



## ارزیابی کروم افیولیت‌ها و آبهای زیرزمینی و پتانسیل آلاینده‌گی زیست‌محیطی آن در جنوب شرقی بیرجند

زهرا خالدی<sup>۱\*</sup>، حسین محمدزاده<sup>۲</sup>

(۱) دانشجوی کارشناسی ارشد زمین‌شناسی زیست‌محیطی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه فردوسی مشهد

(۲) استادیار، مرکز تحقیقات آبهای زیر زمینی (متاب)، گروه زمین‌شناسی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه فردوسی مشهد، ص.ب. ۹۱۷۷۵-۱۴۳۶

دریافت مقاله: ۱۳۹۱/۲/۱۰، پذیرش: ۱۳۹۱/۴/۲۱

### چکیده

وجود کروم (VI) در آبهای زیرزمینی به شرایط Eh و pH آب بستگی داشته و ترکیبات آن اغلب محلول و در محیطهای اکسیدکننده سمیت و تحرک بیشتری دارند. در این مقاله، ضمن بررسی تمرکز کروم در واحدهای افیولیتی جنوب شرقی بیرجند، غلظت آن در رسوبات و منابع آب زیرزمینی و همچنین پتانسیل آلاینده‌گی زیست‌محیطی آن مورد بررسی قرار گرفته است. بدین منظور، ۱۷ نمونه آب (۲ نمونه آب باران و ۱۵ نمونه آب زیرزمینی) و ۸ نمونه رسوب از رسوبات منطقه، نمونه‌برداری شده است. غلظت کاتیون‌ها (کاتیون‌های اصلی و کروم) و غلظت آنیون‌های نمونه‌های آب به ترتیب توسط دستگاههای ICP-AES و IC در آزمایشگاه هیدروژئوشیمی دانشگاه اوتاوا-کانادا، غلظت کروم نمونه‌های رسوب از روی نتایج آنالیز XRF و غلظت فازهای حاصل از عصاره‌گیری متوالی (SSE) کروم با استفاده از دستگاه جذب اتمی (AA) در آزمایشگاه ژئوشیمی دانشگاه فردوسی تعیین شده است. میانگین غلظت کروم در رسوبات و در منابع آب به ترتیب ۶۲۷ ppm و ۰/۰۲۶ ppm است و با توجه به pH رسوبات و Eh.pH منابع آب، کروم موجود در منابع آب منطقه از نوع کروم (VI) می‌باشد. همچنین نتایج عصاره‌گیری متوالی، نشان می‌دهد که بیشترین مقدار کروم به ترتیب در فازهای مواد ماندگار، متصل به اکسیدهای آهن و منگنز، متصل به کربنات، مواد آلی، تبادل پذیر و محلول است. بررسی هیدروژئوشیمی منابع آب زیرزمینی، نشان می‌دهد که میانگین غلظت TDS, EC و pH به ترتیب ۵۰۹ میلی‌گرم بر لیتر، ۱۰۴۵ μS/cm و ۸/۱ می‌باشد و غلظت یونهای SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Na<sup>+</sup>, Cl<sup>-</sup> در برخی منابع آب بیشتر از حد مطلوب WHO و استاندارد ۱۰۵۳ ملی ایران است. با توجه به تقسیم‌بندی WQI، ۲۰٪ منابع آب دارای کیفیت بسیار عالی، ۶۰٪ دارای کیفیت خوب و ۲۰٪ دارای کیفیت ضعیف هستند.

واژه‌های کلیدی: افیولیت، کروم، رسوب، عصاره‌گیری متوالی، عامل تحرک، آب زیرزمینی، WQI، بیرجند.

### مقدمه

در سرپانتینیت‌ها (اکسیدها و سیلیکات‌ها) اغلب به شکل کروم (III) بوده [۵] و غلظت کروم (VI) آنها بسیار ناچیز (بین ۰/۰۶ ppm تا ۰/۴۶ ppm) است [۶]. با وجود، این واکنشهای ژئوشیمیایی در طول هوازدگی سرپانتینیت‌ها و تشکیل خاک، مسیر اکسیداسیون را برای تشکیل کروم (VI) آماده می‌کند [۵]. زمانی که کروم (III) موجود در کانیه‌ها و سنگها به داخل آب آزاد می‌شود توسط اکسیدهای منگنز (که در پوشش سطحی کانیه‌ها و در طول شکستگیهای درون لایه‌های غنی از کروم قرار دارد)، H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>، اکسیژن محلول و گازی و اکسی هیدروکسیدهای Fe(III) به کروم (VI) تبدیل می‌شود [۷].

تمرکز عنصر کروم در سنگهای پوسته زمین به طور متوسط حدود ۱۰۰ ppm گزارش شده است و بین ۲۰ ppm (در سنگهای آذرین فلسیک مثل گرانیت) تا بیشتر از ۲۰۰۰ ppm (در سنگهای آذرین اولترامافیک و معادل‌های دگرگونی آنها) تغییر می‌کند [۱]. هوازدگی کانیه‌ها و سنگهای موجود در افیولیت‌های سرپانتینی شده، رسوبات و خاکهایی را تشکیل می‌دهد که حاوی مقدار زیادی Fe, Mg, Co, Cr, Ni, Mn و [۲] و میزان بسیار کمی Ca و Al می‌باشند و به نام "عامل سرپانتین" شناخته می‌شوند [۳ و ۴]. کروم کانیه‌های موجود

\*مسئول مکاتبات: zakhaleedi@gmail.com

اولترابازیکی جنوب بیرجند (رشته کوه باقران) قرار دارد (شکل ۲). سنگهای تشکیل‌دهنده این مجموعه بیشتر شامل پریدوتیت (اغلب هارزبورژیت و لرزولیت)، ماسه سنگ، سنگهای اولترابازیک، آمیزه رنگین، سنگهای متاسپلیتی، فلیش و شیل‌های فیلیتی می‌باشد [۱۲]. دشت بیرجند بر اساس طبقه‌بندیهای اقلیمی جزو مناطق خشک محسوب می‌شود. شیب زمین در قسمتهای شرقی زیاد و هر چه به سمت قسمتهای غربی دشت حرکت می‌کنیم، شیب آن کمتر می‌شود و سطح زمین حالت مسطح به خود می‌گیرد. سفره آب زیرزمینی دشت بیرجند از نوع آزاد و ناهمگن است. ضخامت آبرفت در بخش شرقی دشت حدود ۱۰۰ متر است ولی به علت بالا آمدن سنگ کف و شیب زیاد آن، در این قسمت لایه آب‌دار تشکیل نشده است. اما در قسمت مرکزی دشت، سنگ کف عمق بیشتری داشته و به دلیل پوشیده شدن توسط رسوبات آبرفتی دانه درشت، ضخامت لایه اشباع زیاد و مناسبترین قسمت آبخوان دشت را تشکیل می‌دهد. ضخامت آبرفت به سمت شمال کاهش یافته و فاقد لایه اشباع است. گرادیان هیدرولیکی آب زیرزمینی در شرق دشت زیاد و در قسمت میانی کم است و در خروجی دشت به دلیل ریز دانه بودن رسوبات افزایش می‌یابد. جهت جریان آب زیرزمینی از رشته کوه باقران به سمت شمال‌غرب و از شرق به غرب است [۱۳]. شکل (۱) دشت بیرجند، آبراهه‌ها، خطوط توپوگرافی و راههای دسترسی به منطقه مورد مطالعه را نشان می‌دهد.

#### روش مطالعه

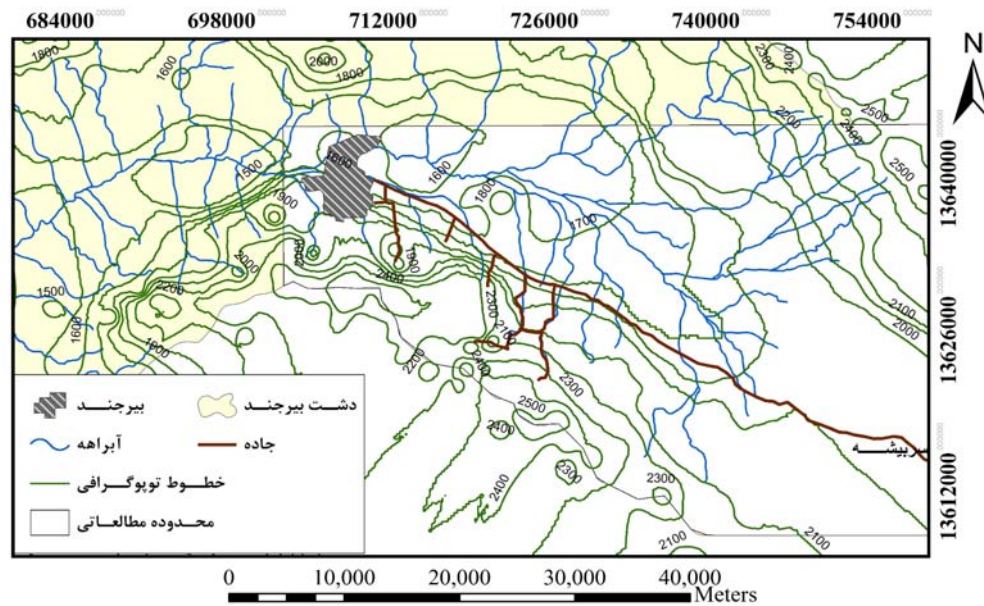
نمونه‌برداری آبهای زیرزمینی در دی ماه ۱۳۸۹ از ۳ حلقه چاه، ۱ چشمه و ۱۱ قنات (مظهر قنات) انجام شد (شکل ۲). از هر منبع آبی ۲ نمونه آب در ظروف پلی‌اتیلنی ۲۵ میلی‌لیتری، جهت آنالیز آنیونها و کاتیونها، و یک نمونه در ظروف ۵۰ میلی‌لیتری، برای اندازه‌گیری کربنات و بی‌کربنات، نمونه‌برداری و کلیه نمونه‌های آب فیلتر شده و در یخچال نگهداری شده‌اند. به ظرف نمونه‌های کاتیونی برای جلوگیری از تغییر غلظت فلزات سنگین، اسید نیتریک ( $\text{pH} \leq 2$ ) اضافه شده است.

