

بررسی پتانسیل منابع آلاینده و خصوصیات هیدروژئوشیمیایی کروم در منابع آب گلبو (شمال تربت حیدریه، خراسان رضوی)

علی قاسمی^۱، محمدجواد نعمت الهی^۲ و حسام الدین تقوی ثانی^۳

۱- دانش آموخته زمین شناسی زیست محیطی، دانشگاه فردوسی مشهد، alighasemi6813@yahoo.com

۲- دانش آموخته زمین شناسی زیست محیطی، دانشگاه شیراز

۳- دانشجوی کارشناسی ارشد زمین شناسی زیست محیطی، دانشگاه پیام نور مشهد

چکیده

منطقه مورد مطالعه به عنوان بخشی از واحدهای افیولیتی شمال تربت حیدریه، غنی از کانی‌های اسپینل کروم دار می‌باشد. نتایج XRF نشان دهنده غلظت بالای کروم در مجموعه‌های پریدوتیتی به عنوان منابع اصلی تغذیه‌کننده کروم در منابع آبی منطقه محسوب می‌شوند. میانگین غلظت کروم موجود در سنگ‌های منطقه از سرپانتینیت‌ها، به سمت سایر واحدهای سنگ شناختی، روند کاهشی شدیدی را نشان می‌دهد. بنابراین، با وجود سرپانتینیت‌های فراوان در منطقه، آلودگی قابل توجه منابع آب به کروم مشهود می‌باشد. بررسی‌های هیدروژئوشیمی منابع آب نشان می‌دهد که فراوانترین یونها، به ترتیب غلظت، کاتیون‌های Na^+ ، Mg^{2+} ، Ca^{2+} و K^+ و نیز آنیون‌های Cl^- ، HCO_3^- ، SO_4^{2-} هستند. با توجه به نمودار Piper، ۵ نمونه آب تیپ Na-HCO_3 ، ۳ نمونه تیپ Na-Cl ، ۳ نمونه تیپ Ca-HCO_3 ، ۳ نمونه تیپ Mg-Cl و ۲ نمونه تیپ Mg-HCO_3 دارند. نتایج اندازه‌گیری غلظت کروم در منابع آب نشان می‌دهد که میانگین غلظت کروم در منابع آب مورد بررسی، بیش از غلظت‌های مجاز جهانی است. نتایج غلظت کروم در پساب‌های معادن کرومیت نشان می‌دهد که با وجود غلظت‌های قابل توجه کروم در پساب‌ها، پساب‌های معادن، به دلیل حجم کم معدن کاری، نقش بسیار محدودی در آلودگی محیط‌زیست داشته و آلودگی کروم عمدتاً منشأ زمین‌زاد دارد. وفور اکسی-هیدروکسیدهای آهن و منگنز در اغلب مناطق مورد مطالعه، سبب اکسایش قابل ملاحظه کروم III به کروم VI شده است. با توجه به $\text{pH} > 7/6$ و $\text{DO} > 7/6 \text{ mg/l}$ ، مقدار قابل توجهی از کروم موجود در آب می‌بایست از نوع کروم VI و شامل اکسیدهای کرومات و بی‌کرومات باشد.

واژگان کلیدی: افیولیت، کروم، هیدروژئوشیمی، منابع آب، سرپانتینیت

مقدمه

عنصر پوسته زمین می‌باشد (Hem, 1970). میانگین تمرکز آن در پوسته زمین در حدود ۱۰۰ ppm ولی میانگین آن در بازالت‌ها تا ۲۴۰۰ ppm می‌رسد (Nriagu, 1988). معمول-ترین کانی کروم، کرومیت با فرمول شیمیایی $[(\text{Fe}_2+0.46\text{Mg}0.52\text{Mn}0.02)(\text{Cr}0.61\text{Al}0.29\text{Fe}_3+0.10)2\text{O}_4]$ می‌باشد. این عنصر در اسپینل، آمفیبول و پیروکسن دیده می‌شود (Reiman & Caritat, 1998). حاشیه‌های کرومیت حاوی مگنتیت می‌باشند و کروم می‌تواند از انحلال مگنتیت در حاشیه‌های الیون و همچنین بین رشته‌های

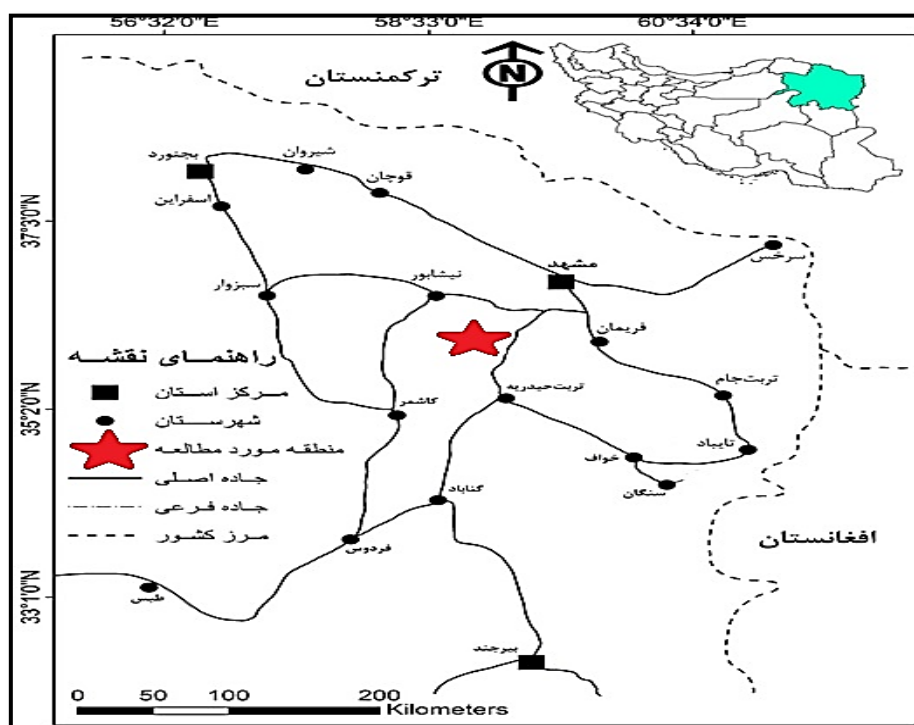
فلزات سنگین به صورت اجزای سنگ‌کره، به وسیله فرآیند-های آتشفشانی، هوازدگی و فرسایش سنگ‌ها در محیط-زیست آزاد می‌شوند (Fergusson, 1990). درحالی‌که آزاد شدن فلزات سنگین در سطح وسیع، در محیط‌های آبگین (مانند تصفیه‌خانه‌های پساب‌های شهری، صنایع تولیدی و فعالیت‌های کشاورزی) اغلب پیامد مداخله انسان است (Denton et al., 1997). کروم از نظر فراوانی، هفدهمین

دگرسانی افیولیت‌ها ترکیباتی به وجود می‌آیند که بررسی تأثیرات آنها بر محیط‌زیست ضروری می‌باشد. بخش قابل توجهی از چشمه‌های مناطق افیولیتی از سنگ‌های شدیداً سرپانتینیتی خارج می‌شوند، در نتیجه پتانسیل آلودگی فلزات سنگین کروم، نیکل، کبالت و شبه‌فلزات منگنز و آرسنیک در منابع آبی این مناطق بالا می‌باشد (قاسمی ۱۳۹۳؛ قاسمی و همکاران، ۱۳۹۲؛ Ghasemi & Razmara, 2014).

زمین‌شناسی و موقعیت جغرافیایی منطقه

کمپلکس افیولیتی مورد مطالعه واقع در شمال شرق ایران (در استان خراسان رضوی)، در ۷۵ km جنوب مشهد و ۴۰ km شمال شرق تربت حیدریه و در بین طول‌های جغرافیایی $58^{\circ}54'00''$ و $59^{\circ}23'00''$ خاوری و عرض‌های جغرافیایی $35^{\circ}32'00''$ و $35^{\circ}46'00''$ شمالی واقع شده است (شکل ۱).

