



پانزدهمین همایش انجمن زمین شناسی ایران

بررسی ارتباط ژئوشیمیایی بین لیتولوژی حوضه آبریز کارستی سد کارده و

آب رودخانه کارده (شمال شهر مشهد)

مجتبی حیدری زاد^{۱*} و حسین محمد زاده^۲

۱. دانشجوی هیدروژئولوژی، دانشکده علوم، دانشگاه فردوسی مشهد، ایران

۲. استادیار، مرکز تحقیقات منابع آب زیرزمینی (مناب)، گروه زمین شناسی دانشکده علوم، دانشگاه فردوسی مشهد، ایران،

کدپستی: ۹۱۷۷۵-۱۴۳۶

e. mail: amour_elle_86@yahoo.com & mohammadzadeh@um.ac.ir

چکیده

بررسی کیفیت شیمیایی آب رودخانه ها یکی از مراحل بسیار ضروری و حساس در طی مطالعه این منابع آبی می باشد. کیفیت شیمیایی آب رودخانه ها متأثر از عوامل طبیعی و مصنوعی است که از مهمترین عوامل طبیعی که بر کیفیت این منابع تاثیر گذار است می توان به نوع لیتولوژی موجود در حوضه آبریز رودخانه ها اشاره کرد. بررسی تاثیر کیفی لیتولوژی حوضه آبریز بر کیفیت آب رودخانه ها در حوضه هایی با لیتولوژی کربناته و تبخیری مثل حوضه آبریز سد کارده دارای اهمیت به سزایی می باشد. در بررسی تاثیر کیفی لیتولوژی موجود در منطقه بر شیمی آب رودخانه از نمودار های متعددی استفاده می شود که اساس کار اکثر آنها بر استکیومتری شیمیایی آب رودخانه استوار است. در بررسی نمودار های ترکیبی $[HCO_3^-]/[Na^+ + K^+]$ در مقابل $[Ca^{2+} + Mg^{2+}]/[HCO_3^-]$ و Mg^{2+}/Ca^{2+} در مقابل Na^+/Ca^{2+} این مطلب آشکار می شود که انحلال واحد های کربناته، سیلیکاته و تبخیری موجود در حوضه آبریز سد کارده بر شیمی آب رودخانه تاثیر گذاشته است. انحلال کانی تبخیری ژپیس که در ماسه سنگ های سازند شورجه رخمنون دارند سبب شده است که انحلال کانی های کربناته کلسیت و دولومیت در طی فرایند (Dedolomitization) شروع به کاهش کند. در بررسی میزان فعالیت شیمیایی یون های موجود در آب (α) و از طریق نمودار $(Log(aCa^{2+}/a(H^+)^2))$ در مقابل $(Log(aMg^{2+}/a(H^+)^2))$ برای کانی های کربناته و نمودار های $(Log(aCa^{2+}/a(H^+)^2))$ و $(Log(aMg^{2+}/a(H^+)^2))$ در مقابل $(Log(aNa^+/a(H^+)^2))$ برای کانی های سیلیکاته این مطلب آشکار می شود که کانی های کربناته کلسیت و دولومیت و سیلیکاته کائولونیت، لامونیت و کلینوکلر بیشترین انحلال را در کنار کانی سولفات ژپیس در آب رودخانه کارده دارند.

واژه های کلیدی: کیفیت شیمیایی آب رودخانه، ارتباط شیمیایی آب و سنگ، استکیومتری شیمیایی آب و

میزان فعالیت شیمیایی (α)