شکل‌های مختلف کروم دارای ویژگیهای فیزیکی، موبیلیته و سمیت کاملاً متفاوت بوده و وجود آن در آبهای زیرزمینی به شرایط Eh و pH آب بستگی دارد. به طور کلی، کروم (III) به عنوان یک عنصر ضروری برای موجودات زنده در نظر گرفته می‌شود و دارای سمیت کم، نامتحرک و محدود به محیطهای احيایی است، در حالی که کروم (VI) باعث اثرات مضر بر سیستم‌های بیولوژیکی می‌شود، ترکیبات آن اغلب محلول و در محیطهای اکسیدکننده سمیت و تحرک بیشتری دارند [۱]. با توجه به این که فلزات با ترکیبات مختلفی مثل کربناتها، هیدروکسیدهای آهن و منگنز، سولفاتها، اکسیدها و مواد آلی پیوند برقرار کرده و در بافتیهای مانند سیلیکاتها قرار می‌گیرند [۸]، در نتیجه غلظت آنها در خاک و رسوب شاخص مناسبی برای تعیین آلودگی آنها در محیط نیست. بسته به این که فلزات بیشتر با چه ترکیباتی همراه باشند، پتانسیل آلاینده‌گی آنها در محیط متفاوت است. با استفاده از داده‌های به دست آمده توسط روشهای عصاره‌گیری متوالی<sup>۱</sup>، می‌توان خطرات زیست محیطی، عوامل کنترل کننده تحرک عناصر، فازهای ژئوشیمیایی متصل به خاک و چگونگی انتقال آنها در محیط را پیش‌بینی کرد [۹]. درجه و میزان تأثیرگذاری فلزات سنگین در محیط زیست به قابلیت تحرک و حلالیت فلزات بستگی دارد. این عوامل به‌نوبه خود به pH، مواد آلی، غلظت کل فلزات، میزان رطوبت، بافت و کانی‌شناسی خاک بستگی دارند [۱۰]. هدف از این تحقیق تعیین غلظت کروم در واحدهای افیولیتی و منابع آبهای زیرزمینی جنوب-شرق بیرجند و بررسی عامل تحرک، قابلیت دسترسی و پتانسیل آلاینده‌گی زیست‌محیطی کروم در محیط است.

#### موقعیت جغرافیایی، زمین‌شناسی و هیدروژئولوژی منطقه

محدوده مورد مطالعه در جنوب‌شرقی بیرجند (بخش شرقی آبخوان بیرجند) و بین طولهای ۱۲' ۵۹° و ۴۲' ۵۹° شرقی و عرضهای ۳۸' ۳۲° و ۵۲' ۳۲° شمالی قرار گرفته است (شکل ۱). از شمال به رسوبات آبرفتی دوران سوم، از غرب به ارتفاعات کوه اشکسته و کتاوه، از شرق به ارتفاعات سیاه‌کوه و از جنوب به ارتفاعات باقران محدود می‌شود [۱۱]. منطقه مورد مطالعه در میان واحدهای افیولیتی، آمیزه‌های بازیکی و

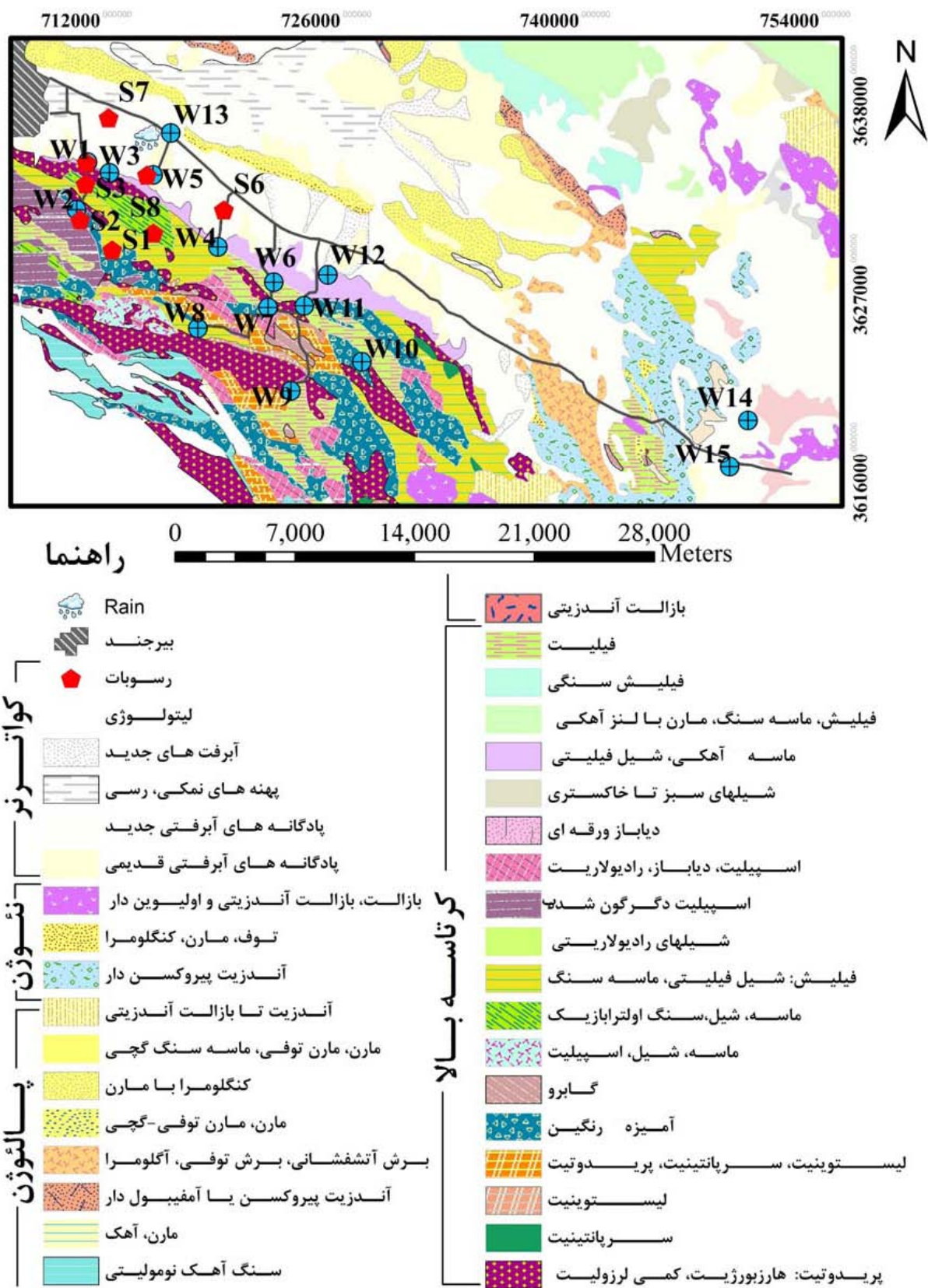
<sup>1</sup> Selective Sequential Extraction



شکل ۱. دشت بیرجند، آبراهه‌ها و راههای دسترسی به منطقه مورد مطالعه.

آب و رسوبات را نشان می‌دهد. pH شیرابه رسوبات نیز در آزمایشگاه اندازه‌گیری شد. بدین صورت که مقداری از پودر همگن رسوب با نسبت ۱:۱ (۲۰ میلی گرم خاک: ۲۰ میلی لیتر رسوب) به مدت ۵ دقیقه هم زده شد و پس از یک ساعت pH نمونه‌ها توسط pH متر اندازه‌گیری شده است [۱۳]. برای انجام عصاره‌گیری متوالی (SSE)، یک نمونه رسوب انتخاب شده و مورد آزمایش قرار گرفته است. SSE آزمایشی است که برای آزادسازی فازهای مختلف فلزات سنگین از اجزای جامد خاک [۱۴]. استفاده می‌شود و شاخصی است نیمه کمی برای تعیین قابلیت استفاده نسبی عناصر سنگین برای گیاهان و یا مهاجرت و انتقال آنها به منابع آبهای زیرزمینی [۱۵]. در این روش از حلالهای مختلف، در شش مرحله جهت استخراج فلزات از بخشهای مختلف خاک، استفاده و غلظت فلزات در این شش فاز تعیین شده است (جدول ۱). F1: شامل فلزاتی است که محلول و یا قابل حل‌اند. F2: فلزات قابل تبادل با محیطند. F3: فلزات متصل به کربناتها می‌باشد، این فاز نشان‌دهنده غلظت فلزاتی است که می‌توانند همراه با کربناتها باشند، این فاز به تغییرات pH حساس است. F4: فلزات متصل به اکسیدهای آهن و منگنز است. اکسیدهای آهن و منگنز به صورت نودول، کنکرسینون، سیمان و یا به صورت پوشش بر روی اجزای خاک وجود دارند، این اکسیدها جاذبه‌های مناسب برای عناصر ردیابند و از نظر ترمودینامیکی در شرایط بی‌هوازی ناپایدارند.

آنالیز آنیون‌ها و کاتیون‌های اصلی منابع آب به ترتیب توسط دستگاه IC (مدل DIONEX-DX-100) و دستگاه ICP-AES (مدل VISTA-PRO) در آزمایشگاه ژئوشیمی اوتاوا-کانادا انجام شده است. همچنین در خرداد ماه ۱۳۹۰ به منظور تعیین نوع کروم موجود در منابع آب Eh نمونه‌ها با استفاده از دستگاه مولتی پارامتر VWR (مدل SP90M5) و پارامترهای صحرائی دما (T)، هدایت الکتریکی (EC)، اسیدیته (pH) و کل مواد جامد محلول (TDS) نمونه‌های آب توسط دستگاه مولتی پارامتر مدل‌های HORIBO D-21 و ORION-115 در محل در هنگام نمونه‌برداری، اندازه‌گیری شده است. به منظور مقایسه اثرات لیتولوژی واحدهای سنگی منطقه بر کیفیت آبهای زیرزمینی ۲ نمونه آب باران نیز در بهمن ماه ۱۳۸۹ از جنوب شرقی بیرجند (شوکت آباد) جمع‌آوری و آنالیز شده است. پس از بررسی‌های زمین‌شناسی منطقه به منظور تعیین غلظت کروم در رسوبات منطقه و اثرات آن بر منابع آب، ۸ نمونه رسوب نیز از دشت و آبراهه‌های منتهی به قنات روستاهای علی‌آباد، رزگ، فوداج و میرعلی برداشت شده است. برای جلوگیری از تأثیرات سطحی و مواد آلی، نمونه‌های رسوب از عمق ۲۰ cm تا ۳۰ cm برداشته شده است. نمونه‌های رسوب پس از خردایش و نرمایش، از الک ۱۲۰ مش عبور داده شده و برای آنالیز XRF به منظور تعیین غلظت کروم، به آزمایشگاه XRF دانشگاه فردوسی مشهد ارسال شد. شکل (۲) محل نمونه‌برداری منابع



شکل ۲. محل‌های نمونه‌برداری رسوبات (S<sub>i</sub>)، منابع آب (W<sub>i</sub>) و باران در منطقه مورد مطالعه.