سرپانتین آزاد شود (Robles & Armienta, 2002). کروم می‌تواند به صورت طبیعی از هوازدگی سنگ‌ها به‌ویژه در مناطق افیولیتی وارد آب و خاک شود، که در این صورت کانی‌های سیلیکاتی موجود در افیولیت‌ها طی هوازدگی، یون H^+ را از آبخوان می‌گیرند و مقادیر pH آب در آبخوان افزایش می‌یابد (Rai & Zachara, 1984). با افزایش pH کروم و دیگر عناصر فرعی جذب‌شده بر روی سطوح اکسیدهای Fe و Mn، آزادشده و به‌صورت محلول در می‌آیند (Rai & Zachara, 1989). به طور کلی، واحدهای افیولیتی (به‌ویژه سنگ‌های سرپانتینیتی)، خاک‌های غنی از کروم تولید می‌کنند (Fendorf, 1995). کروم موجود در سرپانتینیت‌ها بیشتر از نوع کروم III می‌باشد (Oze, 2003)، در حالی که تمرکز کروم VI در سرپانتینیت‌ها بسیار کم (بین $0/06$ ppm تا $0/46$ ppm) می‌باشد (Steinpress, 2001). علاوه بر این صنایع دباغی، آبکاری و معدن کاری به‌عنوان منابع بشرزاد می‌توانند باعث وارد شدن کروم به آب شوند (Rai & Zachara, 1989). از

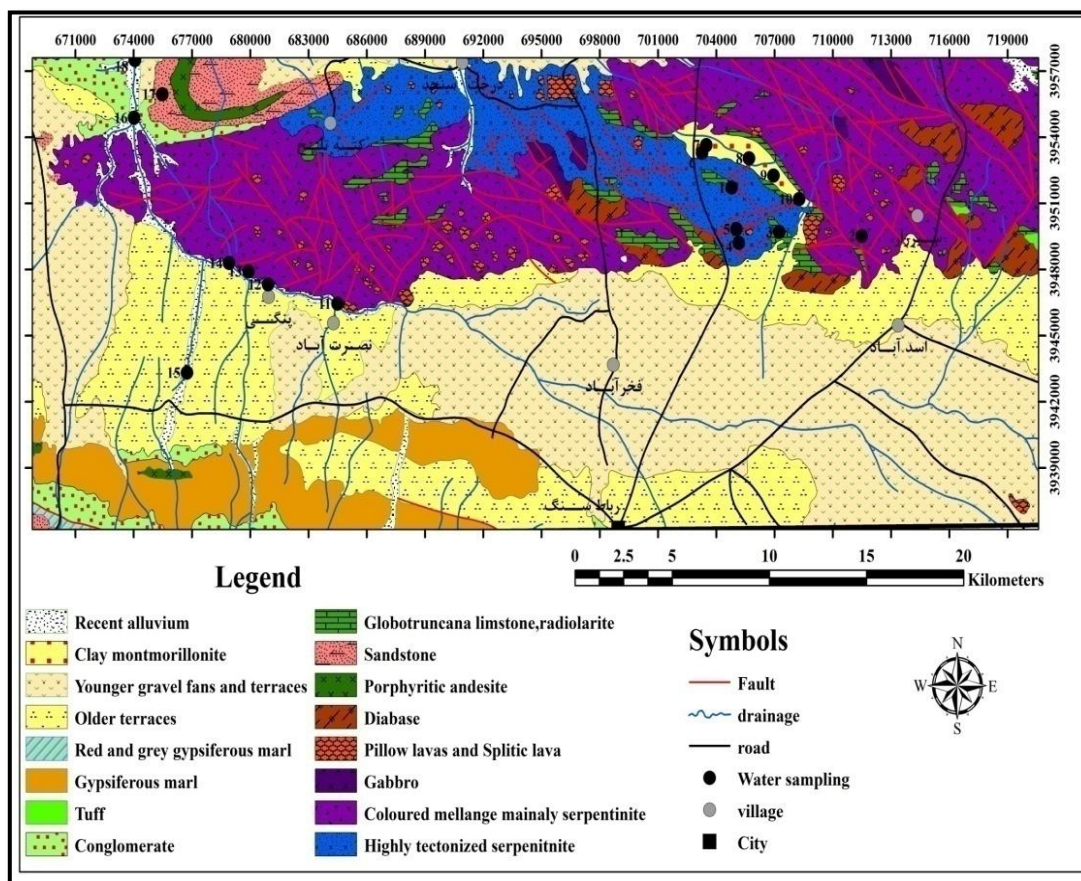


شکل ۱- موقعیت جغرافیایی منطقه مورد مطالعه

منطقه مورد مطالعه جزو مناطق نیمه‌گرمسیری می‌باشد که دارای زمستان‌های سرد و تابستان‌های معتدل است، بارندگی‌ها اغلب به ماه‌های تابستان محدود شده و میزان بارندگی در مناطق غربی منطقه مورد مطالعه

(اوسن) می‌باشند. واحدهای سنگی منطقه تحت تاثیر سیالات متاسوماتیک قرار گرفته‌اند و در نتیجه آن گابروها به رودنگیت و در پریدوتیت‌ها، منیزیت، رگه‌های تالکی، آزیستی ایجاد گردیده است. از ویژگی افیولیت‌های منطقه مورد مطالعه، فراوانی واحدهای سرپانتینی نسبت به سایر واحدها می‌باشد (رزم آرا، ۱۳۶۹). مطالعات پتروگرافی نشان می‌دهد که سنگ‌های الترامافیک کمپلکس افیولیتی شمال شرق تربت‌حیدریه دارای تنوع سنگی از نوع هارزبورژیت، دونیت، پیروکسنیت و سرپانتینیت است که عمدتاً از کانی‌های الیون، کلینوپیروکسن و ارتوپیروکسن تشکیل شده‌اند و در کنار آنها کانی‌های فرعی مانند کرومیت و اسپینل مشاهده می‌شود.

(کدکن، برس و گلبو) به ۳۸۰ mm و در مناطق مرکزی و شرقی (رباطسنگ، سرهنگ و گرماب) حدود ۲۶۰ mm می‌باشد. در مجموع میانگین بارش در منطقه مورد مطالعه در حدود ۳۲۵ mm در سال می‌باشد، که جزء نواحی نسبتاً پر بارش به شمار می‌رود. (اداره کل منابع طبیعی و آبخیزداری خراسان رضوی، ۱۳۹۰).
افیولیت‌ملانژهای منطقه دارای واحدهای سکانس گوشته‌ای و نیز واحدهای پوسته‌ای می‌باشند. قدیمی ترین واحدها شامل سکانس گوشته‌ای (هارزبورگیت، لرزولیت، پیروکسنیت) و سکانس پوسته‌ای (گابروهای ایزوتروپ، میکروگابروها، دایک‌های دیابازی ورقه‌ای و بازالت‌های بالشی) تشکیل شده است (شکل ۲). جوانترین واحدها، توالی رسوبی منطقه شامل چرت‌های رادیولاریتی، آهک-های پلاژیک (کرتاسه‌ی بالایی) و آهک‌های ماسه‌ای



شکل ۲- نقشه زمین‌شناسی منطقه (اقتباس از جلیلیان و همکاران، ۱۳۷۵) و ایستگاه‌های نمونه برداری

منطقه مورد مطالعه توسط واحدهای افیولیتی سرپانتینی شده احاطه گردیده است که پتانسیل زیادی را در آلوده

مواد و روش‌ها

با توجه به قرارگیری منطقه مورد مطالعه در افیولیت ملانژ شمال تربت‌حیدریه و غنی بودن افیولیت‌ها از فلزات و شبه‌فلزات سنگین و سمی، مطالعات نیمه‌نهایی بر روی سنگ‌های منطقه (به‌عنوان منشاء طبیعی آلاینده‌گی) خاک و رسوبات منطقه امری ضروری می‌باشد (Nematollahi et al. 2016). با بررسی پتانسیل و منابع آلودگی کروم در سنگ‌های منطقه، چهار گروه از نظر درجه آلاینده‌گی متمایز گردید.

سرپانتینیت‌ها به‌عنوان منبع اصلی آلودگی به کروم

سرپانتینیت‌های منطقه اغلب در مناطق به‌شدت آلوده شده همراه با پریدوتیت‌ها به رنگ‌های سبز تا سفید و تا حدودی در امتداد شکستگی‌ها و گسل‌ها در ارتفاعات پست‌تر منطقه به رنگ سبز، قابل مشاهده‌اند. میانگین تمرکز کروم در سرپانتینیت‌های منطقه ۷۷۵۴ ppm می‌باشد. بنابراین پتانسیل آلاینده‌گی قابل‌توجهی از کروم در منطقه باید وجود داشته باشد. نتایج آنالیزهای XRF سنگ‌های منطقه مورد مطالعه در جداول ۱ و ۲ آورده شده است.

پریدوتیت‌ها و سنگ‌های اولترامافیک به‌عنوان منبع عمده آلودگی کروم

عمده سنگ‌های الترامافیک منطقه را پریدوتیت‌ها تشکیل می‌دهند. پریدوتیت‌های سرپانتینی‌شده و سرپانتینیت‌ها بیشتر سنگ‌های منطقه را شامل می‌شوند که پریدوتیت‌ها عمدتاً از نوع هارزبورژیت و به مقدار کمتر دونیت، ورلیت و لرزولیت می‌باشند. میانگین تمرکز کروم در پریدوتیت‌های منطقه ۳۷۸۵ ppm می‌باشد. در نتیجه، وفور پریدوتیت‌ها در منطقه، یک منبع عمده ورود کروم به منابع آب و خاک تلقی می‌شوند.