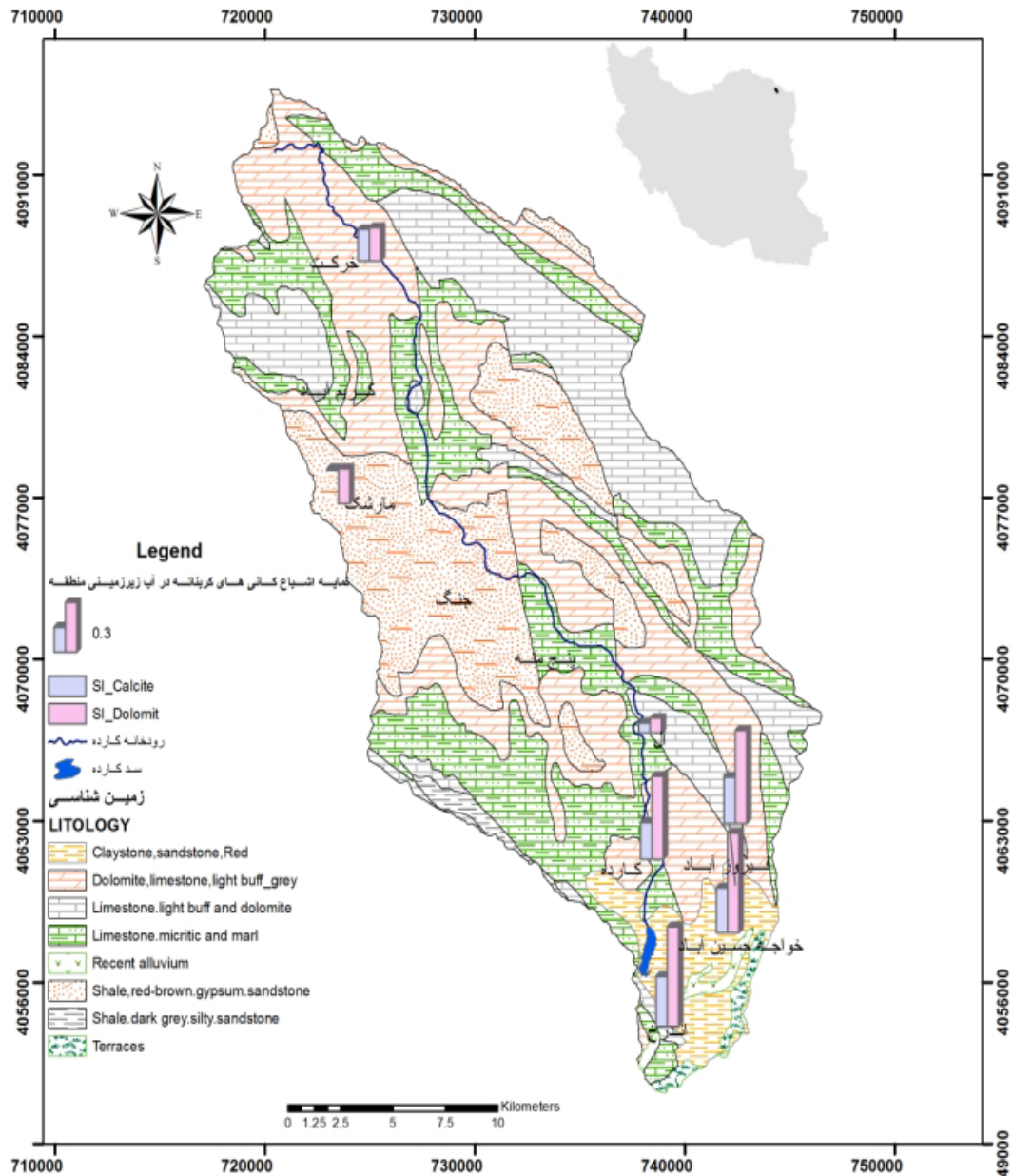
مقدمه

بررسی کیفیت شیمیایی یکی از مراحل بسیار ضروری و مهم در بررسی و مطالعه رودخانه ها می باشد. کیفیت شیمیایی آب رودخانه ها متأثر از عوامل طبیعی و مصنوعی است که کیفیت آن را تحت الشعاع خود قرار داده است که با توجه به زمان و مکانی که رودخانه در آن جریان دارد این عوامل می تواند به صورت جداگانه و یا همزمان کیفیت آب رودخانه را تحت کنترل خود در آورد. به طور کلی کیفیت آب رودخانه متأثر از ۲ منشا طبیعی کیفیت آب بارندگی و کیفیت شیمیایی لیتولوژی حوضه آبریز و منشا مصنوعی ناشی از فعالیت های صنعتی و کشاورزی است. مطالعات بسیار زیادی تا کنون در بررسی نقش لیتولوژی بر کیفیت آب رودخانه ها انجام گرفته که از مهمترین آنها می توان به (Li and Zhang, 2008; Han et al., 2010; Huh et al., 1998; Han and Liu, 2003; Li and Zhang, 2008; Han et al., 2010) اشاره کرد. اکثر مطالعاتی که بر روی نقش لیتولوژی بر کیفیت آب رودخانه ها در سرتاسر جهان صورت گرفته است این واقعیت علمی را آشکار می کند که انحلال کانی های کربناته و تبخیری در مقایسه با کانی های سیلیکاته به دلیل انحلال بیشتر نقش تعیین کننده تری را در شیمی آب رودخانه ها بازی می کنند. رودخانه کارده یکی از مهمترین رودخانه های دائمی استان خراسان رضوی است که به دلیل قرار گرفتن در منطقه پوشیده شده از سازند های کربناته کارستی شونده پتانسیل آبی بسیار مطلوبی دارد و سد کارده که یکی از منابع تامین کننده آب شرب و کشاورزی شهر مشهد است بر روی این رودخانه قرار گرفته است.