به ذکر است که در همه مراحل نمونه‌ها سانتی‌فیوژ و بعد از هر مرحله باقی‌مانده رسوب با ۸ میلی‌لیتر آب دیونیزه شست‌وشو و سپس برای مرحله بعد استفاده شد.

### نتایج و بحث

نتایج حاصل از آنالیز نمونه‌های آب زیرزمینی و آب باران (غلظت کاتیونها و آنیونهای اصلی و کروم) و همچنین پارامترهای صحرایی (pH, TDS, EC) در جداول (۲) و (۵) ارائه شده است. همچنین، نتایج حاصل از آنالیز نمونه‌های رسوب و نتایج اندازه‌گیری pH شیرابه رسوبات در جدول (۶)، خصوصیات فیزیکی و شیمیایی رسوبات در جدول (۷)، و نتایج غلظت کروم در فازهای مختلف رسوب با استفاده از روش عصاره‌گیری متوالی در جدول (۱) ارائه شده است. همچنین، عامل تحرک کروم در رسوبات تعیین و پتانسیل آلاینده‌گی زیست‌محیطی آن در منطقه مورد بحث قرار گرفته است. در زیر ضمن بررسی این نتایج، چگونگی تغییرات کیفی آبهای زیرزمینی و رسوبات، به خصوص غلظت کروم، مورد بحث قرار می‌گیرد.

F5: فلزات متصل به مواد آلی می‌باشد، در شرایط اکسیدی در آبهای طبیعی مواد آلی می‌توانند از هم پاشیده شده و منجر به آزادسازی عناصر ردیاب شوند. F6: فلزات متصل به مواد باقی‌مانده است، فاز باقی‌مانده شامل مواد باقی‌مانده ۵ مرحله قبل است که بیشتر حاوی کانیهای اولیه و ثانویه است و می‌تواند عناصر ردیاب را درون ساختار بلوری خود نگه دارد. این فلزات نمی‌توانند در شرایط طبیعی به محیط آزاد شوند [۸]. خصوصیات فیزیکی و شیمیایی نمونه رسوب از جمله ظرفیت تبادل کاتیونی با استفاده از روش باور و همکاران [۱۶]، کربنات کلسیم معادل به روش تیتراسیون برگشتی با استفاده از NaOH، [۱۷]، مواد آلی با روش اکسایش تر کربن آلی [۱۸] و بافت خاک به روش هیدرومتری [۱۹] در آزمایشگاه شرکت کاوش آب شرق خراسان جنوبی تعیین شد. غلظت فلزات در رسوب با استفاده از آنالیز XRF و جذب اتمی تعیین شد و با استفاده از مراحل زیر، عصاره رسوب به دست آمد. فازهای مختلف با استفاده از آنالیز جذب اتمی تعیین شد. شرایط آزمایشگاهی و واکنش‌گرهای مورد نیاز [۸] بر روی ۱ گرم نمونه‌ی رسوب در جدول (۱) ارائه شده است. لازم

جدول ۱. شرایط آزمایشگاهی و واکنشگرهای مورد نیاز بر روی ۱ گرم نمونه‌ی رسوب [۴۲] و غلظت کروم. \* غلظت کروم در فازهای مختلف رسوب با استفاده از روش عصاره‌گیری متوالی اندازه‌گیری شده است.

مرحله	فاز	واکنشگر	شرایط آزمایشگاهی	غلظت Cr *(ppm)
۱	محلول (F1)	۱ گرم خاک + ۱۰ میلی لیتر آب مقطر	۲۴ ساعت، ۱۴، ۷ و ۲۸ روز	۰/۰۵
۲	تبادل پذیر (F2)	8ml 1M MgCl <sub>2</sub>	۱ ساعت در دمای اتاق (pH=7)	۲
۳	متصل به کربنات (F3)	8ml 1M NaOAc (pH 5 with acetic acid)	۵ ساعت در دمای اتاق	۷/۱
۴	متصل به اکسیدهای آهن و منگنز (F4)	NH <sub>2</sub> OH.HCl, 0.04 M in 25% v/v HOAc	۱ ساعت در دمای ۸۵ C	۱۹۴
۵	متصل به مواد آلی (F5)	3ml 0.02M HNO <sub>3</sub>	۲ ساعت در دمای ۸۵ C	۶
		+5ml 30% m/v H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (pH=2 with HNO <sub>3</sub> )	۳ ساعت در دمای ۸۵ C	
		+ 5ml 3.2M NH <sub>4</sub> OAc in 20% (v/v) HNO <sub>3</sub>	۳۰ دقیقه در دمای ۲۵ C	
۶	متصل به فاز باقی‌مانده (F6)	10ml HF+2ml HClO <sub>4</sub>	بخار شدن تا نزدیک خشک شدن	۳۹۷
		10ml HF+1ml HClO <sub>4</sub>	بخار شدن تا نزدیک خشک شدن	
		1ml HClO <sub>4</sub>	بخار شدن و ظاهر شدن پودر سفید	
		HCl 12N	به حجم رساندن با ۲۵ میلی لیتر آب مقطر	
۶۲۸	غلظت کل Cr (Atomic Absorption)			
۶۴۶	غلظت کل Cr (XRF)			

جدول ۲. غلظت کروم، کاتیونها و آنیونهای اصلی (ppm)، Eh(V) و pH نمونه‌های آب منطقه مورد مطالعه.

نمونه	TDS	EC	pH	Eh	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
W1	۳۶۲	۷۵۶	۸/۲	۰/۳۷	۲۵/۷	۹۵/۳	۶۸/۶	۴/۷	۳۰۸	۶۰/۴	۹۹/۷	۱۵/۳
W2	۲۲۲	۴۶۴	۷/۷	-	۳۲/۹	۷/۸	۵۲/۳	۰/۴	۱۲۲	۲۰/۳	۶۹/۸	۵/۶
W3	۳۸۰	۷۹۰	۸/۵	۰/۳۵	۱۸/۷	۶۲/۶	۵۸/۱	۲/۷	۳۳۰	۵۴/۷	۹۶/۷	۱۳/۶
W4	۵۲۹	۱۰۹۱	۸/۵	۰/۲	۴۵/۰	۶۶/۲	۱۰۸/۲	۳/۳	۵۲۸	۶۴/۲	۱۱۶/۵	۸/۵
W5	۴۹۹	۱۰۳۸	۸/۷	۰/۲۵	۵۴/۱	۳۲/۸	۵۷/۲	۲/۴	۵۵۰	۴۵/۷	۹۴/۸	۱۰/۳
W6	۴۵۵	۹۴۸	۸/۲	-	۵۷/۸	۶۱/۲	۶۲/۳	۲/۲	۳۲۷	۶۴/۰	۸۲/۶	۱۳/۵
W7	۳۸۳	۷۹۶	۸/۳	-	۴۳/۶	۵۳/۸	۴۸/۸	۱/۷	۳۱۶	۴۷/۵	۶۰/۴	۱۱/۹
W8	۱۹۹	۴۲۰	۸/۲	-	۲۲/۳	۳۱/۷	۱۲/۲	۰/۷	۲۲۵	۱۷/۷	۶۰/۰	۲/۷
W9	۴۲۸	۸۹۷	۷/۹	-	۶۱/۵	۵۸/۸	۵۴/۲	۱/۶	۲۹۴	۴۶/۱	۶۳/۳	۲/۵
W10	۲۷۵	۵۷۴	۸/۳	-	۴۷/۰	۲۳/۲	۳۳/۹	۰/۸	۲۴۷	۳۸/۸	۴۵/۹	۱/۷
W11	۳۹۹	۸۳۰	۸/۳	-	۵۰/۳	۴۴/۶	۵۶/۱	۲/۰	۴۴۰	۴۸/۶	۴۷/۰	۱۰/۹
W12	۶۷۳	۱۳۷۹	۸/۲	-	۶۹/۴	۷۳/۷	۱۲۲/۹	۴/۵	۴۶۳	۴۴/۰	۱۷۰/۲	۱۸/۸
W13	۱۰۱۰	۱۵۹۰	۷/۸	-	۴۳/۳	۶۷/۱	۲۰۶/۴	۴/۷	۳۰۰	۱۹۹/۵	۳۲۲/۵	۱۴/۴
W14	۱۲۲۰	۲۴۰۰	۷/۹	-	۶۹/۱	۱۸/۶	۴۰۴/۵	۱۲/۵	۱۷۴	۴۷۲/۲	۳۶۷/۹	۱۹/۵
W15	۱۰۳۵	۱۷۱۰	۷/۹	-	۴۳/۳	۷/۷	۳۰۱/۶	۱۱/۶	۲۱۶	۲۷۰/۶	۲۴۹/۰	۱۷/۵