نمودن منابع آبی منطقه دارند. وجود معادن و سدهای باطله متعدد کرومیت در این منطقه، موجب رها شدن فلز کروم و مشتقات سمی آن در محیط‌زیست می‌شود. با در نظر گرفتن تأثیرات مخرب کروم بر سلامتی انسان، و این موضوع که کروم VI سمی و سرطان‌زا می‌باشد، بررسی احتمال تأثیرات پساب‌های معدنی در افزایش میزان کروم آب، امری ضروری می‌باشد. نمونه‌برداری از ۲۰ نمونه آب شامل، پساب معادن کرومیت، قنات‌ها، چشمه‌ها و رودخانه‌ها صورت گرفت. نمونه‌ها جهت تعیین فلز کروم، کاتیون‌ها و آنیون‌های اصلی آب، مورد آنالیز شیمیایی قرار گرفتند. پارامترهای فیزیکی شامل pH، EC، T، Eh، TDS و DO در منطقه اندازه‌گیری شد. به‌منظور تعیین خواص شیمیایی از هر منبع، یک ظرف پلی‌اتیلن ۲۵۰ cc آب برداشت شد. پس از فیلتر کردن نمونه‌ها به هر ظرف آب، ۵ cc اسید نیتریک ($\text{pH} \leq 2$)، جهت تثبیت فلزات سنگین و کاتیون‌ها اضافه گردید. نمونه‌های آب جهت تعیین فلز سنگین کروم با استفاده از دستگاه جذب اتمی مجهز به کوره گرافیتی در آزمایشگاه ایران شعبه مشهد انجام پذیرفت. نمونه‌های آب برای اندازه‌گیری غلظت آنیون‌ها و در آزمایشگاه آب منطقه ای خراسان رضوی مورد بررسی قرار گرفت:

ابتدا غلظت یون بی‌کربنات توسط روش تیتراسیون (Titration) با استفاده از ۰/۱ N HCl نرمال اندازه‌گیری شد. غلظت آنیون‌ها در نمونه‌ها توسط دستگاه Ion chromatograph اندازه‌گیری شد. غلظت کاتیون‌ها توسط دستگاه Flame photometer اندازه‌گیری شد. به منظور تجزیه و تحلیل داده‌ها و نتایج آنالیز، از نرم افزارهای Minitab، Spss و Excel جهت تجزیه و تحلیل آماری داده‌ها، Chemistry و Aq.qa برای بررسی هیدروشیمی و رسم نمودارهای کیفی آب، و ArcGIS جهت تهیه نقشه زمین‌شناسی منطقه استفاده گردید.

بررسی پتانسیل و منابع آلودگی کروم در منطقه

جدول ۱- نتایج آنالیزهای XRF (برحسب درصد وزنی) اکسیدهای اصلی واحدهای سنگی منطقه

نمونه	۱	۲	۳	۴	۵	۶	۷
نوع سنگ	بازالت	دیاباز	گابرو	پلاژیوگرانیت	اولترامافیک	سرپانتینیت	کرومیت
SiO ₂	۴۸.۴۰	۵۰.۲۷	۵۰.۶۰	۶۳.۳۰	۳۸.۶۳	۳۷.۷۰	۴.۷۹
TiO ₂	۲.۳۸	۱.۲۵	۱.۴۰	۰.۲۳	۰.۰۱	۰.۰۱	۰.۱۵
Al ₂ O ₃	۱۴.۰۷	۱۳.۸۹	۹.۲۰	۱۷.۳۸	۰.۴۵	۰.۲۵	۴.۴۴
Fe ₂ O ₃	۱۰.۲۰	۱۳.۸	۱۱.۴۸	۳.۸۵	۹.۵۹	۸.۳۵	۱۷.۳۷
MnO	۰.۱۵	۰.۲	۰.۵۰	۰.۰۷	۰.۰۸	۰.۹	۰.۲
MgO	۶.۷۳	۷.۲۷	۷.۳۰	۲.۷۰	۴۰.۸۰	۳۸.۵۶	۱۸.۶۶
CaO	۱۰.۸۳	۹.۳۶	۱۱.۲۰	۳.۸۹	۱.۰۵	۰.۰۷	۰.۰۲
Na ₂ O	۴.۰۷	۳.۲۳	۲.۳۰	۷.۹	۰.۹۱	۰.۰۸	۰.۱۵
K ₂ O	۰.۲۰	۰.۵۷	۰.۳۲	۰.۳۵	۰.۰۲	-	۰.۰۰
P ₂ O ₅	۰.۱۳	۰.۱۱	۰.۹	۰.۰۵	۰.۰۲	-	۰.۰۰
SO ₃	۰.۰۰	۰.۰۷	۰.۰۰	۰.۰۰	۰.۰۰	۰.۰۶	۰.۰۰
LOI	۲.۹۹	۲.۸۶	۲.۵۶	۰.۹۷	۳.۲۰	۱۳.۹۴	۲.۵۶
Total	۱۰۰.۱	۹۹.۶۶	۹۹.۹۹	۹۹.۷۱	۹۹.۸۶	۱۰۰	۹۸.۸۲

جدول ۲- نتایج آنالیزهای XRF (برحسب ppm) عناصر واحدهای سنگی منطقه

نمونه	۱	۲	۳	۴	۵	۶	۷
نوع سنگ	بازالت	دیاباز	گابرو	پلاژیوگرانیت	اولترامافیک	سرپانتینیت	کرومیت
Nb	۶۲	۶۲۳	۵	-	-	-	-
Sr	۶۶۵	۱۱۳	۲۲۰	۱۷۱۴	-	۲۵	-
Zr	۳۵۵	۲۳	۱۰۳	۳۴	-	۴	-
Y	۲۹	۴۰۴	۲۵	۱۷	-	۱۴	-
V	۶۰۸	۴۸۲	۲۹۵	۲۱۱	-	۲۸۵	۶۰۰
Cr	۸۷۶	۶۴۱	۵۶۲	۴۶	۳۷۸۵	۷۷۵۴	۳۵۳۰۰
Co	۸۹	۱۶	۵۱	۱۰۷	-	۲۰۱	۴۰۰
Ni	۱۴۶	۲۶۳	۶۵	۲۹	۳۶۰۰	۱۸۵۴	۲۰۰۰
Cu	۷۳	۱۶۳	۵۸	۲۳۸	۸۲	۱۰۴	۲۰۰
Zn	۱۵۵	۲۱	۱۰۲	۸۸	-	۹۳	-
Pb	۲۹	-	۱۸	۳۳	-	۵۰	-
W	-	۱	-	-	-	-	-

کرومیت‌ها به‌عنوان منبع عمده و مهم آلودگی به کروم

رایج‌ترین کانی کروم، کرومیت، با فرمول $(\text{Cr}_{0.61}\text{Al}_{0.29}\text{Fe}^{3+}_{0.10})_2\text{O}_4$ ($\text{Fe}^{2+}_{0.46}\text{Mg}_{0.52}\text{Mn}_{0.02}$) است. میانگین غلظت کروم در سنگ‌های کرومیتی منطقه ۳۵۳۰۰ ppm می‌باشد. بنابراین، وجود پساب‌های معادن کرومیت غنی از کروم می‌تواند عاملی مهم در آلودگی منابع آبی منطقه به کروم در نظر گرفته شود. در منطقه مورد مطالعه میانگین تمرکز کروم بازالته‌ها ۸۷۶، دیابازها ۶۶۱ ppm، گابروها ۵۶۲ ppm و پلاژیوگرانیت‌ها ۴۶ ppm می‌باشد. بنابراین، این سنگ‌ها پتانسیل کمتری را در آلودگی منابع آب به کروم دارند اما با این وجود به‌عنوان منبع قابل توجه آلودگی به کروم در نظر گرفته می‌شوند.

نسبت تمرکز کروم در سنگ‌های مورد مطالعه

به‌منظور تعیین میزان عناصر در سنگ‌های منطقه مورد مطالعه نسبت تمرکز آن محاسبه شد. نسبت تمرکز عبارت است از نسبت غلظت یک عنصر در نمونه مورد مطالعه به میانگین غلظت همان عنصر در منطقه مورد مطالعه و یا به‌عبارت دیگر، غلظت عناصر در سنگ‌هایی که به‌عنوان استاندارد در نظر گرفته می‌شوند که با نام کلارک آن عنصر نیز بیان می‌شود (رابطه ۱) (Moore & Mason, 1944).

$$(1) \quad \text{نسبت تمرکز} = \frac{\text{غلظت عنصر در نمونه}}{\text{کلارک عنصر}}$$

با مقایسه میانگین پوسته‌ای عناصر (میانگین پوسته‌ای کلارک) کروم ۱۰۰ ppm است) و نتایج آنالیز سنگ مشخص شد که این عناصر در بیشتر نمونه‌ها غلظت بالایی دارند که نشان دهنده پتانسیل آلاینده‌گی بالای سنگ‌های منطقه به این عناصر است. بنابراین، آزادسازی کروم و سایر عناصر از این منابع بالقوه منجر به رهاسازی این عناصر در منابع آب شده و آنها را آلوده می‌کند.

بررسی آلاینده‌گی کروم در منابع آب منطقه

در منطقه مورد مطالعه (شمال تربت‌حیدریه) آلودگی منابع آب و خاک به فلز سنگین کروم به‌علت وجود افیولیت ملانژ فریمان - کاشمر قابل مشاهده می‌باشد (قاسمی و رزم-آرا، ۱۳۹۲؛ قاسمی و همکاران، ۱۳۹۲؛ Ghasemi & Razmara, 2014). در منطقه، به‌علت پیچیدگی‌های ساختار زمین‌شناسی، بسیاری از آلاینده‌ها از قبیل آرسنیک (Ghasemi et al., 2014) و نیکل (Nazari & Razmara, 2014) دارای آنومالی بالایی در منابع آب می‌باشند. آلودگی کروم در منابع آب با منشاء زمین‌زاد در بسیاری از مناطق دنیا مشاهده شده است (Robertson, 1991; Chung et al., 2001; Gray, 2004; Aragon, 2009).