هدف از انجام این مطالعه بررسی نقش لیتولوژی حوضه آبریز کارستی سد کارده بر کیفیت آب رودخانه کارده و تعیین اثر کانی های انحلال یافته کربناته، سیلیکاته و سولفاته در آب این رودخانه می باشد.

زمین شناسی و معرفی حوضه آبریز سد کارده

حوضه آبریز سد کارده در مختصات جغرافیایی $26^{\circ} 59'$ تا $45^{\circ} 59'$ طول شرقی و $36^{\circ} 40'$ تا $36^{\circ} 58'$ طول شمالی قرار دارد و مساحت آن $431,4$ کیلومتر مربع است. این حوضه از شرق به رودخانه خورو و سر رود، از غرب به حوضه رودخانه ارداک و کوشک آباد، از شمال به ارتفاعات حرکت و از جنوب به دره اندرخ محدود می شود. حوضه آبریز سد کارده در قسمت شمالی توسط واحد های آهکی و آهکی دولومیتی سازند مزدوران واحد J_{mz1} و سنگ آهک های اولیتی واحد J_{mz3} ، در قسمت میانی از ماسه سنگ های دانه ریز سازند شوربچه K_{sh} که دارای میان لایه هایی از رسوبات تبخیری از جمله ژپس می باشد و در قسمت پایینی حوضه از آهک های شیلی واحد های J_{mz2} آهک های دولومیتی واحد J_{mz1} و رسوبات قاره ای متعلق به نئوژن Ngf تشکیل شده است. رودخانه کارده که مهمترین و تنها رودخانه دائمی در این حوضه است از ذوب برف در ارتفاعات منطقه و نیز دو چشمه کارستی (حرکت و بزرگ) واقع در شمال حوضه، سر چشمه می گیرد و پس از عبور از روستاهای حرکت در جنوب روستای مارشک به شاخه قره نو که شمال غرب حوضه را زهکش می کند می پیوندد و پس از عبور از روستاهای جنگ، پنج منه، آل و کارده در جنوب روستای کارده وارد سد کارده می شود. طول اصلی این رودخانه از محل سر چشمه تا محل ایستگاه هیدرومتری کارده 45 کیلومتر است.



شکل (۱)- نقشه زمین شناسی حوضه آبریز سد کارنده به همراه نمایه اشباع کانی های کربناته و سولفاتنه بعضی از منابع آب زیرزمینی در منطقه

مواد و روش ها

در طی این مطالعه از تعداد ۵۹ نمونه آنالیز هیدروشیمیایی آب رودخانه کارنده از سال ۱۳۸۵ تا ۱۳۸۹ استفاده شده است. پارامترهای صحرائی دما، هدایت الکتریکی و TDS نمونه های آب در فیلد توسط دستگاه Orion اندازه گیری و میزان pH نمونه های آب نیز توسط دستگاه Jenway اندازه گیری شده است. نمونه های آب رودخانه کارنده برای اندازه گیری آنیون ها و کاتیون های اصلی در ظروف ۱۰۰ سی سی از جنس PET به صورت جداگانه جمع آوری و نمونه های مربوط به آنالیز کاتیون ها توسط اسید نیتریک تا $pH > 2$ اسیدی شده است. نمونه های آب برای اندازه گیری غلظت آنیون ها و کاتیون ها به آزمایشگاه شرکت آب منطقه ای خراسان رضوی انتقال داده شده است و در آنجا در ابتدا غلظت یون بیکربنات توسط روش تیتراسیون با استفاده

