

### بررسی هیدروژنوشیمی و پتانسیل آلاینده‌گی کروم (Cr) در منابع آب منطقه افیولیتی کته تلخ (شمال غرب تربت حیدریه، خراسان رضوی)

علی قاسمی<sup>۱</sup>، حسین محمدزاده<sup>۲</sup>، مرتضی رزم آرا<sup>۳</sup>، اسحاق نظری<sup>۴</sup>

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد زمین‌شناسی زیست‌محیطی، دانشگاه فردوسی مشهد

۲- دانشیار مرکز تحقیقات آبهای زیر زمینی (متاب)، گروه زمین‌شناسی، دانشگاه فردوسی مشهد

۳- دانشیار گروه زمین‌شناسی، دانشگاه فردوسی مشهد

Alighasemi6813@yahoo.com

#### چکیده

منطقه مورد مطالعه بخشی از واحدهای افیولیتی شمال غرب تربت حیدریه می‌باشد. نمونه برداری از ۲ قنات، ۳ رود و از مخزن سد گلبو صورت گرفت. نتایج اندازه‌گیری غلظت کروم و آنیون‌ها و کاتیون‌ها توسط کوره گرافیتی و IC نشان داد که میانگین غلظت کروم در منابع آب نمونه برداری شده ۳۸/۲ ppb و غلظت یون‌های  $\text{Na}^+$ ،  $\text{Mg}^{2+}$ ،  $\text{Cl}^-$ ،  $\text{SO}_4^{2-}$  و  $\text{HCO}_3^-$  بیشتر از حد استاندارد WHO است. میانگین غلظت EC، TDS و pH به ترتیب  $\mu\text{s/cm}$  ۱۹۷۸،  $\text{mg/l}$  ۱۲۵۹ و ۸/۵ می‌باشد. با رسم نمودار Piper مشخص گردید دو نمونه دارای رخساره Na-Cl و سایر نمونه‌ها شامل  $\text{Ca-SO}_4$ ،  $\text{Mg-Cl}$ ،  $\text{Na-HCO}_3$ ،  $\text{Mg-HCO}_3$  می‌باشند. به دلیل غنی‌بودن افیولیت‌های منطقه (بویژه سنگ‌های سرپانتینیستی و اولترامافیکی) از کانی‌های اسپینل کروم‌دار، این سنگ‌ها، منبع اصلی تغذیه‌کننده Cr در آب‌های زیرزمینی منطقه محسوب می‌شوند. عمده فرآیند موثر بر هیدروژنوشیمی آب‌های منطقه، هوازگی سنگ‌های فرومینیز در کمپلکس افیولیتی است که خود علت میزان بالای کلر، منیزیم، کلسیم، بی‌کربنات و نیز بالا بودن pH، EC و TDS در آب‌های منطقه می‌باشد. وفور اکسی - هیدروکسیدهای آهن و اکسیدهای منگنز (به عنوان پذیرنده‌های الکترونی) در اغلب مناطق مورد مطالعه، موجب اکسیدشدن کروم (III) به (VI) در حد قابل توجهی شده است. کروم (III) تنها در نواحی تمرکز بالایی دارد که مقدار اکسیژن محلول کمتر از  $1 \text{ mg/l}$  و pH در حد خنثی باشد در حالی که در منطقه افیولیتی مورد مطالعه  $\text{pH} > 7.9$  و مقدار  $\text{DO} > 7.67 \text{ mg/l}$  است، بنابراین با توجه به مقادیر DO، Eh و pH قلیایی منابع آب نمونه برداری شده، کروم موجود در منابع آب منطقه می‌بایستی حاوی مقادیر قابل توجهی از نوع کروم (VI) و به فرم کرومات ( $\text{CrO}_4^{2-}$ ) باشد.

**کلمات کلیدی:** کروم، هیدروژنوشیمی، افیولیت، کته تلخ

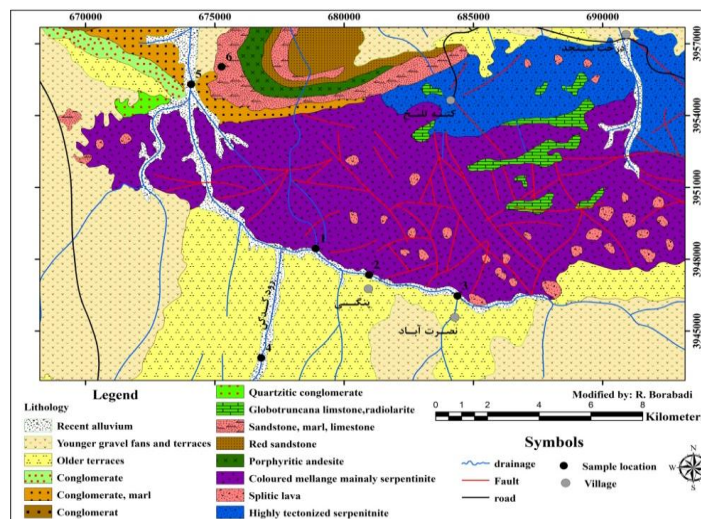
#### ۱. مقدمه

کروم از نظر فراوانی هفدهمین عنصر پوسته زمین می‌باشد [20] که میانگین تمرکز آن در پوسته زمین در حدود  $100 \text{ ppm}$  و میانگین تمرکز آن در سنگ‌های بازالتی و اولترامافیکی حدود  $2400-2000 \text{ ppm}$  می‌باشد [25]. معمول‌ترین کانی کروم، کرومیت با فرمول شیمیایی  $\{(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+})(\text{Cr}, \text{Al}, \text{Fe}^{3+})_2\text{O}_4\}$  می‌باشد اما این عنصر در اسپینل‌ها، گارنت، آمفیبول و پیروکسن هم دیده می‌شود [32]. کروم می‌تواند به صورت طبیعی از انحلال و هوازگی سنگ‌ها به خصوص در مناطق افیولیتی نظیر منطقه ی افیولیتی جنوب شرق بیرجند و شمال شرق تربت حیدریه وارد آب و خاک شود [6, 7] علاوه بر این صنایع دباغی، آبکاری، فولاد، رنگ و معدنکاری به عنوان منابع بشرزاد می‌توانند باعث وارد شدن کروم به آب شوند [29]. واحدهای افیولیتی (بویژه سنگ‌های سرپانتینیستی)، خاک‌ها و رسوبات غنی از کروم تولید می‌کنند لذا تاثیر زیادی در کیفیت آب‌های آشامیدنی دارند [15]. کروم در آب‌های زیرزمینی به دو شکل کروم (III) و کروم (VI) در محیط وجود