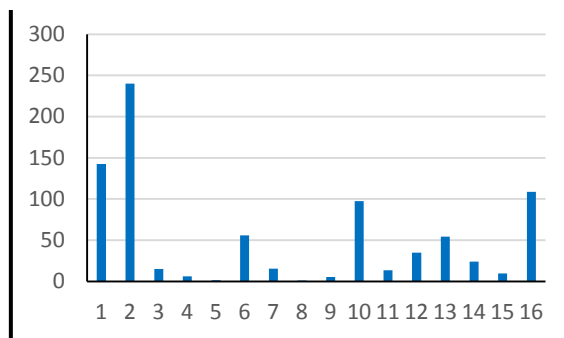
غلظت کروم برای سلامت انسان بر طبق استاندارد WHO (2011) و ۱۰۵۳ ایران (۱۳۸۸)، ۵۰ ppb تعیین شده است. نتایج اندازه‌گیری غلظت کروم و پارامترهای فیزیکوشیمیایی در جدول ۳ الف، و یونهای اصلی در جدول ۳ ب، ارائه شده است. بیشینه غلظت کروم در نمونه‌های آب ۲۴۰/۱ ppb (نمونه ۲) و کمینه آن ۱/۱ ppb (نمونه ۸) است. میانگین غلظت کروم در پساب‌های معادن، حدود ۳۰۰ ppb و در نمونه‌های آب ۵۵ ppb است. که نشان‌دهنده غلظت بالای کروم در منابع آب است. غلظت کروم در نمونه‌های آب متفاوت است. به‌طور کلی، غلظت کروم در نمونه‌های آبی که در مجاورت با سرپانتین‌ها و پریدوتیت‌ها هستند، بیش از حد مجاز اعلام شده می‌باشد. بالاترین غلظت کروم (نمونه ۲) نیز بخاطر وجود سرپانتین‌ها و رگه‌های سولفید توده‌ای در مجاورت چشمه می‌باشد که باعث شده است که غلظت کروم به حدود ۵ برابر حد مجاز برسد. در نمونه‌های موجود در دشت نیز غلظت کروم افزایش می‌یابد که نشان‌دهنده هوازده‌گی بیشتر مواد در دشت‌های منطقه نسبت به ارتفاعات می‌باشد. غلظت کروم در نمونه‌های ۵ و ۸ که در مجاورت با کانی‌های رسی بودند بسیار کم می‌باشد. شکل ۳ نمودار تغییرات کروم در منابع آبی منطقه را نشان می‌دهد.

کرومات (HCrO_4^-) می‌شود. کروم در منابع آب به دو شکل کروم III و کروم VI وجود دارد. کروم III در آب‌های طبیعی کمی محلول است و تقریباً غیرمتحرک است، ولی کروم VI در آب محلول می‌باشد و در مقایسه با کروم III تحرک پذیری بیشتری دارد (Guertin et al., 2005). به همین دلیل عنصر کروم در محیط‌زیست دارای رفتارهای شیمیایی متفاوتی می‌باشد. کروم III عمدتاً در بیشتر مواد معدنی حضور دارد و در آب نیز تحت شرایط کاهشی متوسط تا اکسیدکننده قرار دارد (Rai & Zachara, 1989). آهن II در کاهش کروم VI و آهن III در اکسایش کروم III طبق رابطه ۲ نقش دارند (Sedlak & Chan, 1997).

(۲) $\text{Fe}^{2+} + \text{Cr VI} \leftrightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{Cr V}$

اکسایش کروم III توسط اکسیدهای منگنز (MnO_2) در سامانه‌های محیطی متداول تر می‌باشد (Bartlett & James, 1979). البته باید به این نکته نیز توجه داشت که در آب‌های زیرزمینی، اکسیدهای منگنز (در شرایط pH-Eh)، همانند کروم VI که شامل اکسیدهای کرومات (CrO_4^{2-}) و دی کرومات ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) می‌شود، حضور دارد (شکل ۴). این شرایط برای اکسیدهای آهن III $[\text{Fe}(\text{OH})_3]$ نیز وجود دارد که در شکل ۵ نشان داده شده است.

با توجه به نتایج جدول ۳-الف و با قرار دادن مقادیر pH-Eh نمونه‌ها بر روی نمودارهای pH-Eh کروم، مشخص شد در بیشتر منابع آب، کروم با حالت اکسایشی VI شامل اکسیدهای کرومات (CrO_4^{2-}) و دی کرومات ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) حضور دارد (شکل ۶). با توجه به شکل های ۴ و ۵ مشخص شد که اکسید آهن سه ظرفیتی $\text{Fe}(\text{OH})_3$ گونه غالب آهن و اکسیدهای منگنز شامل MnO_2 و Mn^{+2} می‌باشند.



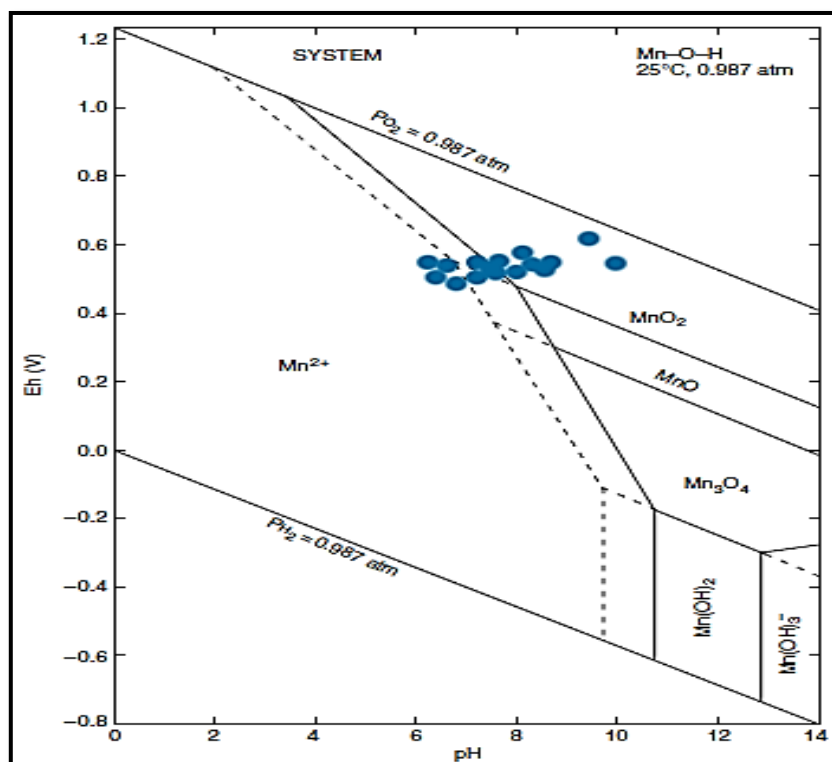
شکل ۳- نمودار تغییرات غلظت کروم (بر حسب ppb) در منابع آب منطقه

بررسی منشاء کروم در منابع آب منطقه مورد مطالعه

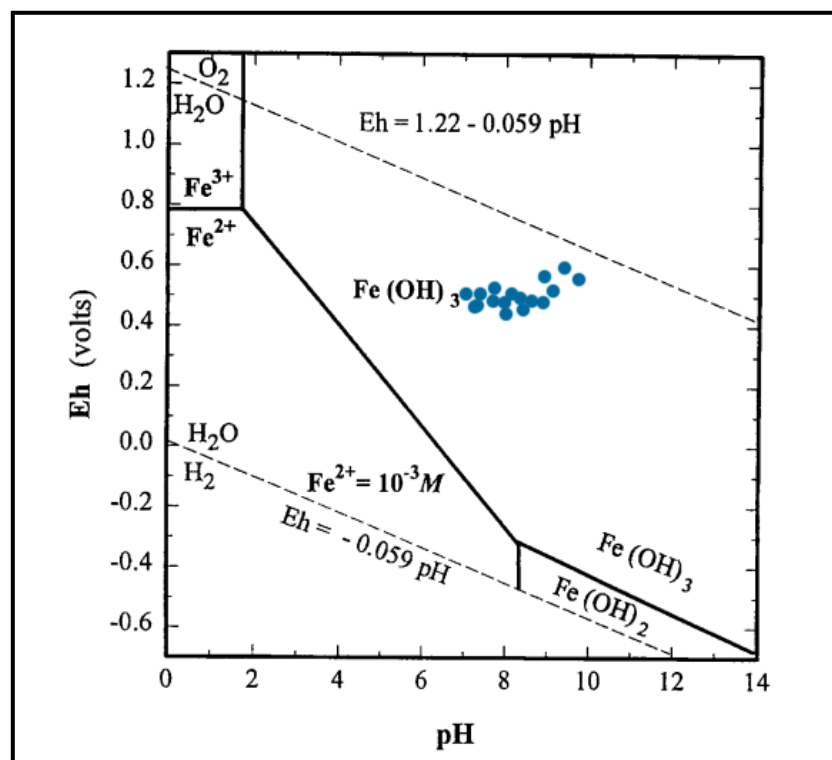
کروم می‌تواند به‌طور طبیعی از هوازدگی سنگ‌ها به‌ویژه در مناطق افیولیتی وارد آب شود (Oze, 2003). معدنکاری نیز به‌عنوان منابع بشرزاد، باعث ورود کروم به آب می‌شوند (Rai & Zachara, 1984). در منطقه مورد مطالعه، دو معدن کرومیت و منگنز مشاهده می‌شود که با توجه به احتمال غنی بودن پساب‌های این معادن از فلز کروم و عدم ایجاد سدهای باطله و مدیریت ایمن، احتمال آلاینده‌گی منابع آبی مجاور (به کروم)، در آنها وجود دارد. غلظت کروم در این پساب‌ها در حدود ۳۰۰ ppb می‌باشد (جدول ۳-الف). در نتیجه، با توجه به حجم نسبتاً محدود پساب‌ها و غلظت نسبتاً کم کروم، معادن موجود نقش محدودی در آلاینده‌گی محیط‌زیست داشته و آلاینده‌گی کروم عمدتاً منشاء زمین‌زاد دارد و در ارتباط با سرپانتین‌ها و سنگ‌های اولترامافیک است.