### بررسی تغییرات پارامترهای صحرایی

pH بر اساس ترکیب آب و ماهیت مواد تشکیل‌دهنده، pH آب متغیر خواهد بود، اما معمولاً pH آب بین ۶/۵ تا ۸/۵ می‌باشد [۲۰]. pH آبهای منطقه مورد مطالعه بین ۷/۷ تا ۸/۷ به ترتیب مربوط به نمونه‌های W2 و W5 با میانگین ۸/۲ می‌باشد. مقدار کل مواد جامد محلول آب به دلیل انحلال‌پذیری مختلف کانیهای موجود در محیطهای زمین‌شناسی، بسیار متغیر است. TDS آبهای منطقه بین ۱۹۹ تا ۱۲۲۰ میلی‌گرم بر لیتر به ترتیب مربوط به نمونه‌های W8 و W14 با میانگین ۵۰۹ میلی‌گرم بر لیتر است. آبهای دارای TDS کمتر از ۶۰۰ میلی‌گرم بر لیتر، معمولاً خوب در نظر گرفته می‌شوند و با افزایش TDS (بیشتر از ۱۰۰۰ میلی‌گرم بر لیتر)، آب آشامیدنی بد طعم می‌شود [۲۰]. به دلیل این‌که مواد محلول موجود در آبهای زیرزمینی عمدتاً از انحلال سنگها منشأ می‌گیرد، در یک حوضه آب زیرزمینی مقدار نمکهای محلول از محل تغذیه به طرف محل تخلیه به تدریج افزوده می‌شود [۲۱]. در منطقه مورد مطالعه نیز روند تغییرات غلظت TDS از ارتفاعات به سمت دشت افزایش می‌یابد. EC: مقدار EC در آبهای منطقه بین ۴۲۰ تا

۲۴۰۰  $\mu\text{S}/\text{cm}$  به ترتیب مربوط به نمونه‌های W8 و W14. با میانگین  $۱۰۴۵ \mu\text{S}/\text{cm}$  می‌باشد.

### فراوانی عناصر اصلی

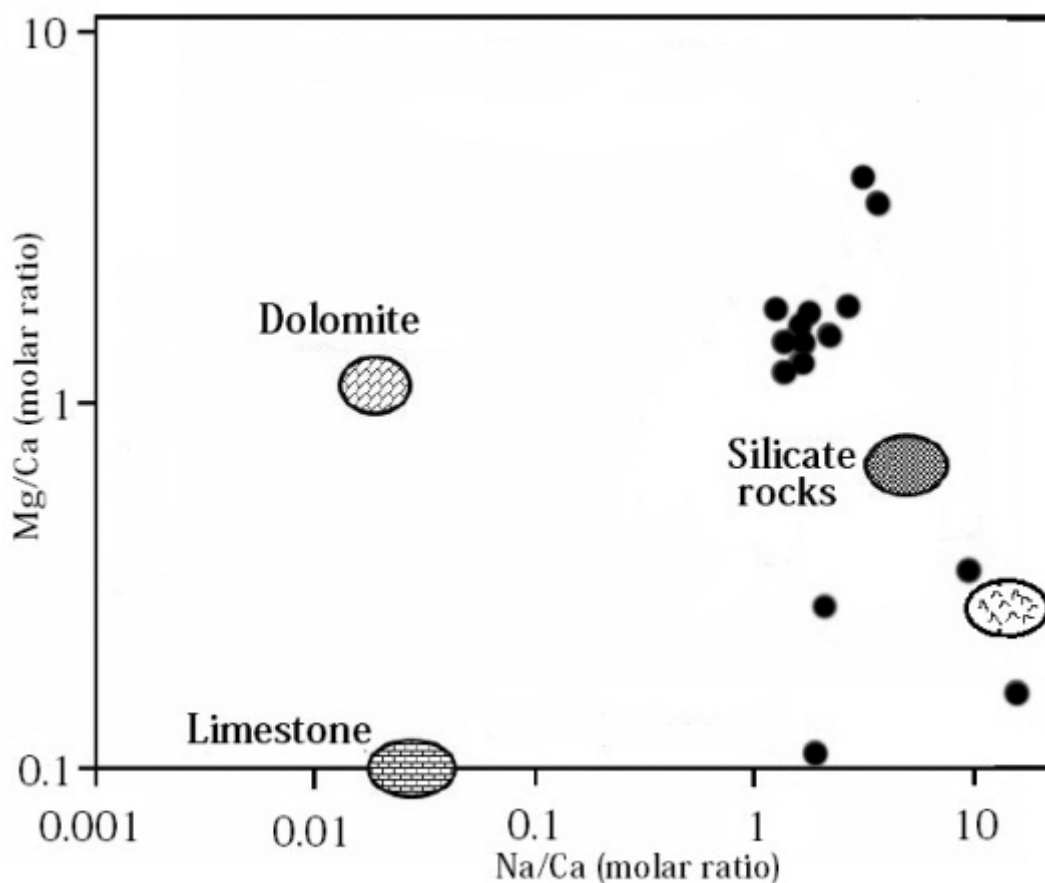
فراوانترین یون‌های موجود در آبهای زیرزمینی منطقه شامل کاتیون‌های سدیم، منیزیم، کلسیم و آنیون‌های بی‌کربنات، سولفات و کلر می‌باشند. فراوانی یونهای اصلی به ماهیت سنگ بستر، شرایط آب و هوایی و تحرک یونها وابسته است. در این بخش ضمن بررسی غلظت عناصر در نمونه‌های آب، این غلظت‌ها با استاندارد سازمان بهداشت جهانی (WHO) و استاندارد ۱۰۵۳ ملی ایران مقایسه شده است. کلسیم: متوسط غلظت کلسیم در آب باران منطقه ۱/۱ ppm است و دامنه تغییرات غلظت کلسیم در آبهای زیرزمینی منطقه مورد مطالعه بین ۱۸/۷ ppm (در چاه W3) تا ۶۹/۴ ppm (در چاه W12) با مقدار متوسط ۴۵/۶ ppm می‌باشد. حداکثر مطلوب برای یون کلسیم در آب آشامیدنی بین ۱۰۰ تا ۳۰۰ ppm است و به آنیون‌های همراه آن بستگی دارد [۲۱]. منشأ کلسیم در آبهای زیرزمینی منطقه می‌تواند به دلیل وجود سنگهای لیستونیتی شده ناشی از دگرسانی پریدوتیت‌ها و سنگهای آهکی در محدوده مورد مطالعه باشد.

بستگی دارد [۲۲]. در دمای معمولی متوسط غلظت مطلوب برای سدیم حدود ۲۰۰ ppm است [۲۰، ۲۲] بنابراین غلظت سدیم نمونه‌های (W13, W14, W15) بیش از حد مطلوب است. این امر می‌تواند به دلیل قابلیت انحلال بالای ترکیبات سدیم‌دار با افزایش فاصله از ارتفاعات و همچنین آبرفتها و پهنه‌های نمکی موجود در دشت بیرجند باشد.

پتاسیم: پتاسیم با غلظت میانگین ۰/۲ ppm و ۳/۸ ppm در نمونه‌های باران و منابع آب، دارای کمترین غلظت می‌باشد. غلظت پتاسیم در آبهای زیرزمینی منطقه، بین ۰/۴ ppm مربوط به نمونه W2 تا ۱۲/۵ ppm مربوط به نمونه W14 متغیر می‌باشد. از رسم تغییرات غلظت  $Mg^{2+}/Ca^{2+}$  در مقابل  $Na^{+}/Ca^{2+}$  بر اساس نسبت مولی، واحدهای لیتولوژی مؤثر بر کیفیت آب تعیین می‌شود [۲۳]. با توجه به این امر سنگهای سیلیکاته و به میزان کمتری سنگهای دولومیتی و تبخیری منشأ یونهای کلسیم، منیزیم و سدیم منطقه مورد مطالعه می‌باشد (شکل ۳).

منیزیم: منیزیم، کاتیون غالب در اکثر منابع آب منطقه مورد مطالعه است. مقدار متوسط این عنصر در باران و آبهای زیرزمینی منطقه به ترتیب ۰/۸ ppm و ۴۷ ppm می‌باشد. کمترین غلظت منیزیم مربوط به نمونه W15 با غلظت ۷/۷ ppm و بیشترین غلظت آن مربوط به نمونه W1 با غلظت ۹۵/۳ ppm است. منشأ منیزیم را می‌توان به حضور سنگهای مافیک و اولترامافیک در منطقه نسبت داد. حداکثر مطلوب منیزیم در آب آشامیدنی ۳۰ ppm می‌باشد [۲۲]. بنابراین غلظت منیزیم نمونه‌های W1, W3, W4, W5, W6, W7, W9, W10, W11, W12, W13, W14 و W15 بیشتر از حد مطلوب است.

سدیم: دامنه تغییرات غلظت سدیم در آبهای زیرزمینی منطقه مورد مطالعه بین ۱۲/۱ ppm تا ۴۰۴/۵ ppm به ترتیب مربوط به نمونه‌های W8 و W14 با میانگین ۲/۶ ppm و ۱۰۹/۹ ppm در آب باران و منابع آب زیرزمینی است. حداکثر مطلوب سدیم در آب به آنیون‌های همراه و دمای محلول



شکل ۳. نسبت مولی  $Na^{+}/Ca^{2+}$  در مقابل  $Mg^{2+}/Ca^{2+}$  آبهای زیرزمینی منطقه مورد مطالعه.

۳۰ ppm و غلظت سولفات آنها نیز بیشتر از ۲۵۰ ppm است، برای شرب مناسب نیستند.  
 کلر: کلر غلظتی از ۱۷/۷ ppm تا ۴۷۲/۲ ppm در نمونه‌های آب منطقه مورد مطالعه دارد که به ترتیب مربوط به نمونه‌های W8 و W14 می‌باشد. میانگین غلظت کلر ۳ ppm در نمونه‌های باران و ۹۹/۶ ppm در منابع آب زیرزمینی است. حداکثر مطلوب برای یون کلر در آب به کاتیون‌های همراه آن بستگی دارد، به عنوان مثال در صورت وجود کاتیون‌های سدیم، پتاسیم و کلسیم، حداکثر مطلوب یون کلر در محدوده ۲۰۰ ppm تا ۳۰۰ ppm خواهد بود و در غلظت‌های بیشتر از ۲۵۰ ppm مزه آن در آب آشکار خواهد شد [۲۰]. استاندارد ۱۰۵۳ ملی ایران حد مجاز ۴۰۰ میلی‌گرم بر لیتر را در آب آشامیدنی برای کلر تعیین کرده است، که غلظت نمونه W14 بیشتر از حد مجاز است. کلر نیز همانند سدیم، پتاسیم و سولفات بیشترین غلظت را در دشت دارد که این نیز می‌تواند به علت آبرفتها و پهنه‌های نمکی موجود در دشت باشد.