از HCl ۰,۱ نرمال مشخص شده و پس از آن غلظت آنیون ها در نمونه ها توسط دستگاه Ion chromatograph و غلظت کاتیون ها توسط دستگاه Flame photometer اندازه گیری شده است. در ادامه نمایه اشباع کانی های کربناته (کلسیت، دولومیت و آراگونیت) و کانی های سولفات (ژپس و انیدریت) توسط نرم افزار PHREEQC محاسبه شده است. در نهایت برای مشخص کردن کانی های کربناته و سیلیکاته انحلال یافته در آب رودخانه میزان فعالیت شیمیایی (α) یون های کلسیم، منیزیم، سدیم و هیدروژن در آب رودخانه کارده از طریق (فرمول ۱) محاسبه شده است.

$$\alpha = \gamma(M) \quad (1)$$

که در آن α فعالیت یا اکتیویته شیمیایی، γ ضریب فعالیت و M مولاریته یون مورد نظر در آب رودخانه است. میزان γ یا ضریب فعالیت شیمیایی در نمونه های آب نیز از طریق فرمول (دبی-هوکل) (۲) و بر اساس قدرت یونی محاسبه می شود.

$$\text{Log} \gamma_{\alpha} = -A \cdot Z^2 \cdot \sqrt{I} / 1 + Ba \sqrt{I} \quad (3)$$

در آن γ ضریب فعالیت شیمیایی، Z بار یون مورد محاسبه، I قدرت یونی، a پارمتری است که مقدار آن بستگی به اندازه یون در حالت آگیری دارد و در نهایت A و B ضرایبی هستند که مقدار آنها بستگی به دما و فشار هوای محیط دارند.

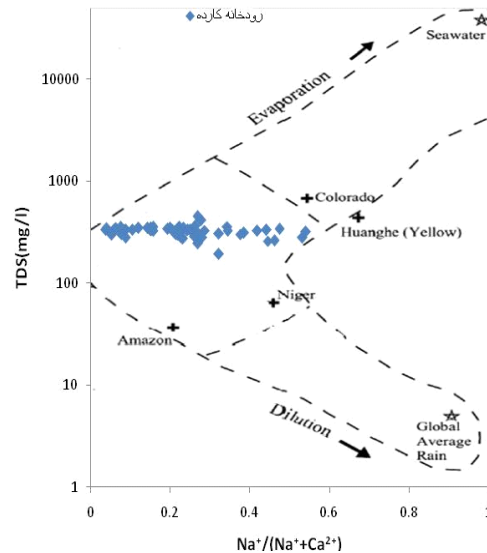
نتایج و بحث

ارتباط شیمیایی بین آب و سنگ معمولاً به صورت تبادل یونی بین آنها صورت می گیرد. قدرت تبادل یونی به عوامل مانند مدت تماس بین آب و سنگ، ظرفیت یونها، غلظت یونها، قطر یون ها هیدراته شده، قطر دانه های کانی و pH محیط بستگی دارد. تبادل یونی بین آب و سنگ می تواند نسبت یون های K^+/Na^+ ، Na^+/Mg^{2+} ، Mg^{2+}/Ca^{2+} را در آب تغییر بدهد، به عنوان مثال عبور آب از مناطق حاوی کانی دولومیت سبب افزایش نسبت Mg^{2+}/Ca^{2+} در نمونه های آب می شود. در بررسی ارتباط شیمیایی بین لیتولوژی موجود در منطقه و شیمی آب رودخانه کارده در ابتدا بایستی میزان اهمیت واحد های لیتولوژیک مختلف موجود در حوضه آبریز رودخانه نسبت به یکدیگر و در نهایت کانی های انحلال یافته در آب رودخانه کارده مشخص شود.