دارد. کروم (III) در آبهای طبیعی کمی محلول است و تقریباً غیرمتحرک است در حالی که کروم (VI) در آب محلول است و در مقایسه با کروم (III) تحرک پذیری بیشتری دارد [30]. کروم موجود در سرپانتینیتها بیشتر از نوع کروم (III) می باشد [26] در حالی که تمرکز کروم (VI) در آنها بسیار کم و در حدود 0/06 ppm می باشد [35]. حدود استاندارد کروم برای سلامت انسان بر طبق استاندارد EPA (2006)، 0/1 ppm، و طبق استاندارد WHO (2008) و 1053 ایران (1388) 0/05 ppm تعیین شده است [1, 38, 10]. حدود استاندارد کروم (VI) 0/06 ppb می باشد [13].

### ۲. زمین شناسی منطقه

مطالعات دورسنجی (RS)، صحرایی و پتروگرافی بر روی افیولیت های منطقه حاکی از توالی کامل افیولیتی (پریدوتیت، گابرو، دیاباز، بازالت) در منطقه می باشد. در منطقه، بیشترین واحدهایی که در مجموعه افیولیتی برونزد دارند، سنگ های اولترامافیکی، دایک های دیابازی و بازالت های اسپیلیتی می باشند که به صورت گسترده در منطقه دیده می شوند (شکل ۱) [3]. آنالیز نمونه های پریدوتیتی نشان می دهد که عمده اسپینل های موجود در پریدوتیتها غنی از کروم می باشند. این کانی ها در درجه حرارت بالا به صورت محلول جامد بوده و در درجه حرارت پایین از حالت محلول جامد خارج و به صورت سری های مختلف در کنار یکدیگر قرار گرفته اند [31].



شکل ۱- نقشه زمین شناسی منطقه کته تلخ، اقتباس از نقشه (۱:۲۵۰۰۰۰) تریب حیدریه و موقعیت نمونه های آب [4].

در اثر آلتراسیون و تبدیل کانی هایی همچون الیوین به سرپانتین، کروم در سرپانتینیتها تمرکز یافته به گونه ای که آنومالی های بالایی از کروم در کرومیت منطقه مشاهده می شود جدول ۱.

جدول ۱- آنومالی های بالای کروم بر حسب (ppm) در نمونه سنگ های منطقه مورد مطالعه

نام سنگ	بازالت	دیاباز	گابرو	هاربورژیت	سرپانتینیت	سرپانتینیت	سرپانتینیت	کرومیت
غلظت کروم	۳۰۶	۴۸۲	۱۰۳۳	۳۸	۴۰۰۴	۲۴۰۰	۳۴۰۱	۵۳۳۰۰۰

### ۳. روش نمونه برداری

نمونه برداری از ۶ نمونه آب به منظور تعیین غلظت فلزات سنگین در آب و اندازه گیری خواص فیزیکی و شیمیایی آب انجام شد. پارامترهای فیزیکی شامل pH، EC، Eh، T، TDS، و DO در منطقه مورد بررسی، اندازه گیری شد. به منظور

تعیین خواص شیمیایی از هر منبع، یک ظرف پلی اتیلین cc ۲۵۰ آب برداشت شد. پس از فیلتر کردن نمونه‌ها به هر ظرف آب، cc ۵ اسید نیتریک ( $\text{pH} \leq 2$ )، جهت تثبیت فلزات سنگین اضافه گردید. سپس نمونه‌ها برای اندازه‌گیری غلظت فلزات سنگین در آزمایشگاه آب منطقه‌ای خراسان رضوی با استفاده از دستگاه جذب اتمی مدل Spectra AA 220 مجهز به کوره گرافیتی مدل GTA-110 ساخت شرکت واریان (Varian) که به طور جانبی بوسیله دو الکتروود، گرم می‌شود انجام شد. نمونه‌های آب برای اندازه‌گیری غلظت آنیون‌ها و کاتیون‌ها مورد بررسی قرار گرفت. ابتدا غلظت یون بی کربنات توسط روش تیتراسیون با استفاده از  $\text{HCl}$  ۰/۱ نرمال مشخص و پس از آن غلظت آنیون‌ها در نمونه‌ها توسط دستگاه Ion chromatograph و غلظت کاتیون‌ها توسط دستگاه Flame photometer اندازه‌گیری شد.

### ۴. بحث و نتیجه گیری

#### ۴.۱. بررسی غلظت کروم در منابع آب

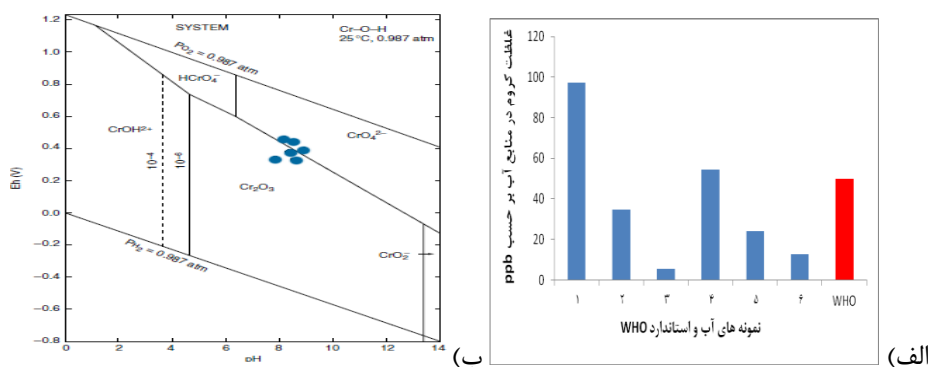
منطقه مورد مطالعه توسط واحدهای افیولیتی سرپانتینیته شده احاطه گردیده است که پتانسیل زیادی را در آلوده نمودن منابع آبی منطقه دارند. وجود معادن متعدد کرومیت در این منطقه، موجب رهاشدن فلز کروم و مشتقات سمی آن در محیط-زیست می‌شود. برخی از منابع آب منطقه نیز از نظر کروم مقدار بالاتری از حد استاندارد (WHO) داشته که نشان‌دهنده آلاینده‌گی منابع آب توسط واحدهای افیولیتی می‌باشد. نتایج پارامترهای صحرایی ( $\text{DO}$ ،  $\text{pH}$ ،  $\text{TDS}$ ،  $\text{Eh}$ ،  $\text{T}$ ،  $\text{EC}$ ) و نتایج آنالیزهای آب در جدول ۱ و مقایسه کروم نمونه‌های مختلف در (شکل ۲) آمده است.