بررسی سازوکار (مکانیسم) انتقال کروم به منابع آب منطقه مورد مطالعه

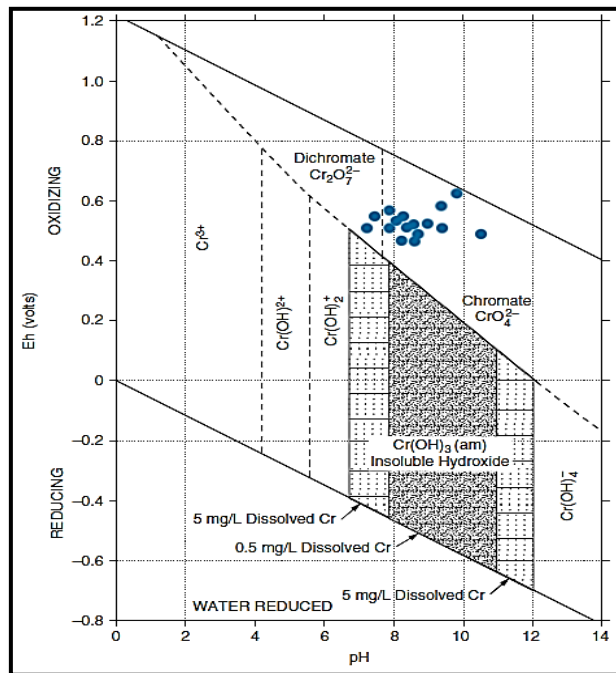
ژئوشیمی زیست‌محیطی کروم بسیار پیچیده می‌باشد زیرا کروم دارای دو گونه اکسایشی می‌باشد: کروم III شامل یک کاتیون (Cr^{+3}) و کروم VI که شامل اکسیدهای کرومات (CrO_4^{2-})، دی کرومات ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) و هیدروژن



شکل ۴- نمودار pH-Eh در سیستم Mn-O-H (Brookins, 1987) در منابع آب منطقه مورد مطالعه



شکل ۵- نمودار pH-Eh در سیستم Fe-O-H (Brookins 1987) در منابع آب منطقه مورد مطالعه



شکل ۶- نمودار pH-Eh در سیستم Cr-O-H (Brookins, 1987) در منابع آب منطقه مورد مطالعه

جدول ۳- الف - غلظت کروم، آهن و منگنز (ppb) و پارامترهای فیزیکی (pH, Eh, EC, T.D.S, DO) در منابع آب منطقه

نمونه	موقعیت	Fe	Mn	Cr	DO(mg/l)	Eh(V)	TDS (mg/l)	EC(μs/cm)	pH
۱	قنات عسگرد	۲۰۹	۱۸۷	۱۴۲.۵	۱.۰۱	۰.۵۸	۱۷۲۰	۳۰۵۹	۱۰.۴
۲	چشمه آبگرو	۲۴۵	۲۴۵	۲۴۰.۱	۸.۰۴	۰.۶۱	۷۱۰	۹۹۸	۹.۹
۳	چشمه علاقه	۵۲۱	۳۴۶	۱۴.۹	۶.۸۸	۰.۵۳	۴۹۰	۷۳۹	۸.۱
۴	چشمه علاقه ۲	۲۰۱	۱۵۶	۶.۳	۵.۹۹	۰.۴۶	۳۳۰	۵۶۲	۷.۶
۵	چشمه گرماب	۴۸۹	۳۲۴	۱.۶	۱۰.۷۲	۰.۴۷	۴۸۰	۷۱۶	۸.۲
۶	چشمه گرماب	۲۳۴	۲۰۹	۵۵.۹	۷.۹۸	۰.۵۱	۱۰۰۹	۱۵۳۳	۷.۹
۷	چشمه آباریک	۴۰۷	۱۸۹	۱۵.۴	۹.۸۷	۰.۴۸	۱۴۳۰	۲۳۴۹	۸.۶
۸	چشمه حسنعلی	۲۵۴	۱۶۷	۱.۱	۷.۹۸	۰.۴۹	۳۱۰	۵۱۸	۷.۸
۹	ابتدای رود شور	۱۸۳	۱۹۵	۵.۴	۷.۶۷	۰.۴۸	۲۷۹۸	۴۴۴۰	۸.۱
۱۰	قنات ترقی	۳۰۵	۲۰۶	۹۷.۴	۱۰.۹۱	۰.۵۱	۴۷۱	۷۷۳	۹.۱
۱۱	قنات ترقی ۲	۲۴۵	۱۳۰	۱۳.۵	۸.۰۲	۰.۴۷	۴۶۱.۴	۷۷۳	۸.۲
۱۲	قنات پنگی	۲۰۱	۱۸۶	۳۴.۸	۸.۴۳	۰.۴۷	۳۵۱	۵۵۷	۸.۸
۱۳	رود کدکن	۲۹۶	۱۱۴	۵۴.۵	۹.۵۶	۰.۵۶	۲۹۲۹	۴۶۵۰	۸.۲
۱۴	گلبو	۳۰۹	۲۱	۲۴	۸.۴۵	۰.۵۳	۶۲۷	۹۹۵	۸.۷
۱۵	قنات مهدی آباد	۲۱۳	۳۸۶	۹.۸	۷.۹۹	۰.۴۹	۳۴۱	۴۵۳	۷.۹
۱۶	رود کالشور	۳۰۵	۱۸۶	۱۰۸.۶	۱۱.۸۷	۰.۵۹	۳۳۲۰.۱	۵۲۷۰	۹.۴
۱۷	پساب معدن ۱	-	-	۳۲۴.۸	-	-	۱۴۷۰	۲۵۵۲	۹.۳
۱۸	پساب معدن ۲	-	-	۲۸۷.۵	-	-	۱۵۳۰	۲۷۰۳	۹.۶

جدول ۳-ب- نتایج پارامترهای شیمیایی (ppm) منابع آب منطقه

نمونه	موقعیت	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺	HCO ₃ ⁻	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻
۱	قنات عسگرد	۶۱	۳۹۴.۸	۳۰.۱۳	۳.۹	۳۶۴.۷۸	۱۱۷۹.۶	۱۸۶.۷۲
۲	چشمه آبگرو	۶۲.۴	۱۵۸.۷۶	۴۸.۷۶	۸.۹۷	۲۸۰.۶	۳۶۳.۱	۴۸.۹۶
۳	چشمه علاقه	۴۲	۲۱	۸۸.۰۹	۰.۸۱	۳۲۶.۳۵	۴۷.۹	۵۱.۸۴
۴	چشمه علاقه ۲	۵۸	۲۶.۴	۱۹.۷۸	۱.۵۲	۲۴۷.۶۶	۳۱.۲۴	۲۷.۸۴
۵	چشمه گرماب	۸۱	۳۱.۲	۲۴.۱۵	۲.۴۵	۳۵۰.۷۵	۴۴.۳۷۵	۱۵۳.۶
۶	چشمه گرماب	۹۲	۳۰.۴۸	۲۹.۹۸	۳.۶۲	۴۳۰.۰۵	۱۸۰.۶	۱۷۹.۵۲
۷	چشمه آباریک	۴۸.۶	۲۴۱.۵۶	۲۵.۵۳	۳.۹	۱۶۲.۸۷	۷۱۷.۴	۱۴۸.۸
۸	چشمه حسنعلی	۴۱	۲۵.۲	۲۰.۴۷	۰.۹۷	۲۴۵.۲۲	۳۰.۱	۳۶.۹۶
۹	ابتدای رود شور	۸۸	۱۱۰.۴	۶۹۰	۳۵.۱	۴۶۳.۴	۷۵۹	۷۱۵.۲
۱۰	قنات ترقی	۳۰	۳۷.۶	۸۱.۴	۰	۲۲۰.۵	۵۱.۷	۱۱۷
۱۱	قنات ترقی ۲	۳۰	۲۷.۶	۸۲.۸	۰.۷۸	۲۰۷.۴	۵۳.۲۵	۹۰
۹	قنات پنگی	۴۸	۴۱.۴	۳۶.۸	۰	۱۸۳	۶۲.۱	۵۷.۶
۱۳	رود کدکن	۹۰	۱۱۷.۶	۷۱۳	۳۵.۱	۵۴۳	۸۶۲.۵	۶۱۹.۲
۱۴	گلبو	۱۳۸	۲۷.۶	۲۳	۰	۲۹۲.۸	۴۴.۹	۲۰۱.۶
۱۵	قنات مهدی آباد	۴۴	۲۰.۴	۸۷.۴	۰	۳۲۳.۳	۴۴.۹	۵۲.۸
۱۶	رود کالشور	۴۳۲	۲۸.۸	۶۲۱	۶۶.۳	۱۷۶.۹	۹۹۴	۱۰۴۶.۴