نسبی WHO آن مؤلفه ( $S_i$ ) بر حسب میلی‌گرم بر لیتر، با استفاده از معادله (۲) به دست آمد:

(۲)

$$q_i = (C_i/S_i) \times 100$$

مقدار شاخص WQI هر نمونه آب بر اساس معادله (۳) محاسبه شده است (جدول ۴):

(۳)

$$WQI = \sum_{i=1}^8 (W_i \cdot q_i)$$

با توجه به تقسیم‌بندی WQI، ۲۰٪ منابع آب دارای کیفیت بسیار عالی (نمونه‌های W2, W8, W10)، ۶۰٪ کیفیت خوب (نمونه‌های W1, W3, W4, W5, W6, W7, W9, W11, W12, W13, W15) و ۲۰٪ دارای کیفیت ضعیف (نمونه‌های W14) هستند (جدول ۴). بنابراین آبهای زیرزمینی که منبع تامین آب شرب (لوله کشی) مردم منطقه هستند دارای کیفیت ضعیف (چاه‌های W12, W13, W14) و سایر منابع آب (قناتها) دارای کیفیت خوب و بسیار عالی‌اند. نمونه‌هایی که در ارتفاعات بالاتری نسبت به دشت قرار گرفته‌اند کیفیت آنها بهتر است.

بی‌کربنات: رایجترین آنیون موجود در آبهای زیرزمینی منطقه بوده و بیشترین غلظت بی‌کربنات در منابع آب زیرزمینی بین ۱۷۴ ppm تا ۵۵۰ ppm به ترتیب مربوط به نمونه‌های W14 و W5 با میانگین ۳۲۳ ppm است.  
 سولفات: میانگین غلظت سولفات در آب باران و منابع آب منطقه به ترتیب ۳/۹ ppm و ۱۳۱/۵ ppm می‌باشد. کمترین و بیشترین غلظت آن به ترتیب مربوط به نمونه W10 با غلظت ۴۵/۹ ppm و نمونه W14 با غلظت ۳۶۷/۸ ppm است. وجود سولفات در منابع آب باعث پیدایش مزه خاصی می‌شود که به ماهیت کاتیون‌های همراه بستگی دارد، حداکثر مطلوب برای سولفات در آب آشامیدنی از ۲۵۰ ppm برای سولفات سدیم تا ۱۰۰۰ ppm برای سولفات کلسیم تغییر می‌کند. البته میزان مطلوب برای سولفات در آب آشامیدنی کمتر از ۲۵۰ ppm می‌باشد [۲۰]. بر اساس استاندارد ۱۰۵۳ ملی ایران، در منابعی که غلظت منیزیم از ۳۰ ppm بیشتر باشد، مقدار سولفات نباید بیشتر از ۲۵۰ ppm باشد. با توجه به این‌که غلظت منیزیم در نمونه‌های (W13, W14, W15) بیشتر از

طبقه بندی کیفیت آب بر اساس شاخص WQI

شاخص WQI را اولین بار Horton در اوایل دهه ۱۹۷۰ پیشنهاد کرد و سپس توسط Miller و همکاران در سال ۱۹۸۶ گسترش داده شد [۲۴]. WQI یکی از مهمترین مؤلفه‌های ارزیابی و مدیریت آبهای زیرزمینی است، که بازتابی از ارزش همزمان چندین مؤلفه کیفی آب است و به منظور تعیین و ارزیابی کیفیت آبهای زیرزمینی برای مصرف شرب استفاده می‌شود [۲۵]. در این تحقیق، جهت محاسبه شاخص WQI، از ۸ مؤلفه  $Ca^{2+}$ ,  $Na^+$ ,  $Cl^-$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $NO_3^-$  استفاده شده است ( $n = 8$ ). بر اساس مطالعات قبلی و تجربیات دیگران [۲۴، ۲۵]، ابتدا به هر کدام از ۸ مؤلفه وزن داده شد ( $W_i$ )، جدول (۳) و سپس وزن نسبی ( $W_i$ ) آن پارامتر از معادله (۱) به دست آمده است:

(۱)

$$W_i = \frac{w_i}{\sum_{i=1}^n w_i}$$

همچنین شاخص کیفیت ( $q_i$ ) برای هر مؤلفه، از تقسیم غلظت آن مؤلفه در هر نمونه آب ( $C_i$ ) بر غلظت استاندارد



جدول ۳. وزن نسبی مؤلفه‌های شیمیایی منابع آب منطقه مورد مطالعه.

مؤلفه شیمیایی	استاندارد WHO	وزن (w <sub>i</sub> )	وزن نسبی (W <sub>i</sub> )
TDS	۶۰۰	۵	۰/۱۹۲
TH	۲۰۰	۳	۰/۱۱۵
Ca <sup>2+</sup>	۳۰۰	۳	۰/۱۱۵
Mg <sup>2+</sup>	۳۰	۳	۰/۱۱۵
Na <sup>+</sup>	۲۰۰	۳	۰/۱۱۵
Cl <sup>-</sup>	۲۵۰	۲	۰/۰۷۶
SO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	۲۵۰	۵	۰/۱۹۲
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	۵۰	۲	۰/۰۷۶
جمع	-	۲۶	۰/۹۹۶

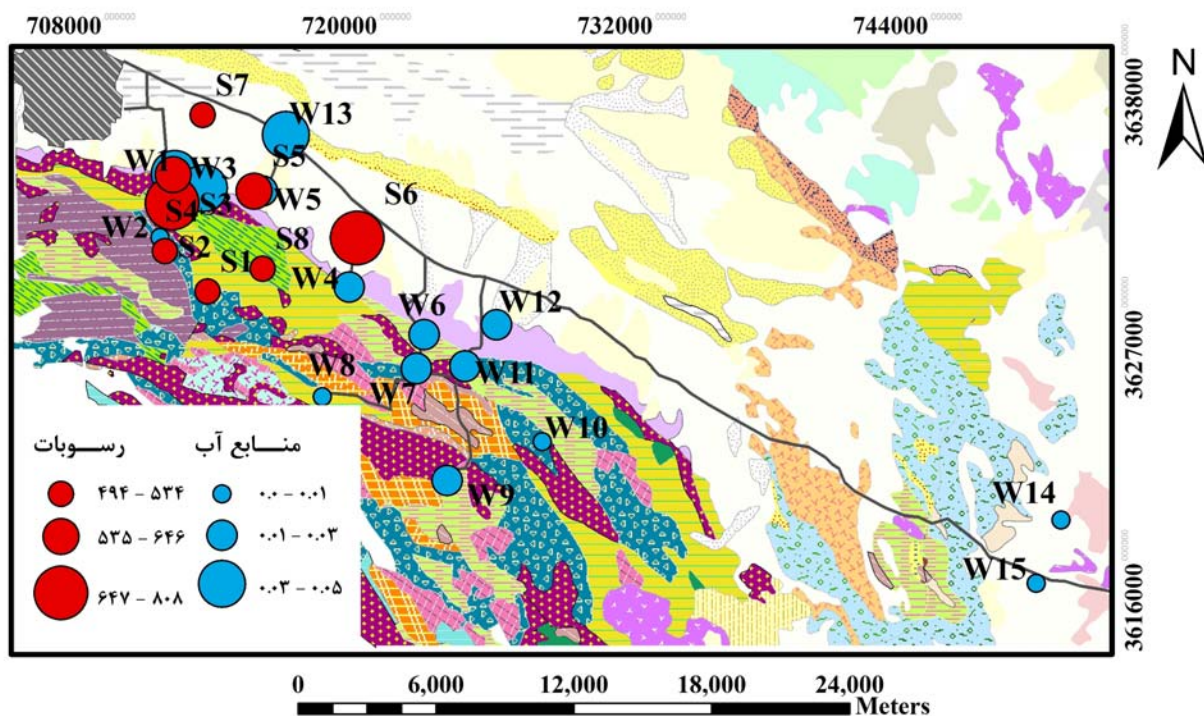
جدول ۴. طبقه‌بندی کیفیت آب منطقه مورد مطالعه بر اساس WQI

مقدار WQI	کیفیت آب	نمونه‌های آب
<۵۰	بسیار عالی	W2, W8, W10
۵۰-۱۰۰	خوب	W1, W3, W4, W5, W6, W7, W9, W11, W15
۱۰۰-۲۰۰	ضعیف	W12, W13, W14
۲۰۰-۳۰۰	خیلی ضعیف	-
>۳۰۰	نامناسب	-

#### بررسی غلظت کروم در منابع آب

حداکثر غلظت کروم در نمونه‌های آب منطقه ۰/۰۵ ppm است (در نمونه W1) و متوسط غلظت آن در آبهای زیرزمینی حدود ۰/۲۶ ppm و در نمونه‌های باران کمتر از حد تشخیصی دستگاه است. هر چند که نتایج حاصل از این نمونه‌برداری نشان می‌دهد که غلظت کروم در پایین دست نسبت به ارتفاعات رشته کوه باقران بیشتر شکل (۴) و غلظت کروم در همه منابع آب کمتر از حد استاندارد WHO و ۱۰۵۳ ملی ایران (۰/۰۵ میلی‌گرم بر لیتر) می‌باشد، اما بررسی نتایج حاصل از مطالعات انجام گرفته بر روی غلظت کروم در منابع آب دشت بیرجند (علی آباد (A) و رکات (R)) در طی سالهای مختلف (جدول ۵ و شکل ۵)، نشان دهنده وجود کروم بیش از حد استاندارد در منابع آب منطقه است [۲۶، ۲۷، ۲۸، ۲۹]، دامنه تغییرات غلظت کروم در طی سالهای مختلف ppm ۰/۱۲ تا ۰/۱۳ ppm می‌باشد، در واقع حدود ۶۹٪ از منابع آب دارای غلظتی بیشتر از حد مجاز است و ۳۱٪ غلظتی