جدول ۱- نتایج پارامترهای فیزیکی و شیمیایی (عناصر اصلی بر حسب ppm و غلظت کروم بر حسب ppb)

	۱	۲	۳	۴	۵	۶	WHO (2011)
$\text{Na}^+$	۸۲/۸	۳۶/۸	۶۹۰	۷۱۳	۲۳	۸۷/۴	۱۲
$\text{Ca}^{2+}$	۳۰	۴۸	۸۸	۹۰	۱۳۸	۴۴	۲۰۰
$\text{Mg}^{2+}$	۲۷/۶	۴۱/۴	۱۱۰/۴	۱۱۷/۶	۲۷/۶	۲۰/۴	۵۰
$\text{K}^+$	۰	۰	۳۵/۱	۳۵/۱	۰	۰	۱۰۰
$\text{HCO}_3^-$	۲۰۷/۴	۱۸۳	۴۶۲/۴	۵۴۳	۲۹۲/۸	۳۲۳/۳	۱۲۰
$\text{Cl}^-$	۵۱/۷	۶۲/۱	۷۵۹	۸۶۲/۵	۴۴/۹	۴۴/۹	۲۰۰
$\text{SO}_4^{2-}$	۱۲۰	۵۷/۶	۷۱۵/۲	۶۱۹/۲	۲۰۱/۶	۵۲/۸	۲۰۰
Cr	۹۷/۴	۳۴/۸	۵/۴	۵۴/۵	۲۴	۱۲/۸	۵۰
Mn	۱۹۵	۲۰۶	۱۳۰/۵۷	۱۸۶/۶	۱۱۴	۲۰/۶۱	۴۰۰
pH	۹/۱	۸/۸	۸/۱	۸/۲	۸/۷	۷/۹	۷-۸
EC ( $\mu\text{s}/\text{cm}$ )	۷۷۳	۵۵۷	۴۴۴۰	۴۶۵۰	۹۹۵	۴۵۳	-
T.D.S (mg/l)	۴۷۱	۳۵۱	۲۷۹۸	۲۹۲۹	۶۲۷	۳۴۱	-
Eh(V)	۰/۴۱	۰/۳۷	۰/۳۸	۰/۴۶	۰/۴۳	۰/۴۰	-
DO(mg/l)	۱۰/۹۱	۸/۳۴	۷/۶۷	۹/۵۶	۸/۴۵	۷/۹۹	-
T( $^{\circ}\text{C}$ )	۱۱	۱۲	۱۴	۱۰	۱۱	۱۱	-
تیپ آب	Mg- $\text{HCO}_3$	Mg-Cl	Na-Cl	Na-Cl	Ca- $\text{SO}_4$	Na- $\text{HCO}_3$	-

به طور کلی کروم (III) در شرایط اسیدی محلول می‌باشد [8] در صورتی که کروم (VI) در شرایط قلیایی تا خنثی، تمایل به حل شدن دارد [23]. کروم (VI) در پساب‌ها به فرم‌های کرومات ( $\text{CrO}_4^{2-}$ ) و دی کرومات ( $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ) حضور

دارد، در محلول‌های آبی، در  $pH < 6$ ، گونه کروم (III) پایدار است ولی در  $pH > 7$ ، یون‌های کرومات پایدار می‌باشند و در شرایط Eh پایین، شکل‌های کروم، کاتیون کروم  $Cr^{+3}$  و  $CrOH^{+2}$  می‌باشد. شکل ۲ محدوده ترکیبات کروم در آب را نشان می‌دهد [9]. با توجه به pH قلیایی نمونه‌ها و محلول‌بودن کروم (VI) در شرایط قلیایی و مقادیر Eh اندازه‌گیری شده در صحرا، می‌توان نتیجه گرفت بخشی از کروم در منابع آب منطقه از نوع کروم (VI) و به فرم کرومات ( $CrO_4^{2-}$ ) می‌باشد که برای سلامتی انسان بسیار مضر می‌باشد.



شکل ۲- الف) غلظت کروم در منابع آب و ب) نمودار Eh- pH در سیستم Cr-O-H در منابع آب

### ۲.۴. بررسی شواهد حضور کروم (VI) در منابع آب

DO و pH از عوامل فیزیکی مهم و موثر جهت حضور یک گونه از عناصر جزئی دارای چند عدد اکسیداسیونی مانند کروم می‌باشند. غلظت کروم (VI) در آب‌های دارای  $pH > 7.5$  و  $DO > 0.5 \text{ mg/l}$  بالاتر از غلظت کروم (III) می‌باشد [7]. با افزایش pH کروم و سایر عناصر جزئی جذب شده بر روی اکسیدهای Fe و Mn آزاد شده و وارد محلول می‌شوند [28] و به عنوان یک عامل افزایش عناصر جزئی از جمله کروم عمل می‌نماید. از طرف دیگر کروم (VI) با اکسیژن محلول رابطه مستقیم دارد و از نظر ترمودینامیکی کروم (VI) در محیط‌های غنی از اکسیژن پایدار می‌باشد [22] کروم (III) تنها در نواحی تمرکز بالایی دارد که مقدار اکسیژن محلول کمتر از  $1 \text{ mg/l}$  و pH در حد خنثی باشد [22] در حالی که در منطقه افیولیتی مورد مورد مطالعه  $pH > 7.9$  و مقدار  $DO > 7.67 \text{ mg/l}$  است. این مقادیر سبب می‌شود که انتظار داشته باشیم که کروم محلول در آب بیشتر از نوع کروم (VI) باشد. در شرایط خنثی، پتانسیل اکسایش و کاهش کروم به طور مستقیم تحت تاثیر محتوای اکسیژن و منگنز آب می‌باشد [11]. پوشش نامحلول اکسیدهای منگنز در خاک و رسوب موجود در زون اشباع طبق رابطه زیر کروم (III) را به کروم (VI) اکسید می‌کنند:



با توجه به این که کروم (VI) توسط جاذب‌های کاتیونی از جمله ترکیبات منگنز جذب می‌شود و از آنجا که اکسیدهای منگنز مهمترین جاذب کروم می‌باشد، می‌توان چنین نتیجه گرفت وجود مقادیر قابل توجه منگنز در آب نشان می‌دهد بخشی از کروم در منابع آب منطقه از نوع کروم (VI) و به فرم کرومات ( $CrO_4^{2-}$ ) می‌باشد.

