respectively. Nickel shows a conservative behavior in the Adsorption-Desorption experiment. Risk Assessment Code (RAC) was applied in this study to determine potential of heavy metals release from SPMs as they enter estuarine mixing zone. Results show Mn is likely to release more from SPMs due to environmental changes.

Keywords: Estuary, Heavy metal, Chemical partitioning, Suspended sediment

For Persian Version see pages 241 to 248

*Corresponding author: A. Marefat; E-mail: Ali.marefat@ut.ac.ir