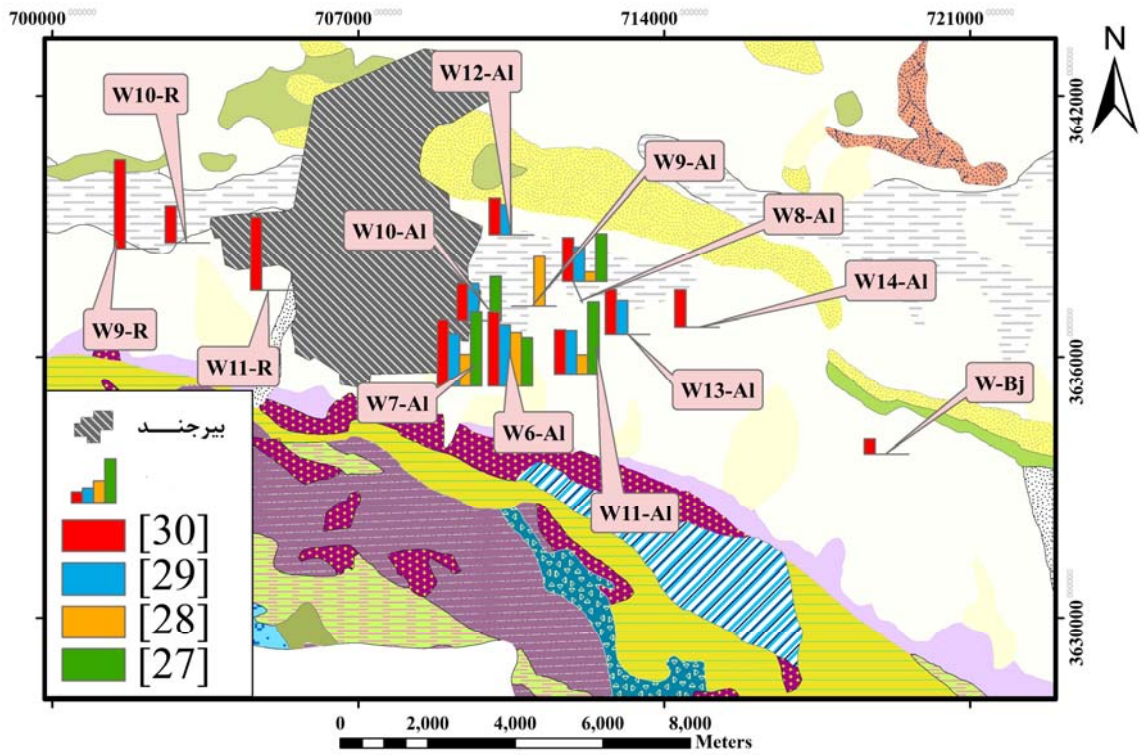
برابر و یا کمتر از حد استاندارد دارند. از آنجایی که در شرایط طبیعی کروم (III) نسبتاً غیر قابل حل بوده و غلظت آن در آب کم است، بنابراین، با توجه به pH خنثی تا نسبتاً قلیایی نمونه‌های آب جدول (۲)، pH قلیایی نمونه‌های رسوب جدول (۶) و Eh چند نمونه از منابع آب منطقه جدول (۲) و همچنین نمودار Eh-pH سیستم Cr-O-H شکل (۶) کروم (III) به شکل رسوب از آب خارج می‌گردد. کروم (III) در شرایط اسیدی تمایل به حل شدن دارد، در صورتی که کروم (VI) در شرایط خنثی تا قلیایی اغلب محلول است [۳۰] و تمایل دارد در آبخوان‌ها متحرک باشد [۳۱] که با کاهش pH جذب آن توسط محیط و مواد آبخوان افزایش می‌یابد [۳۲]. از این‌رو، می‌توان گفت که کروم موجود در منابع آب منطقه از نوع کروم (VI) و به فرم کرومات (CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) است شکل (۶) که در غلظتهای بالا پتانسیل بیماری‌زایی برای ساکنان منطقه دارد.



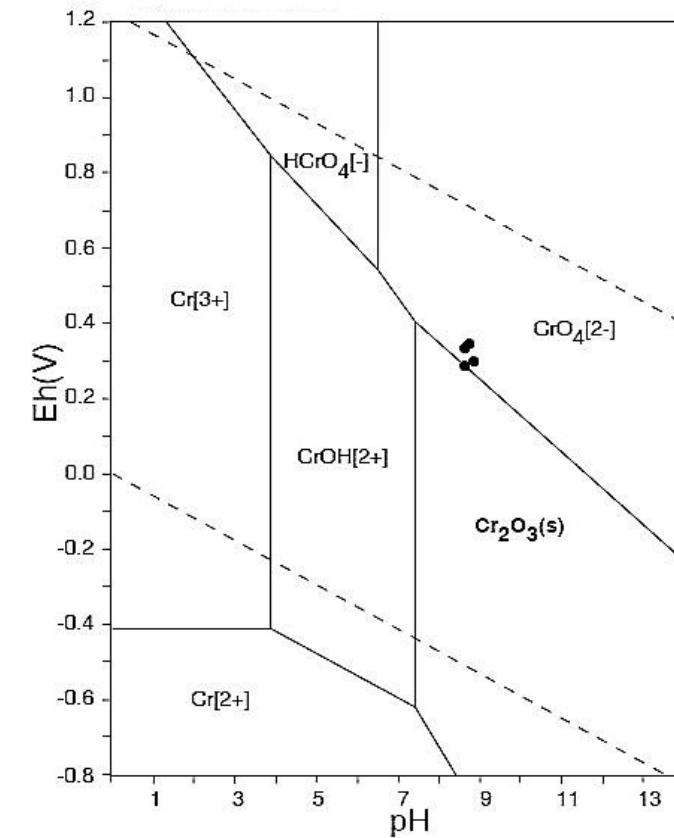
شکل ۴. پراکندگی کروم در منابع آب (Wi) و رسوب (Si) منطقه مورد مطالعه.

جدول ۵. غلظت کروم در سالهای مختلف (۱۳۷۶، ۱۳۷۹، ۱۳۹۰ و ۲۰۱۰) دشت بیرجند (ppm).

متوسط	[30]	[29]	[27]	[28]	نمونه
۰/۰۸۶	۰/۱	۰/۰۸۳	۰/۰۶۶	۰/۰۹۷	W6-A1
۰/۰۷۶	۰/۰۹	۰/۰۷۱	۰/۱	۰/۰۴۳	W7-A1
۰/۰۴۶	۰/۰۶	۰/۰۴۷	۰/۰۶۵	۰/۰۱۳	W8-A1
۰/۰۵۹	۰/۰۵	-	-	۰/۰۶۸	W9-A1
۰/۰۵۶	۰/۰۶	۰/۰۵	۰/۰۶	-	W10-A1
۰/۰۵۸	۰/۰۵	۰/۰۵۹	۰/۰۹۷	۰/۰۲۶	W11-A1
۰/۰۰۷	۰/۱	۰/۰۴۱	-	-	W12-A1
۰/۰۰۶	۰/۰۶	-	-	-	W13-A1
۰/۰۰۵	۰/۰۵	-	-	-	W14-A1
۰/۰۰۲	۰/۰۲	-	-	-	W-Bj
۰/۱۲	۰/۱۲	-	-	-	W9-R
۰/۰۰۵	۰/۰۵	-	-	-	W10-R
۰/۱	۰/۱	-	-	-	W11-R
-	۰/۱۲	۰/۰۸۳	۰/۱	۰/۰۹۷	ماکزیمم
-	۰/۰۲	۰/۰۴۷	۰/۰۶	۰/۰۱۳	مینیمم
-	۰/۰۶۷	۰/۰۵۸	۰/۰۷۷	۰/۰۴۹	متوسط



شکل ۵. تغییرات غلظت کروم در طی سالهای مختلف دشت بیرجند.



شکل ۶. نمودار Eh-pH سیستم Cr-O-H.

## بررسی غلظت کروم نمونه‌های رسوب

با توجه به نتایج حاصل از آنالیز نمونه‌های رسوب توسط دستگاه XRF جدول (۶)، غلظت کروم در نمونه‌های رسوب بین ۴۹۴ppm و ۷۴۳ppm (متوسط ۶۲۷ ppm) تغییر می‌کند. شکل (۴) پراکندگی غلظت کروم را در رسوبات منطقه مورد مطالعه نشان می‌دهد. به دلیل قابلیت تحرک متفاوت عناصر در شرایط اسیدی و قلیایی، تعیین pH رسوبات در مطالعات فلزات سنگین از اهمیت به‌سزایی برخوردار است. pH شیرابه نمونه‌های رسوب بین ۸/۵ و ۹/۷ تغییر می‌کند که نشان‌دهنده حاکمیت شرایط قلیایی در رسوبات منطقه است (جدول ۶). با توجه به این‌که کروم موجود در مناطق افیولیتی از نوع کروم (III) است، در صورت حضور عوامل اکسید کننده قابلیت تبدیل شدن به کروم (VI) را دارا می‌باشد.