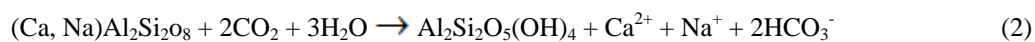
### ۳.۴. فراوانی عناصر اصلی در منابع آب

فراوانترین یون‌ها در آب‌های زیرزمینی منطقه به ترتیب غلظت شامل کاتیون‌های  $Na^+$ ،  $Ca^{2+}$ ،  $Mg^{2+}$ ،  $K^+$  و آنیون‌های  $HCO_3^-$ ،  $Cl^-$  و  $SO_4^{2-}$  می‌باشند. برهمکنش میان آب‌های زیرزمینی و کانی‌های موجود در آبخوان، نقش مهمی

در کیفیت آب داشته و برای درک زایش آب زیرزمینی مفید است. علاوه بر بررسی غلظت و منشاء عناصر، این غلظت‌ها با استاندارد سازمان بهداشت جهانی WHO [39] مقایسه شد.

**سدیم (Na<sup>+</sup>):** کاتیون غالب در منطقه با میانگین غلظت ۲۷۱/۹ ppm می‌باشد. کمترین غلظت سدیم در نمونه شماره ۵ ppm ۲۳ و بیشترین مقدار در نمونه شماره ۴ با غلظت ۷۱۳ ppm می‌باشد. بیشینه مطلوب سدیم در آب به آنیون‌های همراه و دمای محلول بستگی دارد. در دمای معمولی بیشینه غلظت مجاز ppm ۲۰۰ می‌باشد [39]. منشا عمده سدیم مرتبط با رسوبات تبخیری است که در ارتفاعات جنوبی منطقه مورد مطالعه، رخنمون‌هایی از آنها قابل مشاهده می‌باشد.

**کلسیم (Ca<sup>2+</sup>):** دومین کاتیون در منطقه با میانگین غلظت ۷۴/۶ ppm می‌باشد. کمترین غلظت کلسیم در نمونه شماره ۱ با غلظت ۳۰ ppm و بیشترین غلظت در نمونه شماره ۵ با غلظت ۱۳۸ ppm می‌باشد. بیشینه میزان کلسیم در آب آشامیدنی ppm ۱۰۰ می‌باشد که این میزان به آنیون‌های همراه آن نیز بستگی دارد [39]. منشا عمده کلسیم مرتبط با سنگ‌های کربناته‌ای است که در حواشی واحدهای افیولیتی به صورت شرقی - غربی رخنمون‌های وسیعی از آنها در منطقه مورد مطالعه قابل مشاهده می‌باشد. علاوه بر این، ترکیب آب‌های زیرزمینی که در تماس با سنگ‌های آذرین می‌باشند توسط برهمکنش آب‌های متئوریک سرشار از CO<sub>2</sub> با پلاژیوکلازهای سوسوریتی‌شده موجود در واحدهای گابرویی، دیابازی و بازالتی و نیز کانی‌های فرومینیزین حاوی کلسیم (هورنبلند و پیروکسن) تعیین می‌شود. به عنوان مثال برهمکنش هوازدگی لابرادوریت موجود در واحدهای گابرویی، دیابازی و بازالتی به صورت زیر می‌تواند بیان شود [24]:



این برهمکنش، اثر آب حاوی CO<sub>2</sub> بر کانی‌های آذرین برای تولید کانی‌های رسی، و یون‌های حل شونده را نشان می‌دهد.

**منیزیم (Mg<sup>2+</sup>):** سومین کاتیون در منطقه با میانگین ppm ۵۶/۷ می‌باشد. کمترین غلظت منیزیم در نمونه شماره ۶ با غلظت ppm ۲۰/۴ و بیشترین غلظت در نمونه شماره ۴ با غلظت ppm ۱۱۷/۶ می‌باشد. بیشینه غلظت مجاز منیزیم در آب ppm ۵۰ می‌باشد و در منابعی که غلظت منیزیم بیشتر از ppm ۳۰ باشد مقدار سولفات نباید بیشتر از ppm ۲۵۰ باشد [39]. شیمی آب‌های زیرزمینی در سنگ‌های آذرین در نتیجه تجزیه کانی‌های سیلیکاتی از طریق برهمکنش با آب‌های اسیدی محتوی CO<sub>2</sub> کنترل می‌شود و در این میان سیلیکات‌های فرومینیزین (الیوین، پیروکسن، آمفیبول، بیوتیت) سریعتر از فلدسپارهای پتاسیک تحت تاثیر حمله اسیدی قرار می‌گیرند [14]. به عنوان مثال انحلال الیوین موجود در پریدوتیت‌ها و برهمکنش آن با H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> به صورت رابطه زیر خواهد بود [12].



با توجه به فراوانی الیوین و پیروکسن در سنگ‌های دونیتی و هارزبورگیتی منطقه و بر اساس برهمکنش فوق می‌توان فراوانی منیزیم در نمونه‌های آب منطقه را توجیه نمود. از نسبت یون منیزیم به کلسیم، منشاء یون منیزیم در منطقه می‌تواند مشخص شود. در صورتی که این نسبت کمتر از ۰/۷ باشد منشاء آهکی، بین ۰/۷ تا ۰/۹ دولومیتی و اگر بالاتر از ۱ باشد منشاء آن از سنگ‌های افیولیتی است [21]، با توجه به این که این نسبت بالاتر از ۱ می‌باشد منشاء یون منیزیم را باید از سنگ‌های افیولیتی دانست. در بررسی صورت گرفته توسط امین زاده و میرنژاد (۱۳۹۱) [2]، بر روی افیولیت‌های منطقه با استفاده از داده‌های ایزوتوپی کربن - اکسیژن، مشخص شد منشا منیزیم منیزیت‌ها، سنگ میزبان الترامافیکی بوده که طی واکنش‌های حین سرپانتینی شدن، از سنگ آزاد شده اند. بنابراین می‌توان نتیجه گیری نمود که آب‌هایی با میزان CO<sub>2</sub> بالا در درزه‌ها و شکستگی‌های فراوانی که در توده الترامافیکی منطقه مورد مطالعه وجود داشته رسوخ کرده، منیزیم را از سنگ‌ها آزاد و طی گردشی که به سمت سطح داشته به صورت کربنات منیزیم ترسیب داده است.