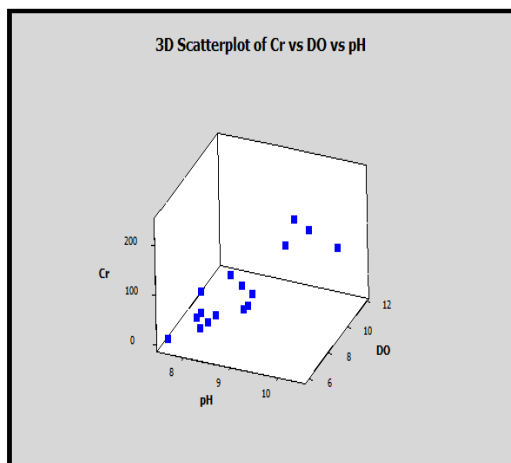
بررسی شواهد حضور کروم VI در منابع آب منطقه

اکسیژن محلول (DO) در منابع آبی طبق رابطه ۴ می‌تواند کروم III را به کروم VI اکسید نماید که با افزایش pH این فرایند تسریع می‌گردد (Schroeder & Lee, 1975).

$$2\text{Cr}(\text{OH})_2 + 1.5\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{CrO}_4^{2-} + 6\text{H}^+ \dots\dots\dots (۳)$$

با توجه به غلظت‌های قابل توجه اکسیژن محلول (DO) و pH قلیایی در منابع آب، شرایط برای اکسایش کروم III به کروم VI فراهم می‌باشد. DO و pH از عوامل شیمیایی مهم و مؤثر برای حضور یک گونه از عناصر فرعی چند-ظرفیتی (مانند کروم) می‌باشند. غلظت کروم VI در آب-های دارای $\text{pH} > 7/5$ و $\text{DO} > 1/5 \text{ mg/l}$ ، بالاتر از غلظت کروم III می‌باشد (Ball & Izbicki, 2004). با افزایش pH، کروم جذب‌شده بر روی اکسیدهای Fe و Mn، آزاد، و وارد محلول می‌شوند (Rai & Zachara, 1984) و به عنوان یک عامل افزایش عناصر فرعی (از جمله کروم) عمل می‌-

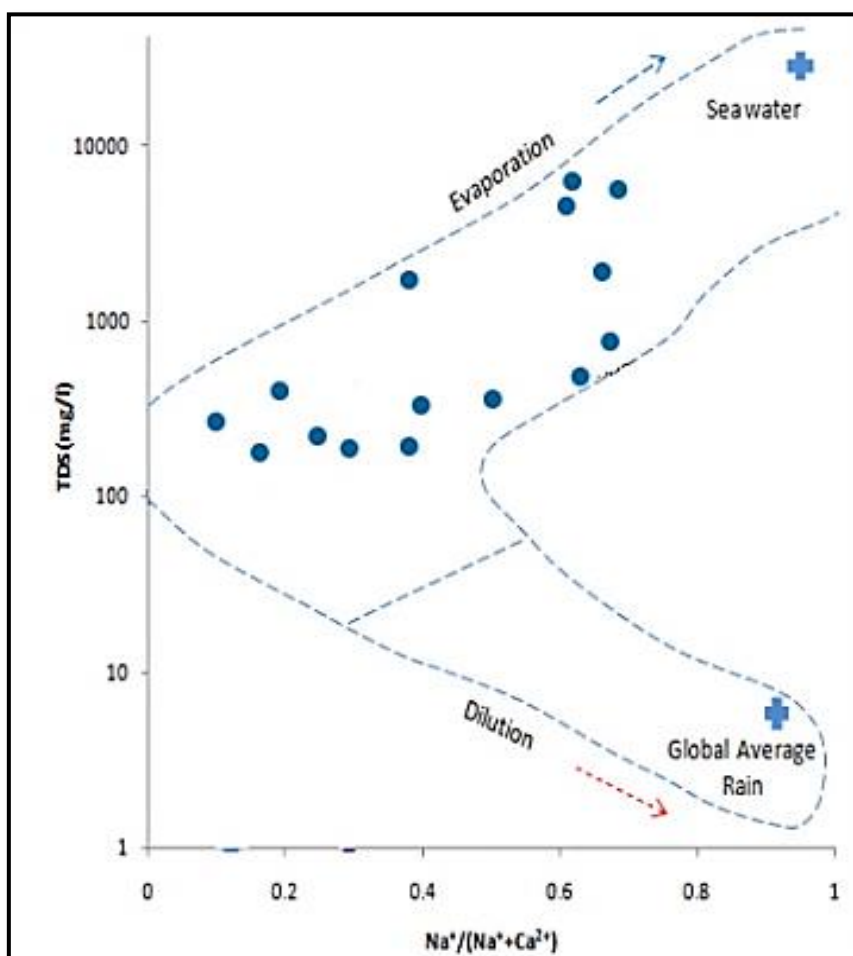
کنند. از سوی دیگر، کروم VI با اکسیژن محلول رابطه مستقیم دارد و از نظر ترمودینامیکی، کروم VI در محیط-های غنی از اکسیژن پایدار است (Izbicki et al., 2008). کروم III تنها در مناطقی تمرکز بالایی دارد که غلظت اکسیژن محلول (DO) کمتر از ۱ میلی گرم بر لیتر و pH نزدیک به خنثی باشد (Ball & Izbicki, 2004). در حالی که در منطقه مورد مطالعه، $\text{pH} > 7/6$ و $\text{DO} > 7/7 \text{ mg/l}$ است. این مقادیر سبب می‌شود که کروم محلول در آب بیشتر از نوع کروم VI باشد. در شکل ۷ رابطه کروم با دو عامل DO و pH نشان داده شده است. نتایج نشان می‌دهد که این سه مؤلفه ارتباط نزدیکی با یکدیگر دارند، بدین معنی که با افزایش pH، غلظت‌های DO و کروم افزایش می‌یابد، و با افزایش DO مقادیر pH و غلظت کروم در منابع آب افزایش می‌یابد.



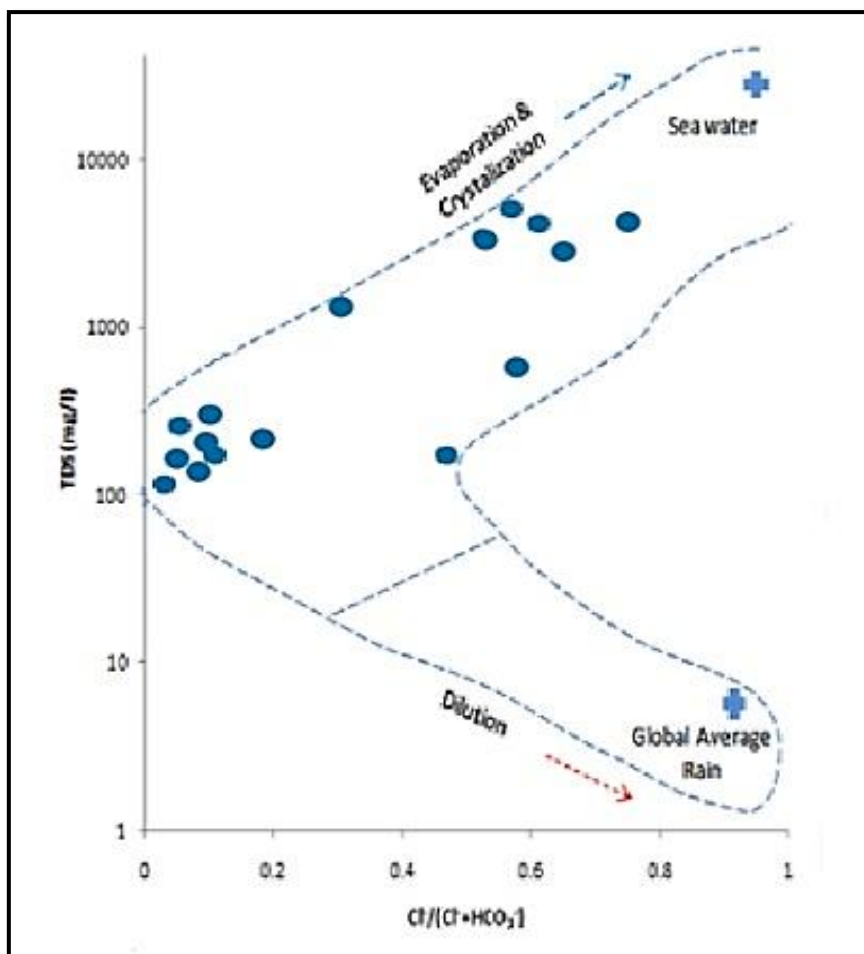
شکل ۷- نمودار سه بعدی غلظت کروم در برابر DO و pH

فرآیندهای مؤثر بر شیمی آب

فرآیندهای هیدروژئوشیمیایی در آبخوانها در طول فرآیندهای مختلف، باعث تغییرات در غلظت گونه‌های یونی آب می‌شود (Sarkar et al., 2007). نمودار گیبس (Gibbs, 1970) به منظور ارزیابی تأثیر فرآیندهای هیدروژئوشیمیایی نظیر بارش، هوازگی سنگ و تبخیر بر شیمی آب بکار می‌رود. بر اساس نمودار گیبس، هوازگی کانی‌های فرومنیزین فراوان موجود در مجموعه سنگ‌های افیولیتی در محیط و تا حدی هم فرآیند تبخیر نقش مؤثری در شیمی آب‌های منطقه داشته‌اند (شکل ۸ الف و ب).