## تعیین غلظت کروم در فازهای مختلف رسوب

غلظت کروم در فاز F1 (محلول) ۰/۰۵ ppm است. فاز F2 (تبادل‌پذیر) حاوی ۲ ppm کروم می‌باشد. این فاز شامل فلزاتی است که توسط جذب الکترواستاتیک ضعیف، روی سطوح با بار منفی رسوبات نگاه داشته شده‌اند [۳۳]. بنابراین هر چه غلظت کاتیونهای اصلی (قدرت یونی) بالاتر باشد، فلزات غلظت کمی در فاز تبادل‌پذیر خواهند داشت [۹]. بالا بودن فلزات در فاز تبادل‌پذیر نشان دهنده آلودگی محیط است [۳۴]. غلظت کروم در فاز F3 (متصل به کربنات) و در

فاز F4 (متصل به اکسیدهای آهن و منگنز) به ترتیب ۷/۱ppm و ۱۹۴ppm می‌باشد. کروم فاز F4 نسبتاً پایدار، تحرک و قابلیت دسترسی کمی دارد اما با تغییر شرایط اکسایش-کاهش غلظت آن تغییر می‌کند. این فاز در شرایط احیایی نسبت به شرایط اکسیدکنندگی قابلیت انحلال بیشتری دارد [۳۵]. فاز F5 (متصل به مواد آلی) حاوی ۶ppm کروم می‌باشد، که می‌تواند به علت درصد نسبتاً پایین مواد آلی در رسوب باشد. فلزات موجود در این فاز در شرایط اکسیدی پایدار نیستند و بنابراین ممکن است وارد منابع آب شده و یا به فاز اکسیدی تبدیل وضعیت دهند [۹]. بیشترین غلظت کروم مربوط به فاز F6 (مواد باقی‌مانده) با غلظت ۳۹۷ ppm است. به طور کلی فلزات موجود در فاز باقی‌مانده پایدارتر هستند، از نظر شیمیایی خنثی و به راحتی به فازهای متحرک تبدیل نمی‌شوند [۸]. از آنجایی که فاز باقی‌مانده درون لایه‌های کریستالی منظم سیلیکاتها و کانیهای اکسیدی به خوبی متبلور و محدود شده است، به عنوان پایدارترین، غیر واکنشی‌ترین و دارای کمترین دسترس‌پذیری زیستی در نظر گرفته می‌شود [۳۶]. لازم به ذکر است که اختلاف غلظت کروم در مجموع ۶ مرحله با غلظت کل به دست آمده می‌تواند به علت خطای آزمایشگاهی ناشی از آزاد نشدن فلزات در حین انجام مراحل مختلف آزمایش باشد. همچنین اختلاف غلظت به دست آمده فلزات با استفاده از آنالیز جذب اتمی و XRF به علت دقیق‌تر بودن آنالیز XRF است.

جدول ۶. غلظت کروم (ppm) (آنالیز XRF) و pH شیرابه رسوبات منطقه مورد مطالعه.

نمونه	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8	میانگین
کروم	۵۲۰	۴۹۴	۸۰۸	۶۴۶	۶۲۵	۷۷۷	۵۲۵	۵۳۴	۶۲۷
pH	۸/۹	۸/۹	۹/۷	۹/۱	۸/۸	۹/۲	۸/۷	۸/۵	۸/۹

جدول ۷. ویژگیهای فیزیکی شیمیایی رسوب S4.

پارامتر	مقدار	پارامتر	مقدار
pH	۹/۵	LOI (%)	۹/۴
*CEC (meq/100g)	۸/۵	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	۸/۷
کربنات (/.)	۱۷/۵	MgO (%)	۱۴/۴
مواد آلی (/.)	۰/۱	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	۷/۳
ماسه (/.)	۸۰/۳	MnO (%)	۰/۱
سیلت (/.)	۸/۵	CaO (%)	۶/۲
رس (/.)	۱۱/۲	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (%)	۰/۰۸

\*ظرفیت تبادل کاتیونی

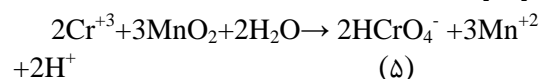
## محاسبه عامل تحرک کروم در رسوبات

با توجه به این‌که غلظت فلزات در محیط، شاخص مناسبی برای ارزیابی آلودگی زیست‌محیطی عناصر در محیط نیست، عامل تحرک کروم به منظور تعیین قابلیت دسترسی این عنصر در محیط با استفاده از معادله (۴) محاسبه شده است [۱۵].

(۴)

$$MF = \frac{F1+F2+F3}{F1+F2+F3+F4+F5+F6} \times 100$$

فازهای محلول، تبادل‌پذیر و کربناته ( $F1+F2+F3$ )، احتمالاً موبایل‌ترین و در دسترس‌پذیرترین بخشهای زیستی هستند [۳۷]. مقادیر بالای عامل تحرک در رسوبات به عنوان شاهدی برای تغییرپذیری و دسترس‌پذیری زیستی تفسیر می‌شود [۳۹، ۳۸، ۱۵]، عامل تحرک به دست آمده برای کروم در رسوبات منطقه ۱/۵ است، که نشان‌دهنده تحرک‌پذیری و دسترس‌پذیری زیستی کم کروم در رسوبات منطقه مورد مطالعه است. از آنجایی که کانیهای حاوی کروم اغلب نامحلولند و یا به آرامی هوازده می‌شوند، قابلیت دسترسی کروم معمولاً کم است [۴۰]. ولی حضور اکسیدهای منگنز با ظرفیت بالا احتمالاً میزان دسترس‌پذیری و ظرفیت کروم را افزایش می‌دهد [۴۱]. این امر می‌تواند توضیحی برای دسترس‌پذیری کروم (VI) در خاکهای مناطق حاوی اکسیدهای منگنز باشد [۴۰]. پوشش  $MnO_2$  نامحلول رسوبات در زون اشباع، کروم (III) را به کروم (VI) اکسید می‌کند (واکنش زیر) و نرخ اکسیداسیون با افزایش pH بیشتر می‌شود [۴۲].



از آنجایی‌که رسوبات منطقه مورد مطالعه حاوی اکسیدهای منگنز بوده جدول (۷) و pH محیط برای اکسیداسیون کروم (III) به (VI) مناسب می‌باشد، شرایط برای واکنش بالا مناسب است، اما به دلیل این‌که منطقه از نظر آب و هوایی گرم و خشک است و محیط اشباع نیست، چنین واکنشی اتفاق نمی‌افتد و به همین دلیل غلظت کروم منابع آب بالا نیست. نتایج عصاره‌گیری متوالی کروم نیز تأیید کننده این موضوع است.

## بررسی عوارض زیست محیطی کروم در بین ساکنان منطقه

کروم (VI) می‌تواند بسته به راه ورود آن به بدن باعث عوارض سلامتی برای افراد شود. عوارض سلامتی ناشی از مصرف آب

آشامیدنی آلوده به کروم (VI) در غلظتهای بالا به عوارض تولید مثلی، گوارشی، خونی، کبدی، کلیوی و عصبی منجر می‌شود [۴۳]. بنابراین با توجه به این‌که غلظت کروم در برخی منابع آب منطقه مورد مطالعه بیشتر از حد مجاز آن است احتمال بروز بیماریهای ذکر شده در بین ساکنان منطقه مورد مطالعه وجود دارد، اگرچه در ایجاد یک بیماری عواملی مثل وراثت، رژیم غذایی نامناسب، نحوه زندگی و سایر عوامل محیطی می‌توانند نقش داشته باشند. بررسیهای انجام شده در منطقه بیرجند نشان داد که از میان بیماریهایی که در بالا ذکر شده میزان ابتلای ساکنان شهر بیرجند به بیماریهای کلیوی حدود ۳۴٪-۳۶٪ است که بیشتر از ۳ برابر استاندارد جهانی آن (۱۰٪-۱۲٪) است [۴۴]. دلیل این امر می‌تواند به دلیل کیفیت نامناسب آب و کروم (VI) موجود در آب باشد که نیاز به مطالعه و بررسیهای بیشتری دارد.

## نتیجه گیری

پارامترهای فیزیکی و شیمیایی منابع آب، نشان می‌دهد که غلظت یونهای  $SO_4^{2-}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Na^+$ ,  $Cl^-$  در برخی منابع آب بیشتر از حد مطلوب WHO و استاندارد ۱۰۵۳ ملی ایران است. میانگین تغییرات غلظت EC، TDS و pH به ترتیب ۵۰۹ میلی‌گرم بر لیتر،  $1045 \mu S/cm$  و ۸/۱ می‌باشد. مطالعه غلظت آنیونها و کاتیونها در منابع آب و باران، حاکی از آن است که لیتولوژی منطقه تأثیر بسیار زیادی در کیفیت آبهای منطقه داشته است. با توجه به تقسیم‌بندی شاخص WQI، ۲۰٪ منابع آب دارای کیفیت بسیار عالی، ۶۰٪ دارای کیفیت خوب و ۲۰٪ دارای کیفیت ضعیف هستند. متأسفانه منابعی که دارای کیفیت ضعیف هستند برای تأمین آب شرب لوله‌کشی مردم منطقه استفاده می‌شوند.

حداکثر غلظت کروم در همه منابع آب شرب روستایی ppm ۰/۵ و در منابع آب دشت بیرجند ppm ۰/۱۲ است، که نشان می‌دهد غلظت کروم در منابع آب دشت بیرجند بیشتر از استاندارد WHO است. Eh منابع آب و pH منابع آب و رسوب نشان می‌دهد کروم موجود در منابع آب از نوع کروم (VI) است. متوسط غلظت کروم در رسوبات منطقه مورد مطالعه ۶۲۷ ppm می‌باشد. همچنین نتایج عصاره‌گیری متوالی نشان می‌دهد که بیشترین درصد همراهی کروم به ترتیب در فاز مواد ماندگار، متصل به اکسیدهای آهن و منگنز، متصل به کربنات، مواد آلی، تبادل‌پذیر و فاز محلول می‌باشد. قابلیت