**پتاسیم (K<sup>+</sup>):** کمترین غلظت را در بین کاتیون‌ها، با میانگین غلظت ۱۱/۷ ppm دارا می‌باشد. در بیشتر نمونه‌ها مقدار پتاسیم در حد صفر اندازه گیری شد، بیشترین مقدار پتاسیم هم در نمونه‌های شماره ۳ و ۴ با غلظت ppm ۳۵/۱ می‌باشد. بیشینه مطلوب پتاسیم در آب ppm ۱۲ می‌باشد [39]. در منابع آب منطقه، پتاسیم غلظت پایینی را داراست. غلظت پایین

پتاسیم در مقایسه با سایر کاتیون‌ها (بوئزه سدیم) در منطقه، به دلایل چند از جمله حضور اندک کانی‌های پتاسیم دار در سنگ‌های مجموعه افیولیتی، مقاومت بیشتر پتاسیم در مقابل هوازدگی شیمیایی و ورود آن در ساختار بعضی از کانی‌های رسی است [37].

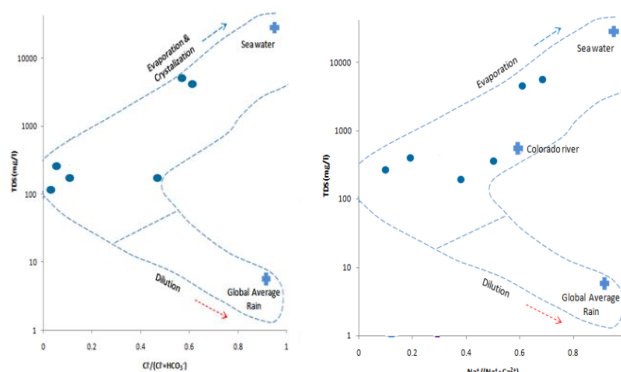
**بی کربنات ( $\text{HCO}_3^-$ ):** آنیون غالب در منطقه با میانگین  $355/8$  ppm می‌باشد. کمترین مقدار آن در نمونه شماره ۲ با غلظت  $183$  ppm و بیشترین مقدار در نمونه شماره ۴ با غلظت  $543$  ppm می‌باشد. بیشینه مجاز بی کربنات در آب آشامیدنی  $120$  ppm می‌باشد [39]. یک عامل مهم در ایجاد  $\text{HCO}_3^-$  و بالابودن یون بی کربنات، تجزیه سیلیکات‌های فرومینزین و پلاژیوکلازها بر اساس برهمکنش‌های ۱ و ۲ می‌باشد [12]. با توجه به زیاد بودن آنیون بی کربنات در منابع آبی منطقه، منشاء احتمالی آن ناشی از هوازدگی کانی‌های سیلیکاته مانند الیون و پلاژیوکلازها می‌باشد [16].

**کلر (Cl):** میانگین غلظت این آنیون در منطقه  $312/4$  ppm می‌باشد. کمترین غلظت مربوط به نمونه شماره ۵ و ۶ با غلظت  $44/9$  ppm و بیشترین غلظت مربوط به نمونه شماره ۶ با غلظت  $862/5$  ppm می‌باشد. بیشینه مجاز کلر در آب،  $200$  ppm می‌باشد و مقادیر بیشتر باعث تلخ‌شدن آب می‌گردد [39]. میزان کلر در نمونه‌های آب منطقه از حد مجاز بالاتر می‌باشد. مقادیر بالای کلر در دونیت‌های سرپانتینی‌شده از سال‌ها پیش گزارش شده است [10] و سرپانتینیت‌ها به عنوان حامل‌های کلر در زون‌های فرورانش و محل فروکش کلر آگزوسفری در نظر گرفته شده‌اند [33]. کلر در سرپانتینیت‌ها به دو صورت (هم در مواضع قابل انحلال در آب و هم در مواضع ساختاری) در سنگ حضور دارد [36]. علاوه بر این، رسوبات تبخیری که در ارتفاعات جنوبی منطقه مورد مطالعه، رخنمون‌هایی از آنها قابل مشاهده می‌باشد، می‌توانند به عنوان یکی دیگر از منابع عمده کلر در منطقه محسوب شوند.

**سولفات ( $\text{SO}_4^{2-}$ ):** میانگین غلظت این آنیون در منطقه  $294/8$  ppm می‌باشد. کمترین و بیشترین مقدار سولفات در نمونه‌های شماره ۶ و ۳ به ترتیب با غلظت  $52/8$  ppm و  $715$  ppm می‌باشد. میزان مجاز سولفات در آب آشامیدنی  $200$  ppm می‌باشد [39]. منشا عمده سولفات مرتبط با رسوبات تبخیری است که در ارتفاعات جنوبی منطقه مورد مطالعه، رخنمون‌هایی قابل توجهی از آنها قابل مشاهده می‌باشد.

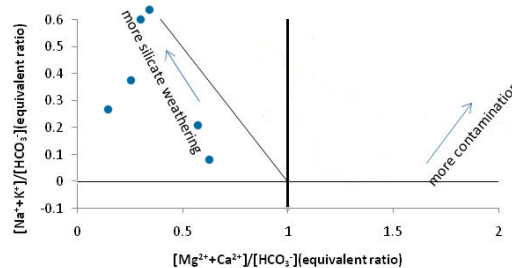
### ۴.۴. فرآیندهای موثر بر شیمی آب

نمودار گیبس [18] به منظور ارزیابی تاثیر فرایندهای هیدروشیمیایی نظیر بارش، هوازدگی سنگ و تبخیر بر شیمی آب بکار می‌رود. براساس نمودار گیبس شکل (۳) هوازدگی کانی‌های فرومگنیزین فراوان موجود در مجموعه سنگ‌های افیولیتی در محیط نقش موثری در شیمی آب‌های منطقه داشته‌اند.