منشا یابی کانی هوازده در حوضه آبریز رودخانه کارده بر اساس استکیومتری آب رودخانه

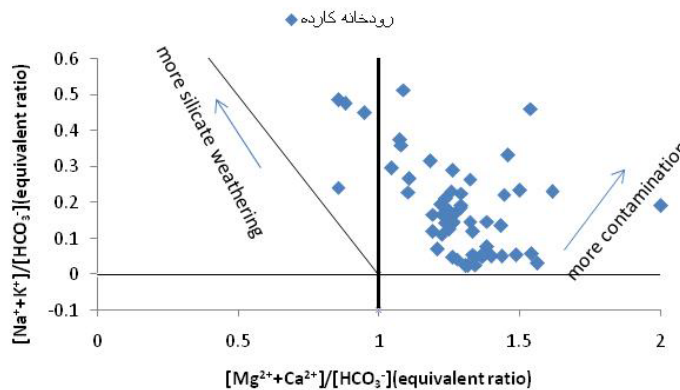
با توجه به سازندهای زمین شناسی در منطقه (شکل ۱) حوضه آبریز رودخانه کارده عمدتاً در قسمت های بالایی از واحد های آهکی و آهکی دولومیتی سازند مزدوان، در قسمت های میانی از ماسه سنگ های حاوی ژپس سازند شوربچه و در قسمت پایینی از آهک های دولومیتی سازند مزدوران و در نزدیکی روستای کارده از رسوبات نئوژن تشکیل شده است. وجود واحد های کربناته و تبخیری فراوان در حوضه که دارای انحلال بسیار بالایی هستند سبب شده که قسمت عمده ای از یون های محلول در آب رودخانه کارده از این واحد ها تامین شود. یکی از نمودار هایی که در بررسی نقش پارمترهای موثر بر کیفیت آب رودخانه ها کاربرد دارد نمودار TDS در مقابل $Na^+/(Na^++Ca^{2+})$ است (Ryu et al., 2007). بر اساس نمودار فوق (شکل ۲) شیمی آب رودخانه

کارده متاثر از واحد های لیتولوژیک موجود در منطقه است. برای مشخص کردن واحد هایی که در شیمی آب رودخانه کارده تاثیر دارند و اهمیت آنها از روش های استکیومتری و نسبت یونی استفاده می شود.



شکل (۲) - نمونه های آب رودخانه کارده بر روی نمودار TDS در مقابل $\text{Na}^+ / (\text{Na}^+ + \text{Ca}^{2+})$

بررسی واکنش هایی شیمیایی که در طی ارتباط بین آب و سنگ رخ می دهد و فرآورده های حاصل از این واکنش ها و همچنین نسبت آنها می تواند به سوالات زیادی در مورد واحد های لیتولوژیک موجود در منطقه که دچار انحلال شده اند و میزان انحلال پاسخ داده شود. یکی از نمودار هایی که بر اساس استکیومتری شیمیایی منشا کانی های انحلال یافته در آب را مشخص می کند نمودار $[\text{Na}^+ + \text{K}^+] / [\text{HCO}_3^-]$ در مقابل $[\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}] / [\text{HCO}_3^-]$ (شکل ۳) است.



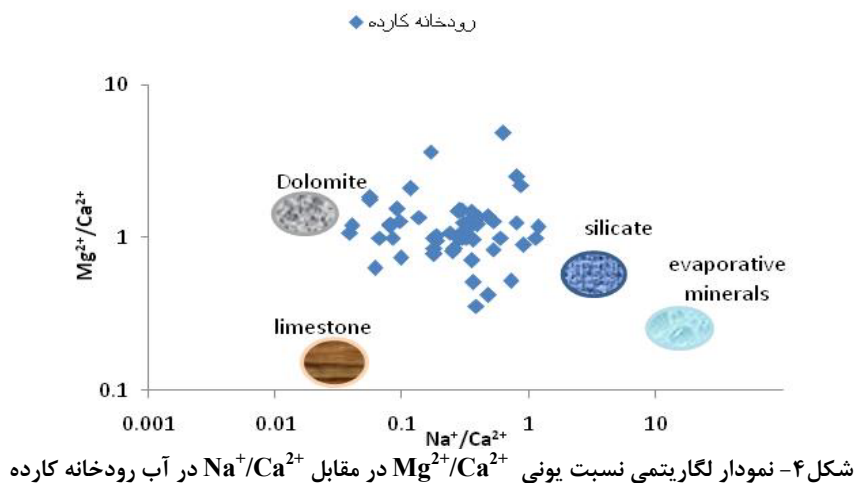
شکل ۳ - نمونه های آب رودخانه کارده بر روی نمودار $[\text{Na}^+ + \text{K}^+] / [\text{HCO}_3^-]$ در مقابل $[\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}] / [\text{HCO}_3^-]$