- Erin Brockovich Effect*", Groundwater Resources Association of California, (2001).
- [7] Fantoni D., Bronzzo G., Canepa M., Cipoli F., Marini L., Ottonello G., Zuccolini N. V., "Natural Hexavalent Chromium in ground water interacting with ophiolitic rocks", Environmental Geology, (2002) 871-882.
- [8] Tessier A., Campbell P. G. C., Bisson M., "Sequential extraction for the separation of particulate trace metals", Analytical Chemistry, 51(1979) 844-851.
- [۹] فرقانی‌تهرانی گ.، "عوامل مؤثر بر گونه‌سازی فلزات سنگین در رسوبات بستر محیط‌های آبگین (مطالعه موردی)"، هفتمین کنفرانس زمین‌شناسی مهندسی و محیط زیست ایران، دانشگاه صنعتی شاهرود (۱۳۹۰). ص ۳۲۶
- [10] Sauve S., Hendershot W., Allen H. E., "Solid-Solution partitioning of metals in contaminated soils: dependence on pH, total metal burden, and organic matter", Environmental Science and Technology, 34(7) (2000) 1125-1131.
- [۱۱] گزارش تمدید ممنوعیت محدوده مطالعاتی بیرجند"، شرکت آب منطقه‌ای خراسان جنوبی، (۱۳۸۷). ص ۳-۴.
- [۱۲] افتخارنژاد ج.، اوهانیان ت.، طاوسیانی ش.، "نقشه زمین‌شناسی بیرجند ۱:۱۰۰،۰۰۰"، سازمان زمین‌شناسی کشور، تهران-ایران (۱۳۶۶).
- [۱۳] کاردان مقدم ح.، رحیم‌زاده ز.، ساداتی‌پور س. ع.، معزی‌فر ز.، "بررسی آلاینده‌های زیست‌محیطی غیر صنعتی بر روی آبهای زیرزمینی دشت بیرجند"، چهارمین همایش و نمایشگاه تخصصی مهندسی محیط‌زیست، تهران (۱۳۸۹)، [لوح فشرده].
- [14] Method 9045D, "Soil And Waste pH", (2004).
- [15] Yong R. N., Phadungchewit Y., "pH influence on selectivity and retention of heavy metals in some clay soil", Geotech, 30(1993) 821-833.
- [16] Kabala C., Singh B. R., "Fractionation and Mobility of Copper, lead, and zinc in Soil Profile in the vicinity of a Copper Smelter", Journal Environmental Quality, 30(2001) 485-495.
- [17] Bower C. A., Reitmeir R. F., Fireman M., "Exchangeable cation analysis of saline and alkali soils", Soil Science, 73(1952) 251-261.
- [18] Leopert R. H., Suarez G. L., "Carbonates and Gypsum, (1996). In: Sparks D.L., Methods of

تحرك پذیری (موبیلیته) به دست آمده برای کروم هم نشان‌دهنده‌ی عامل تحرك پایین (۱/۵) کروم در محیط است. کروم موجود در مناطق افیولیتی از نوع کروم (III) است، اما به دلیل حضور عوامل اکسید کننده (اکسیدهای منگنز) و به دلیل pH نسبتاً قلیایی آبهای زیرزمینی منطقه قابلیت تبدیل شدن به کروم (VI) را داراست. همچنین به دلیل pH قلیایی رسوبات منطقه، کروم (VI) در محیط قلیایی محلول و پایدار خواهد بود. اما نتایج حاصل از عصاره‌گیری متوالی کروم نشان می‌دهد که غلظت فازهای محلول و قابل‌تبادل کروم در محیط کم است و بنابراین منابع آب و رسوب پتانسیل بالایی برای آلودگی با کروم (VI) را ندارند.

#### قدردانی

از شرکت آب و فاضلاب روستایی خراسان جنوبی برای همکاری در نمونه‌برداری منابع آب و شرکت آب و فاضلاب شهری خراسان جنوبی برای اطلاعات مربوط به غلظت کروم در منابع آب دشت بیرجند و همچنین مدیر گروه محترم شیمی دانشگاه فردوسی مشهد جهت همکاری در استفاده از لوازم و مواد آزمایشگاهی مورد نیاز و از سرکار خانم دکتر ملک‌زاده و آقایان دکتر ریاضی و مهندس سورگی جهت آنالیز نمونه‌ها کمال تشکر را داریم.

#### منابع

- [1] Guertin J., Jacobs J., Avakian C. , "Cr (VI) handbook, Written by Independent Environmental Technical Evaluation Group", (IETEG), CRC press, (2005).
- [2] Fendorf S. E., "Surface reactions of chromium in soils and waters", Geoderma, 67(1995) 55-71.
- [3] Alexander E. B., "Morphology, fertility and classification of productive soils on serpentinized peridotites in California", Geoderma, 41(1988) 337-351.
- [4] Nagy L., Proctor J., "Plant growth and reproduction on a toxic alpine ultramafic soil: adaptation to nutrient limitation", New Phytol, 137(1997) 267-274.
- [5] Oze J. C., "Chromium geochemistry of serpentinite and serpentinite soils", Department of Geology and Environmental Sciences and the Committee on Graduate Studies of Stanford University(2003).
- [6] Steinpress M. G., "Hexavalent Chromium in Groundwater: Natural Occurrences Versus the

مهندسی و محیط‌زیست ایران، دانشگاه صنعتی شاهرود (۱۳۹۰). ص ۲۹۳.

[31] Bartlett R. J., Kimble J. M., "Behavior of chromium in soils, I. Trivalent forms, II. Hexavalent forms", Journal of Environment Quality. 5(1976) 379-386.

[32] Rai D., Zachara J. M., Eary L. E., Ainsworth C. C., Amonette J. E., Cowan C. E., Szelmezcza R. W., Resch C. T., Schmidt R. L., Girvin D. C., Smith S. C., "Chromium reactions in geological materials", Interim Report, Electric Power Research Institute (EPRI), EA-5741, (1988).

[33] Korte N. E., Skopp J., Fuller W. H., Niebla E. E., Aleshii B. A., "Trace element movement in soils: influence of soil physical and chemical properties", Soil Science, 122(1976) 350-359.

[34] Owor M., Hartwig T., Muwanga A., Zachmann D., Pohl W., "Impact of tailings from the Kilembe copper mining district on Lake George", Environmental Geology, 51(2006) 1065-1075.

[35] Forstner U., Wittmann G. T. W., "Metal pollution in the aquatic environment", Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York, (1983) 247-269.

[36] Horsfall M., Spiff A., "Speciation and bioavailability of heavy metals in sediment of Diobu River, Port Harcourt, Nigeria. Europ", Journal Science Research, 6(3) (2005) 20-36.

[37] Schwarzenbach R. P., Gschwend P. M., Imboden D. M., (1993) "Environ. Org. Chem. John Wiley and Sons", Inc., New York. 259-261.

[38] Kestern M., Forstner U., "Speciation of trace elements in sediments (1989), In: Osakwe S.A., Chemical speciation and mobility of some heavy metals in soils around Automobile Waste Dumpsits in Northern part of Niger Delta, South Central Nigeria", Journal Applied Science Environ. 14(4) (2010) 123-130.

[39] Ahumada I., Mendoza J., Ascar L., "Sequential extraction in soils irrigated with waste water", Soil Science and Plant Analyss, 30 (1999) 1057-1519.

[40] Ma L. Q., Rao N., "Chemical fractionation of cadmium, copper, nickel and zinc in contaminated soils", Journal Environmental Quality, 26(1997) 259-264.

[41] Garnier J., Quantin C., Guimaraes E., Becquer T., "Can chromite weathering be a source of Cr in soils", Mineral. Mag, 72(2008) 49-53.

Soil Analysis. Part 3, Chemical Methods", Madison, Wisconsin, USA (1996).

[19] Walkley A., Black I. A., "An examination of the Degtareff method for determining soil organic matter and a proposed modification of the chromic acid titration method", Soil Science, 37(1934) 29-38.

[20] Bouyoucos G. J., "Hydrometer method improved for making particle size analysis of soils", Agron. 56(1962) 464-465.

[21] World Health organization(WHO), "Guidelines for Drinking-water Quality", 4rd ed (2011).

[۲۲] صداقت م.، "زمین و منابع آب (آبهای زیرزمینی)"،

انتشارات دانشگاه پیام نور (۱۳۷۲).

[۲۳] استاندارد ملی ایران (۱۰۵۳)، آب آشامیدنی- ویژگیهای

فیزیکی و شیمیایی. ویرایش ۵ (۱۳۸۸). ص ۱-۱۸.

[24] Han G., Liu C. Q., "Water geochemistry controlled by carbonate dissolution: a study of the river waters draining karst-dominated terrain, Guizhou Province, China", Chemical Geology, 204 (2004) 1-21

[25] Kumar A., Dua A., "Water quality index for assessment of water quality of river Ravi at Madhopur(India)". Journal of Environmental Science, 8(1) (2009) 49-57.

[26] Ramakrishniah C. R., Sadashivaiah C., Ranganna C., "Assessment of Water Quality Index for the Groundwater in Tumkur Taluk, Karnataka State, India", Journal of Chemistry, 6(2) (2009) 523-530.

[۲۷] باریک‌بین ب.، "بررسی وضعیت کیفی و کمی کروم در

منابع آب آشامیدنی شهر بیرجند و ارائه راه حل مناسب حذف آن" (پایان‌نامه کارشناسی‌ارشد) دانشگاه تربیت مدرس (۱۳۷۶). ص ۹۰-۱۰۰.

[۲۸] محمدزاده ج.، صادقی ع.، "بررسی  $Cr^{+6}$  و هیدروشیمی

آبهای زیرزمینی دشت علی‌آباد بیرجند"، هفتمین همایش علوم دارویی ایران، مشهد (۱۳۷۹) ص ۲۳۶.

[29] Khaledi Z., Mohammadzadeh H., "Investigation of  $Cr^{+6}$  and its health issues in Ali\_Abad plain, southeastern part of Birjand\_Iran", The first international symposium on medical geology, Tehran\_Iran (2010) 229.

[۳۰] موسوی س. م.، دهرآزما ب.، زرین‌کوب م. ج.، "بررسی

آلودگی عناصر  $Cr$ ،  $B$ ،  $As$  و  $Pb$  در منابع آب زیرزمینی جنوب دشت بیرجند"، هفتمین کنفرانس زمین‌شناسی

Zasoski R.J., "Chromium (III) oxidation by  $\delta$ -MnO<sub>2</sub>. Journal Environmental Science & Technology, 26(1) (1992) 79-85.

[44] ATSDR, "*Toxicological Profile for Chromium*, U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service", (2008).

[۴۵] "گزارش محرمانه بیماریها در منطقه بیرجند"، دانشگاه

علوم پزشکی بیرجند (۱۳۸۸).

[42] Oze C., Bird D. K., Fendorf S., "Genesis of hexavalent chromium from natural sources in soil and groundwater", Proc. Natl. Acad. Sci. 104 (2007) 6544–6549.

[43] Amacher M, Baker D. "*Redox reactions involving chromium, plutonium, and manganese in soils*", Final Report. DE-ASO8-77DPO4515. Inst. For Res. on Land and Water Resources, Penn. State University, (1982). In: Fendorf S.E.,