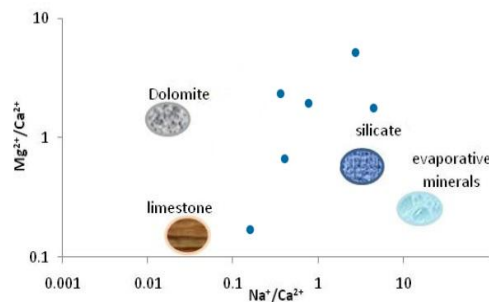
شکل ۳- مکان قرار گیری نمونه‌های آب بر روی مدل گیبس

یکی از نمودارهایی که بر اساس استکیومتری شیمیایی منشا کانی‌های انحلال یافته در آب را مشخص می‌کند نمودار  $[Na^+ + K^+] / [HCO_3^-]$  در مقابل  $[Ca^{2+} + Mg^{2+}] / [HCO_3^-]$  (شکل ۴) است.



شکل ۴- موقعیت نمونه های آب بر روی نمودار  $[Na^+ + K^+] / [HCO_3^-]$  در مقابل  $[Ca^{2+} + Mg^{2+}] / [HCO_3^-]$

موقعیت داده‌های آب بر روی نمودار فوق نشان دهنده این مسئله است که بیشتر نمونه‌ها در قسمت غالب بودن فرایند هوازدگی قرار می‌گیرند. نسبت  $[Na^+ + K^+] / [HCO_3^-]$  بین ۰/۱ تا ۱/۵ نشان دهنده انحلال کانی‌های سیلیکاته حاوی یون-های  $K^+$  و  $Na^+$  در منطقه است. این مسئله را نیز می‌توان از نسبت آنیون‌های  $[HCO_3^- + SO_4^{2-}]$  به کاتیون‌های  $[Ca^{2+} + Mg^{2+}]$  در منابع آب منطقه هم تشخیص داد. نسبت فوق در نمونه‌های آب همواره بالاتر از ۱ و در حدود ۱/۲ می‌باشد که نشان دهنده لزوم انحلال کانی‌های سیلیکاته حاوی کاتیون‌های  $Na^+$  و  $K^+$  در برقراری توازن یونی بین کاتیون‌ها و آنیون‌ها در نمونه‌های آب است [19]. نمودار نسبت یونی  $Mg^{2+} / Ca^{2+}$  در مقابل  $Na^+ / Ca^{2+}$  در آب شکل (۵) واحدهای لیتولوژیک موثر بر کیفیت آب را نشان می‌دهد [19]. بر اساس نمودار فوق شیمی منابع آب متأثر از واحدهای سیلیکاتی، تبخیری و کربناته است ولی نقش واحدهای سیلیکاتی نسبت به واحدهای کربناته و سولفات‌ها در آب بیشتر است.



شکل ۵- نمودار لگاریتمی نسبت یونی  $Na^{2+} / Ca^{2+}$  در مقابل  $Mg^{2+} / Ca^{2+}$

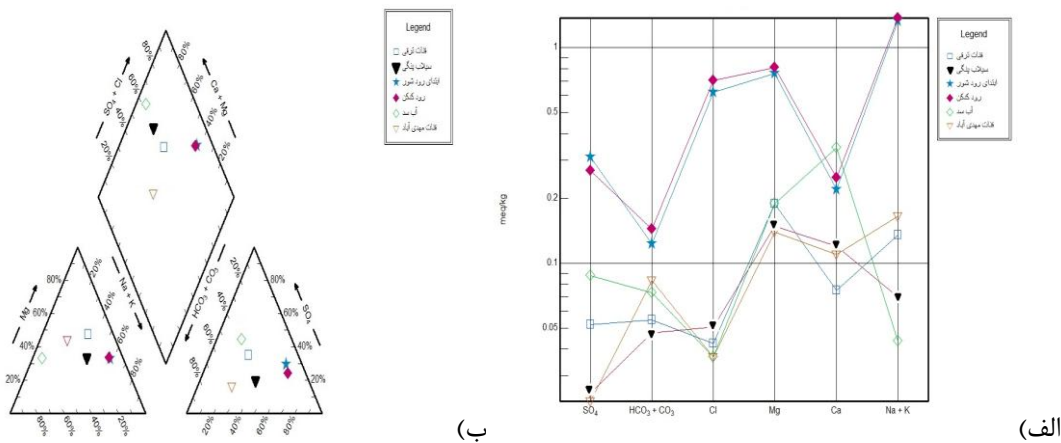
### ۴.۵. بررسی پارمترهای صحرایی

**pH:** بر اساس ترکیب آب، pH آب می‌تواند متفاوت باشد که معمولاً بین ۶/۵ تا ۸/۵ می‌باشد [39]. میزان pH نمونه‌ها، بین ۷/۹ تا ۹/۱، با میانگین ۸/۵ می‌باشد. با توجه به اینکه هیدروکسیدهای منیزیم و کلسیم جزو بازهای قوی محسوب می‌شوند حضور آنها در محیط موجب قلیایی شدن pH آب‌ها می‌شود. چنین بازهایی حاصل هوازدگی سنگ‌های اولترامافیک هستند خصوصاً اینکه کانی‌هایی چون الیوین، پلاژیوکلازهای کلسیک و پیروکسن، جزء کانی‌هایی هستند که به سرعت دچار هوازدگی می‌شوند [12]. TDS: دامنه تغییرات TDS در منطقه بین ۳۴۱ تا ۲۹۲۹ mg/l می‌باشد. آب‌های دارای TDS کمتر از ۶۰۰ mg/l معمولاً خوب در نظر گرفته می‌شوند. در صورتی که TDS بیشتر از ۱۰۰۰ mg/l باشد آب

برای آشامیدن بدطمع می‌شود [32]. EC: دامنه تغییرات EC از ۴۵۳ تا ۴۶۵۰  $\mu\text{s/cm}$  متغیر می‌باشد. مقادیر EC تا ۲۰۰۰  $\mu\text{s/cm}$  برای آبیاری مناسب می‌باشد اما EC بیشتر از ۱۰۰۰  $\mu\text{s/cm}$  می‌تواند بیانگر آلودگی آب باشد [39].

### ۴.۶. ارزیابی منابع آب از نظر شرب و تعیین رخساره آب

برای تعیین امکان استفاده از آب برای مصارف شرب از نمودار شولر [34] و شاخص‌های مربوطه استفاده می‌شود. براساس نمودار شولر، نمونه‌های ۱ و ۶ خوب، نمونه ۵ قابل قبول و نمونه‌های ۲، ۳ و ۴ غیرقابل شرب تشخیص داده شد، علت غیر قابل شرب بودن، بالا بودن مقادیر کلر و سدیم و منیزیم در این نمونه‌ها می‌باشد. برای نمایش ترکیب شیمیایی و تعیین رخساره‌های هیدروشیمیایی آب‌ها، از نمودار Piper [27] استفاده شد. با رسم نمودار Piper (شکل ۶)، دو نمونه ۳ و ۴ دارای رخساره Na-Cl و نمونه‌های ۲، ۶، ۵ و ۱ به ترتیب دارای رخساره‌های  $\text{Ca-SO}_4$ ،  $\text{Mg-Cl}$ ،  $\text{Na-HCO}_3$ ،  $\text{Mg-HCO}_3$  می‌باشند، مکان نمونه‌ها در (شکل ۴) نشان داده شده است.