شکل ۸ الف- مکان قرارگیری نمونه‌های آب روی مدل گیبس



شکل ۸ ب- مکان قرارگیری نمونه‌های آب روی مدل گیبس

منظور تعیین کانی‌های کنترل‌کننده شیمی منابع آب می‌توان از نمودار ترکیبی $(Mg^{2+}+Ca^{2+})$ به $(HCO_3^-+SO_4^{2-})$ استفاده نمود (شکل ۹-ب). در این شکل، عوامل کنترل-کننده شیمی نمونه‌ها به‌قرار زیر می‌باشند: در نمونه‌هایی که پایین خط (۱:۱) قرار دارند، هوازگی سیلیکات‌ها، نمونه‌هایی که در امتداد خط تعادل قرار دارند را هوازگی کربنات‌ها و سیلیکات‌ها ولی نمونه‌هایی که بالای خط تعادل قرار دارند، هوازگی کربنات‌ها کنترل می‌کنند (Datta & Tyagi, 1966). همچنین از این نسبت می‌توان فرآیند تبادل یونی را نیز مشخص کرد. اگر مقادیر آنیون‌ها $(HCO_3^-+SO_4^{2-})$ در آب زیاد باشد نشان‌دهنده فعال بودن فرآیند تبادل بوده و در نتیجه سدیم بایستی بار منفی زیادی را جبران نماید. بنابراین، در رقابت با آنیون‌ها،

بررسی منشاء کاتیون‌ها و آنیون‌ها در منابع آب با استفاده از نمودارهای ترکیبی

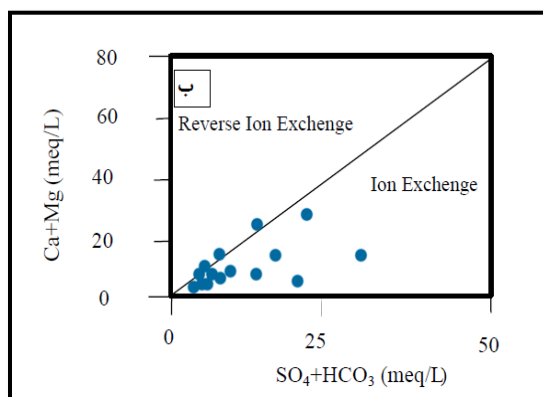
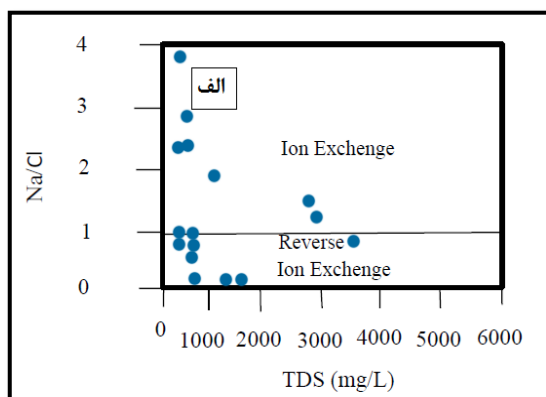
از نمودارهای ترکیبی مختلفی جهت شناخت فرآیندهای ژئوشیمیایی مؤثر بر شیمی آب‌های زیرزمینی در مناطق مختلف دنیا استفاده شده است (Kalantari, 2001; Stossel, 1997; Nematollahi et al., 2016a,b). نمودار دومتغیره Na/Cl در مقابل TDS، برای نمونه‌های آب در شکل ۹-الف ارائه شده است. نمونه‌هایی که در بالای خط $Na/Cl = 1$ واقع شده‌اند، منشاء دوگانه دارند، و فرآیند تبادل یونی در آنها صورت گرفته است (Nematollahi et al., 1997; Stossel, 2016). با توجه به شکل ۹-الف، در نیمی از نمونه‌ها فرآیند تبادل یونی هنوز صورت نگرفته ولی در بقیه نمونه‌های آب، فرآیند تبادل یونی مشاهده می‌شود. به-

محور X قرار می‌گیرند، تحت تأثیر تبادل یونی واقع نشده-اند. علاوه بر این، اگر انحلال کانی‌های کلسیت، دولومیت و ژپس به‌طور سازگار روی دهد و تبادل یونی صورت نگیرد، در آن صورت مقدار $(Ca+Mg - [HCO_3+SO_4])$ نیز نزدیک به صفر خواهد شد. آب‌هایی که تبادل یونی را متحمل گردیده‌اند، در طول خط با شیب ۱ قرار می‌گیرند (Jankowski et al., 2006; Nematollahi et al., 2016).

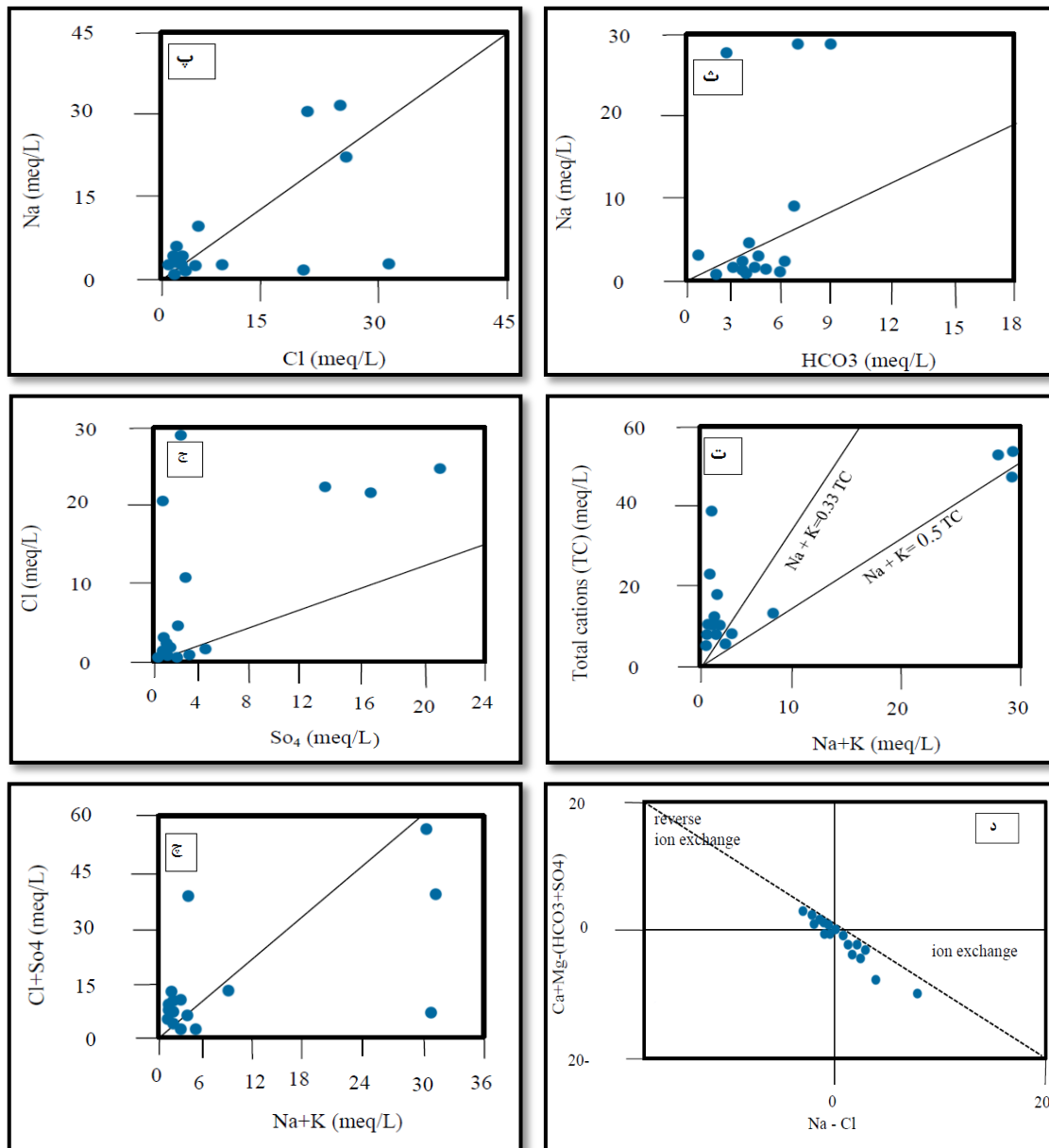
به‌طور کلی، کاتیون‌های شرکت‌کننده در آب‌های زیرزمینی توسط هوازگی سیلیکات‌ها را می‌توان از نسبت $Na^+ + K^+$ به غلظت کل کاتیون‌ها (TC) بررسی نمود (شکل ۹-۹). اگر این نسبت کمتر و در طول شیب‌خط $Na^+ + K^+ = 0.5 TC$ باشد منشأ هوازگی، سیلیکات‌ها یا انحلال کانی‌ها و یا نمک‌های موجود در خاک است (Datta & Tyagi, 1966). همچنین شکل ۹-۹ نمودار ترکیبی $Cl^- + SO_4^{2-} + Na^+ + K^+$ به خاک نشان می‌دهد که منابع آب، دارای منشأ برابر از هوازگی سیلیکات‌ها و انحلال نمک‌های موجود در تبخیری‌ها می‌باشند (Sarine et al., 1989; Nematollahi et al., 2016). از نمودار نسبت SO_4^{2-} به Cl^- (شکل ۹-۹ ج)، می‌توان فرآیندهای مؤثر بر غلظت سولفات موجود در آب را مشخص کرد. اگر این نسبت کم باشد نشان‌دهنده کاهش سولفات و یا فقدان منابع طبیعی سولفات است. اما با توجه به اینکه سولفات در منابع آب تا حد قابل توجهی وجود دارد در نتیجه وجود مارن‌های گچی، ژپس و انیدریت موجود در دشت‌ها، منشأ سولفات می‌باشد.