موقعیت داده های آب رودخانه کارده بر روی نمودار فوق نشان دهنده این مسئله است که بیشتر نمونه های در سمت راست این گراف قرار می گیرند. در این نمونه ها نسبت $[\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}] / [\text{HCO}_3^-]$ بین ۱ تا ۱,۵ و $[\text{Na}^+ + \text{K}^+] / [\text{HCO}_3^-]$ بین ۰ تا ۰,۵ متغیر است. بالاتر بودن نسبت $[\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}] / [\text{HCO}_3^-]$ نشان دهنده این

مسئله است که یون کلسیم در آب رودخانه کارده از منابع غیرکربناته ناشی از انحلال کانی تبخیری ژئوپس موجود در ماسه سنگ شورریجه تامین می شود (Han and Liu, 2003).

انحلال کانی تبخیری ژئوپس در آب رودخانه سبب می شود که علاوه بر اسید کربنیک H_2CO_3 ناشی از انحلال CO_2 هوا و خاک در آب، اسید سولفوریک H_2SO_4 ناشی از انحلال ژئوپس نیز در انحلال کانی های کربناته سهیم باشد.

از طرف دیگر نسبت $[Na^+ + K^+] / [HCO_3^-]$ بین ۰ تا ۰.۵، نشان دهنده انحلال کانی های سیلیکاته حاوی یون Na^+, K^+ در منطقه است. این مسئله را نیز می توان از نسبت آنیون های $[HCO_3^- + SO_4^{2-}]$ به کاتیون های $[Ca^{2+} + Mg^{2+}]$ در آب رودخانه کارده نیز تشخیص داد. نسبت فوق در آب رودخانه کارده همواره بالاتر از ۱ و در حدود ۱.۱ می باشد که نشان دهنده لزوم انحلال کانی های سیلیکاته حاوی کاتیون های Na^+, K^+ در برقراری توازن یونی بین کاتیون ها و آنیون ها در نمونه های آب رودخانه کارده است (Han and Liu, 2003). نمودار نسبت یونی Mg^{2+}/Ca^{2+} در مقابل Na^+/Ca^{2+} در آب (شکل ۴) واحد های لیتولوژیک موثر بر کیفیت آب رودخانه کارده را نمایش می دهد. بر اساس نمودار فوق شیمی رودخانه کارده متأثر از واحد های سیلیکاتی، تبخیری و کربناته است ولی نقش واحد های کربناته نسبت به واحد های سیلیکاتی و سولفات در آب رودخانه کارده بیشتر است (Han and Liu, 2003).



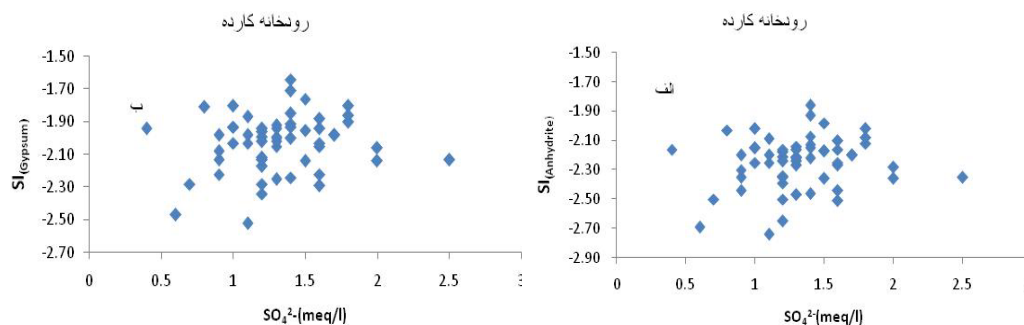
نقش انحلال کانی ژئوپس بر روی نمایه اشباع کانی کلسیت و دولومیت

انحلال کانی ژئوپس توسط اسید کربنیک (واکنش ۳) در طی فرایند (Dedolomitization) در ابتدا سبب افزایش اندک در غلظت یون کلسیم و سپس کاهش غلظت ناشی از فرایند اشباع شدن کانی کلسیت می شود، در این هنگام کانی دولومیت شروع به انحلال نموده و غلظت یون منیزیم در آب رودخانه کارده کمی افزایش می یابد (Ma et al., 2010).