شکل ۶- موقعیت نمونه‌ها بر روی نمودارهای الف) شولر و ب) پایپر

در بررسی‌های انجام گرفته در ایتالیا و مکزیک، تیپ آب در اکثر مناطق افیولیتی از نوع  $\text{Ca-HCO}_3$  و  $\text{Mg-HCO}_3$  می‌باشد که حاصل هوازدگی سنگ‌های اولترامافیک سرپانتینیته شده و دارای کلسیم و منیزیم (گابرو یا بازالت) می‌باشند و حاوی کروم (III) و (VI) ظرفیتی می‌باشند. آب‌های تیپ بی‌کربناته منیزیک معمولاً از طریق برهمکنش آب‌های جوی با سرپانتین و سنگ‌های اولترامافیکی تولید می‌شوند، در حالی که آب‌های تیپ بی‌کربناته کلسیک از طریق برهمکنش آب‌های جوی با سنگ‌های گابرو و بازالتی به وجود می‌آیند. آب‌های تیپ بی‌کربناته منیزیک نسبت به کلسیک، از کروم غنی‌ترند [14]. در منطقه مورد مطالعه هم یک نمونه از شش نمونه آب دارای تیپ بی‌کربناته منیزیک بود و بالاترین میزان کروم هم در نمونه قنات روستای ترقی با غلظت ۹۷/۴ ppb بود، که این نمونه دارای تیپ بی‌کربناته منیزیک می‌باشد.

### ۵. نتیجه‌گیری

با بررسی نتایج آنالیزهای شیمیایی نمونه‌های آب و مقایسه آنها با استانداردهای جهانی و همچنین ترسیم نمودارهای مربوط به کیفیت آب‌های منطقه مورد مطالعه، نتایج زیرحاصل شد:

– فرآیندهای ژئوشیمیایی و هیدرولوژیکی، غلظت و گونه کروم در منابع آب محدوده مورد مطالعه را کنترل می‌کنند. در منابع آب منطقه کته‌تلخ، کمترین مقدار کروم در نمونه شماره ۳ با غلظت ۵/۴ ppb و بیشترین مقدار در نمونه شماره ۲



با  $97/4$  ppb می باشد. میانگین کروم در نمونه های برداشتی  $38/2$  ppb می باشد، که بیانگر بالا بودن غلظت کروم می باشد. ۲ نمونه از ۶ نمونه آب، غلظتی بیشتر از حد مجاز WHO داشتند که بیانگر آلودگی آب به کروم می باشد. به دلیل انحلال کم کروم (III) در آب های با pH قلیایی (در منطقه کته تلخ، pH آب بالای  $7/9$  می باشد)، مقادیر کروم (III) و کروم (VI) متفاوت می باشد. غلظت کروم در سیلاب هایی که از مناطق افیولیتی نشات می گیرند بیشتر می باشد و با دور شدن از مناطق افیولیتی، غلظت کروم نیز کاهش یافت تا جایی که در نمونه ۶ که در منطقه افیولیتی قرار نداشت مقدار این عنصر به حدود  $12/3$  ppb رسید.

کروم (III) تنها در نواحی تمرکز بالایی دارد که مقدار اکسیژن محلول کمتر از  $1$  mg/l و pH در حد خنثی باشد در حالی که در منطقه افیولیتی مورد مورد مطالعه  $pH > 7.9$  و مقدار  $DO > 7.67$  mg/l است، بنابراین با توجه به مقادیر DO، Eh، pH و قلیایی منابع آب نمونه برداری شده، کروم موجود در منابع آب منطقه می بایستی حاوی مقادیر قابل توجهی از نوع کروم (VI) و به فرم کرومات ( $CrO_4^{2-}$ ) باشد.

منابع آب نمونه برداری شده در منطقه ماهیت کمی قلیایی تا قلیایی دارند و از نظر شیمی آب دو نمونه دارای رخساره Na-Cl و سایر نمونه ها شامل  $Ca-SO_4$ ،  $Mg-Cl$ ،  $Na-HCO_3$ ،  $Mg-HCO_3$  می باشند. عمده فرآیند موثر بر هیدروشیمی آب های منطقه، هوازدگی سنگ های فرومنیزین در کمپلکس افیولیتی است که خود علت میزان بالای کلر، منیزیم، کلسیم، بی کربنات و نیز بالا بودن EC، TDS، pH در آب های منطقه می باشد.

## ۶. مراجع

- ۱- استاندارد ۱۰۵۳ ملی ایران (۱۳۸۸) "آب آشامیدنی - ویژگی های فیزیکی و شیمیایی". چاپ پنجم، موسسه استاندارد و تحقیقات صنعتی ایران. ص ۱-۱۸.
- ۲- امین زاده، م.، و میرنژاد، ح.، (۱۳۹۱) "تفسیر داده های ایزوتوپی کربن - اکسیژن کانسار منیزیت درخت سنجد (شمال تربت حیدریه)، پانزدهمین همایش انجمن زمین شناسی ایران، دانشگاه تربت معلم تهران.
- ۳- رزم آرا، م.، (۱۳۶۹) "بررسی زمین شناسی، ژئوشیمی و پتانسیل معدنی افیولیت ملائزهای شمال تربت حیدریه (ناحیه اسدآباد)". رساله کارشناسی ارشد. دانشگاه تهران، ۱۸۲ صفحه.
- ۴- جلیلیان، م.، اعتمادی، ن.، افشاریان زاده، م.، (۱۳۷۰) "نقشه زمین شناسی ۱:۲۵۰۰۰۰ تربت حیدریه"، سازمان زمین شناسی کشور.
- ۵- خالدی، ز.، و محمدزاده، ح.، (۱۳۹۰) "بررسی پراکنش و پتانسیل آلاینده های عناصر کروم، نیکل، کبالت و مس در واحد های افیولیتی جنوب بیرجند"، مجموعه مقالات سی امین گردهمایی علوم زمین، سازمان زمین شناسی و اکتشافات معدنی کشور، تهران.
- ۶- قاسمی، ع.، و رزم آرا، م.، (۱۳۹۲) "تاثیرات زیست محیطی کروم (Cr) موجود در افیولیت ها و معادن کرومیتی گرماب - آبدارو (شمال شرق تربت حیدریه) بر منابع آب و خاک منطقه"، مجموعه مقالات هشتمین همایش انجمن زمین شناسی مهندسی و محیط زیست ایران، دانشگاه فردوسی مشهد، ص ۱۵۳۷ تا ۱۵۴۶.