(شکل ۵) نشان دهنده نمودار نمایه اشباع کانی های ژئوپس و انیدریت در مقابل یون سولفات است. همانگونه که از نمودار مشخص است نمایه اشباع کانی های سولفات ژئوپس و انیدریت با افزایش غلظت یون سولفات به سمت اشباع شدن پیش می روند. فرایند (Dedolomitization) که بر اثر انحلال کانی ژئوپس ایجاد

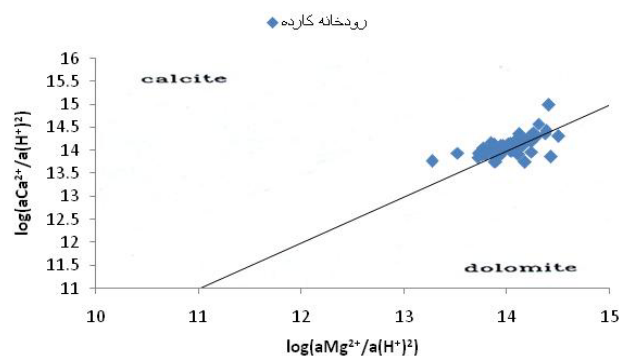
می شود یک فرایند کاملا شناخته شده مخصوصا در مناطقی است که سازند های کربناته حاوی کانی های تبخیری سولفات از جمله ژپس و انیدریت وجود داشته باشد (Ma et al., 2011).



شکل (۵) - نمودار نمایه اشباع کانی های ژپس و انیدریت در مقابل یون سولفات در رودخانه کارده

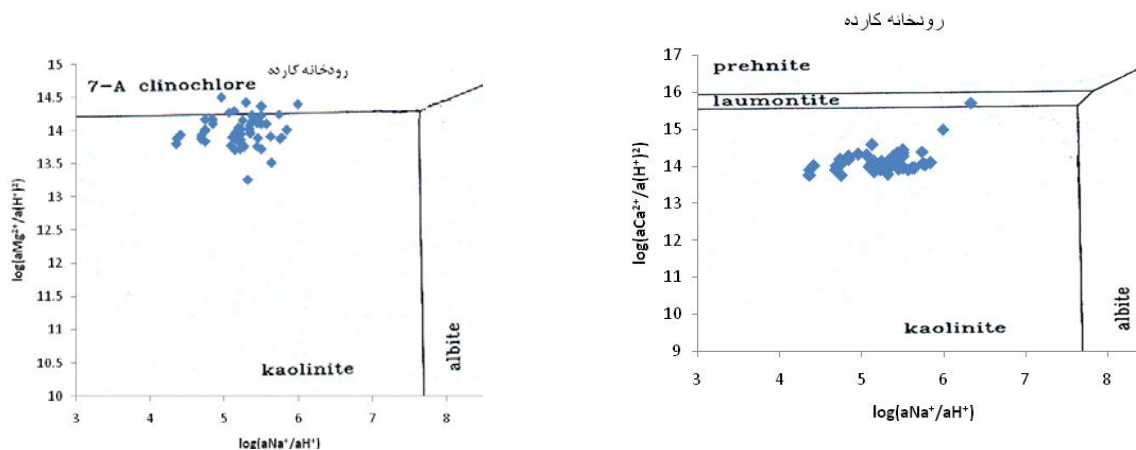
تشخیص کانی های انحلال یافته بر اساس میزان فعالیت شیمیایی یون های محلول در آب (α)

یکی از روش تعیین کانی های انحلال یافته در آب استفاده از میزان فعالیت شیمیایی یون های موجود در آب (α) است. مطالعه نمونه های رودخانه کارده در نمودار $\text{Log}(a\text{Ca}^{2+}/a(\text{H}^+)^2)$ در مقابل $\text{Log}(a\text{Mg}^{2+}/a(\text{H}^+)^2)$ (شکل ۶) نشان می دهد که انحلال کانی های کلسیت و دولومیت هر دو در شیمی آب رودخانه کارده نقش دارد ولی با توجه به این مسئله که نمونه های کمی از خط نسبت ۱:۱ به سمت کانی کلسیت منحرف شده اند نقش این کانی کربناته در شیمی آب رودخانه کارده مهم تر است.



شکل (۶) - نمودار $\text{Log}(a\text{Ca}^{2+}/a(\text{H}^+)^2)$ در مقابل $\text{Log}(a\text{Mg}^{2+}/a(\text{H}^+)^2)$ برای نمونه های آب رودخانه کارده

در نمودار های $\text{Log}(a\text{Ca}^{2+}/a(\text{H}^+)^2)$ و $\text{Log}(a\text{Mg}^{2+}/a(\text{H}^+)^2)$ در مقابل $\text{Log}(a\text{Na}^+/a(\text{H}^+)^2)$ (شکل ۷) که برای مشخص کردن کانی های سیلیکاته محلول در آب رسم می شود، اکثر نمونه های مربوط به رودخانه کارده در نمودار اول در محدوده کانی کائولونیت و تنها یک نمونه در محدوده کانی لامونیت قرار می گیرد. در نمودار دوم نیز همانند نمودار اول اکثر نمونه ها در محدوده کانی کائولونیت و تعدادی از آنها نیز در محدوده کانی کلینوکلر قرار می گیرند



شکل (۷) - نمودارهای $\text{Log}(a\text{Ca}^{2+}/a(\text{H}^+)^2)$ و $\text{Log}(a\text{Mg}^{2+}/a(\text{H}^+)^2)$ در مقابل $\text{Log}(a\text{Na}^+/a\text{H}^+)$ سمت چپ برای نمونه های رودخانه کارده

نتیجه گیری

نتیجه ایی که از این مطالعه گرفته می شود این است که شیمی آب رودخانه کارده به طور گسترده وابسته به لیتولوژی حوضه آبریز آن است. وجود واحد های کربناته و تبخیری که قسمت عمده این حوضه را پوشانده و دارای قدرت انحلالی بالایی هستند سبب شده که غلظت کاتیون های کلسیم و منیزیم و آنیون های بیکربنات و سولفات در آب این رودخانه بسیار بالا و قسمت عمده یون های موجود در آب این رودخانه را تشکیل دهند. از طرف دیگر با بررسی میزان فعالیت یا اکتیویته شیمیایی این یون ها (α) و نمودار لگاریتمی نسبت بین آنها مشخص می شود که کانی های کربناته کلسیت و دولومیت و سیلیکاته کائولونیت، لامونیت و کلینوکلر در کنار کانی سولفات زئیس مهم ترین کانی های انحلال یافته در آب رودخانه کارده هستند.

References:

- Han, G., Liu, C., 2003. Water geochemistry controlled by carbonate dissolution: a study of the river water draining Karst-dominated terrain, Guizhou Province, China. *Chemical geology* 204, 1-10.
- Han, G., Tang, Y., Xu, Z., 2010. Fluvial geochemistry of rivers draining Karst terrain in southwest China. *Journal of Asian earth sciences* 38, 65-75.
- Huh, Y., Tsoi, M., Zaitsev, A., Edmond, M., 1998. The fluvial geochemistry of the rivers of eastern Siberia. *Geochemical et Cosmochimica Acta* 62, 1657-1667.
- Lang, C., Liu, C., Zhao, Z., Li, S., Han, G., 2006. Geochemistry of Surface and ground water in Guiyang, China: Water/Rock interaction and Pollution in Karst hydrological system. *Applied Geochemistry* 21, 887.
- Li, S., Zhang, Q., 2008. Geochemistry of the Han river basin China, 1: Spatial distribution of the major ion compositions and their controlling factors. *Applied geochemistry* 23, 3535-3544.
- Ma, R., Wang, Y., Sun, Z., Zheng, C., Ma, T., Prommer, H., 2011. Geochemical evolution of ground water in carbonate aquifer in Taityuan, northern China. *Applied Geochemistry* 26, 884-897.
- Ryu, J.S., Lee, K., Chang, S., 2007. Hydrogeochemical and isotopic investigation of the Han river, South Korea. *Journal of Hydrology* 345, 50-60.