7- Ball, J.W., and Izbicki, J.A., (2004) " Occurrence of hexavalent chromium in groundwater in the Western Moave desert", California. Appl.Geochem. V: 19, pp: 112-131.

8- Bartlett, R. J., and Kimble J. M., (1976) "Behavior of chromium in soils, I. Trivalent forms, II. Hexavalent forms". Journal of Environment Quality. V: 5, pp: 379-386.

9- Brookins, D.G., (1987) "Eh-pH Diagrams for Geochemistry", Springer-Verlag, New York, 176 p.

10- Earley, J.W. (1958) "On chlorine in serpentinized dunite". American Mineralogist, V: 43, pp: 148-155.



- 11- Eary, L.E., and Rai, D., (1986) "The kinetics of Cr(VI) reduction to Cr(III) by ferrous iron-containing solids", *Geol. Soc. Am. Abstr. Programs*, V: 18, pp: 580- 591.
- 12- Eby, G. N., (2004) "Principles of environmental geochemistry". Thomson Brooks/Cole. 516p.
- 13- EPA (Environmental Protection Agency) *Guidelines for drinking water quality* (2006).
- 14- Fantoni, D., Bronzozzo, G., Canepa, M., Cipoli, F., Marini, L., Ottonello, G. and Zuccolini N. V., (2002) "Natural Hexavalent Chromium in groundwater interacting with ophiolitic rocks". *Environmental Geology*, pp 871-882.
- 15- Fendorf S. E. (1995) "Surface reactions of chromium in soils and waters", *Geoderma*, pp: 55-71.
- 16- Freeze, R. A., and Cherry, J. A., (1979) *Groundwater*. Englewood Cliffs, NJ: Prentice-Hall, Inc.
- 17- Garrels, R. M. (1967) "Genesis of some groundwaters from igneous rocks". In Abelson, P. (ed.). *Researches in Geochemistry*, V: 2, pp: 405-420.
- 18- Gibbs, R. J., (1970) "Mechanisms controlling world water chemistry". *Science*, V: 170, pp: 1088-1090.
- 19- 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* V: 204, p: 580-.
- 20- Hem, J. D., (1970) "Study and interpretation of the chemical characteristics of natural water". U.S. Geol. Surv. *Ater Supply Paper 1473*, second ed.
- 21- Hounslow, A., (1995) "Water quality data". *Analysis and interpretation*. CRC.
- 22- Izbicki, J.A., Ball, J.W., Bullen, T. D., Sutley, S. J., (2008) "Chromium, chromium isotopes and selected trace elements, western Mojave Desert, USA". *Appl. Geochem. Vol: 23*, pp:1326-1352.
- 23- Korte, N.E., Skopp, J., Fuller, W.H., Niebla, E.E., Aleshii, B.A., (1976) "Trace element movement in soils: influence of soil physical and chemical properties". *Soil Science*, V: 122, pp: 350-359.
- 24- Mason, B., and Moore, B. C., (1982) *Principles of geochemistry*, John Wiley, New York, V: 344 p: 29.
- 25- Nriagu, J.O., (1988) *Production and uses of chromium*. In Nriagu, J.O., Nieboer, E., *Chromium in Natural and Environments*. Wiley interscience, New York, pp: 81-104.
- 26- Oze, J. C., (2003) "Chromium geochemistry of serpentinite and serpentinite soils". *Department of Geology and Environmental Sciences and the Committee on Graduate Studies of Stanford University*.
- 27- Piper, A. M., (1944) "A graphic procedure in the geochemical interpretation of water analyses". *Trans. Am. Geophy. Union*, V: 25, pp: 914-928.
- 28- Rai, D., and Zachara, J.M., (1984) *Chemical attenuation rates, coefficients, and constants in leachate migration*, vol. : A critical review. Electric Power Research Institute EA-3356, variously paged.
- 29- Rai, D. and Zachara, J. M. (1989) "Environmental Chemistry of chromium". *Sci. Tot. Environ.*
- 30- 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. (1988) "Chromium reactions in geological materials": *Interim Report*, Electric Power Research Institute (EPRI) EA-5741, EPRI, Palo Alto, CA.
- 31- Razmara, M., Khadivi, H., Soudabi, H., (2010) "Petrology and geochemistry of nickeliferous peridotites in the charbast area (NW of Fariman)". *The first international applied geological congress. Mashhad, Iran. Proceeding. V:1*, pp: 1209-1214.
- 32- Reimann, C., and Caritat, P., (1998) "Chemical Elements in the Environment". Springer-Verlag, Berlin.
- 33- Scambelluri, M., Muntener, O., Ottolini, L., Petke, T. T., Vannucci, R., (2004) "The fate of B, Cl and Li in the subducted oceanic mantle and in the antigorite breakdown fluids". *Earth and Planetary Science Letters*, V: 222, pp: 217- 234.
- 34- Schoeller, H., (1955) "Géochimie des eaux souterraines". *Rev Inst Fr Pétrol* 10 pp: 230-244.
- 35- Steinpress M. G., (2001) "Hexavalent Chromium in Groundwater": *Natural Occurrences Versus the Erin Brockovich Effect*, Groundwater Resources Association of California.
- 36- Sharp, Z. D., and Barnes, J. D., (2004) "Water soluble chlorides in massive seafloor serpentinites": a source of chloride in subduction zones". *Earth and Planetary Science Letters*, V: 226, pp: 243- 254.
- 37- Subba Rao, N. (2008) "Factors controlling the salinity in groundwater in parts of Guntur district, Andhra Pradesh, India". *Environ Moint. Assess*, V: 138 (1), pp: 327-341.
- 38- World health organization (WHO) "Guidelines for Drinking-water Quality" (2008).
- 39- World health organization (WHO) "Guidelines for Drinking-water Quality" (2011). 4rd ed.