با مواد آبخوان تبادل پیدا می‌کند (Srinivasamoorthy et al., 2009). خط ۱:۱، نشان‌دهنده انحلال کانی‌های کلسیت، دولومیت و ژپس می‌باشد. با توجه به اینکه بیشتر نمونه‌ها در نزدیکی این خط قرار گرفته‌اند، نتایج، نشانگر نقش مؤثر هوازگی سیلیکات‌ها و انحلال کانی‌های کلسیت، دولومیت و ژپس در منابع آب می‌باشد.

اگر انحلال هالیت منشأ سدیم باشد نسبت Na/Cl تقریباً مساوی است، در حالی که اگر بیشتر از یک باشد، منشأ سدیم ناشی از هوازگی سیلیکات‌های حاوی Na^+ و K^+ و یا تبادل یونی از کانی‌های رسی مانند مونتوریلونیت می‌باشد (Stallard & Edmond, 1983). با توجه به شکل ۹-۹ پ، منشأ بخش قابل توجهی از سدیم، از هوازگی سیلیکات‌ها و یا تبادل یونی می‌باشد. همچنین نمودار HCO_3^- نسبت به Na^+ نشان داده شده در شکل ۹-۹ ث، بیانگر نقش هوازگی سیلیکات‌ها در ورود سدیم به منابع آب است. در نمونه‌هایی که غلظت HCO_3^- بیشتر است، منشأ هوازگی سیلیکات‌ها و در مواردی که غلظت HCO_3^- کمتر است هوازگی کربنات‌ها فرآیند غالب می‌باشد (Fisher & Mullican, 1997). به‌علت وجود رس‌های مونتوریلونیت در بخشی از منطقه، تبادل یونی نیز تسریع گردیده است. در فرآیند تبادل یونی، مواد آبخوان Ca^{2+} و Mg^{2+} را جذب کرده و Na^+ وارد آب می‌شود (Martinez & Bocanegra, 2002). اشکال ۹-ب، الف و د نشان‌دهنده نقش مؤثر تبادل یونی در منابع آب می‌باشد. در این نمودار، نمونه‌هایی که نزدیک به مقدار صفر و روی



شکل ۹- نمودارهای الف) - Na/Cl به TDS ، ب) $(Mg^{2+} + Ca^{2+})$ به $(HCO_3 + SO_4)$



شکل ۹- ادامه - نمودارهای (پ) Na به Cl، (ث) Na به HCO_3 ، (ج) SO_4 به Cl، (ت) TC به Na+K، (چ) $\text{Cl} + \text{SO}_4$ به Na+K، (د) Ca+Mg - $\text{Cl} - \text{Na}$ به $(\text{HCO}_3 + \text{SO}_4)$

دهد کروم موجود بیشتر کروم VI می‌باشد. همه کاتیون‌ها و آنیون‌ها (به غیر از بیکربنات) با EC، و TDS همبستگی مثبت زیادی دارند. همبستگی مثبت بالا بین سدیم، کلسیم، سولفات و کلر به دلیل وجود پهنه‌های نمکی و کانی‌های تبخیری و مارن‌های ژپسی در محیط می‌باشد. بیشترین همبستگی بین EC و TDS می‌باشد.

بررسی ضرایب همبستگی بین مقادیر کروم و پارامترهای فیزیکی و شیمیایی

با بررسی ضرایب همبستگی بین مقادیر کروم و پارامترهای فیزیکی و شیمیایی در جدول ۴، نتایج زیر حاصل شد؛ با توجه به ضریب همبستگی منبسط و کروم، منشأ آنها را می‌توان به سرپانتین‌ها و سنگ‌های اولترامافیک نسبت داد. ضریب همبستگی بالای کروم با DO، Eh، و pH نشان می‌-

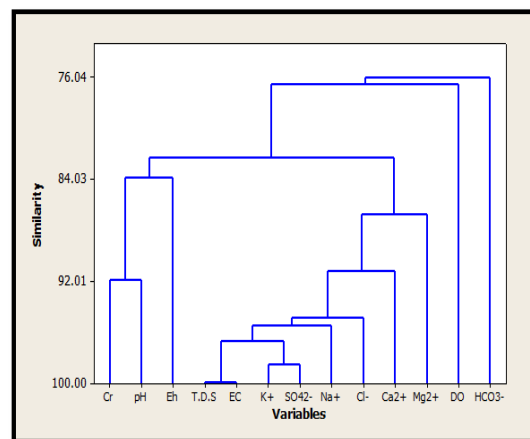
نتایج تحلیل خوشه‌ای (شکل ۱۰ الف) و همبستگی اسپیرمن مطابقت خوبی با یکدیگر داشته و تأییدکننده نتایج هم هستند. با توجه به شکل ۱۰ ب می‌توان سه خوشه مجزا برای نمونه‌های آب تعریف کرد. خوشه ۱ (شامل نمونه‌های ۳، ۴ و ۷)، خوشه ۲ (شامل نمونه‌های ۱۴ و ۱۶) و خوشه ۳ (شامل بقیه نمونه‌های آب). نتایج نشان می‌دهد نمونه‌هایی که دارای تیپ و رخساره یکسان می‌باشند عمدتاً در یک خوشه قرار می‌گیرند.

بررسی تیپ و شیمی منابع آب منطقه

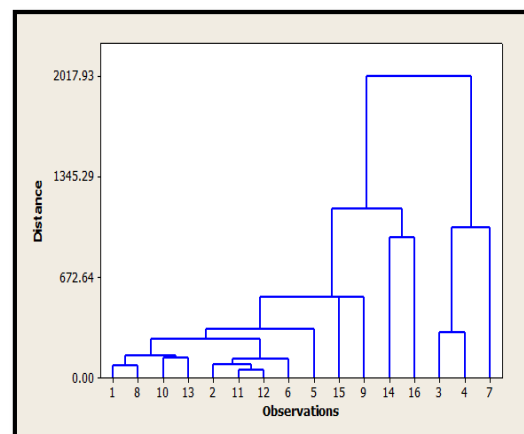
در این مطالعه، برای تعیین تیپ نمونه‌های آب از نمودار پایپر استفاده گردید (Piper, 1944) با توجه به وجود دو لیتولوژی متفاوت در منطقه (یعنی سنگ‌های اولترامافیک و رسوبات تبخیری)، آنیون‌های غالب بیکربنات، ناشی از هوازدگی سیلیکات‌ها ولی کلر ناشی از انحلال کانی‌های تبخیری می‌باشد (شکل ۱۱). همچنین کاتیون‌های کلسیم و منیزیم ناشی از هوازدگی سیلیکات‌ها و کربنات‌ها ولی سدیم حاصل انحلال کانی‌های تبخیری است که به فراوانی در منابع آب منطقه وجود دارند. این عوامل باعث شده که تیپ بیکربناته، کلروره، همچنین رخساره سدیک، کلسیک و منیزیک غالب گردد، بنابراین منابع آب تلفیقی از این تیپ و رخساره باشند. نمونه‌هایی که در دشت‌ها قرار گرفته‌اند دارای مقادیر بالای کلر، سولفات و سدیم می‌باشند و بیشتر نمونه‌های مناطق اولترامافیک دارای تیپ بیکربناته منیزیک و کلسیک می‌باشند. نتایج بدست آمده با نتایج فنتونی و همکاران (۲۰۰۲) تطابق دارد به طوری که لیتولوژی مناطقی که دارای آب بیکربناته کلسیک می‌باشند گابروها و بازالت‌ها بوده و مناطق دارای منیزیم زیاد و تیپ بیکربناته منیزیک (و همچنین بیشترین مقادیر کروم در آب)، در مجاورت سنگ‌های اولترامافیک و سرپانتینیتی مشاهده شد.

بررسی تحلیل خوشه‌ای (Cluster Analysis) آب

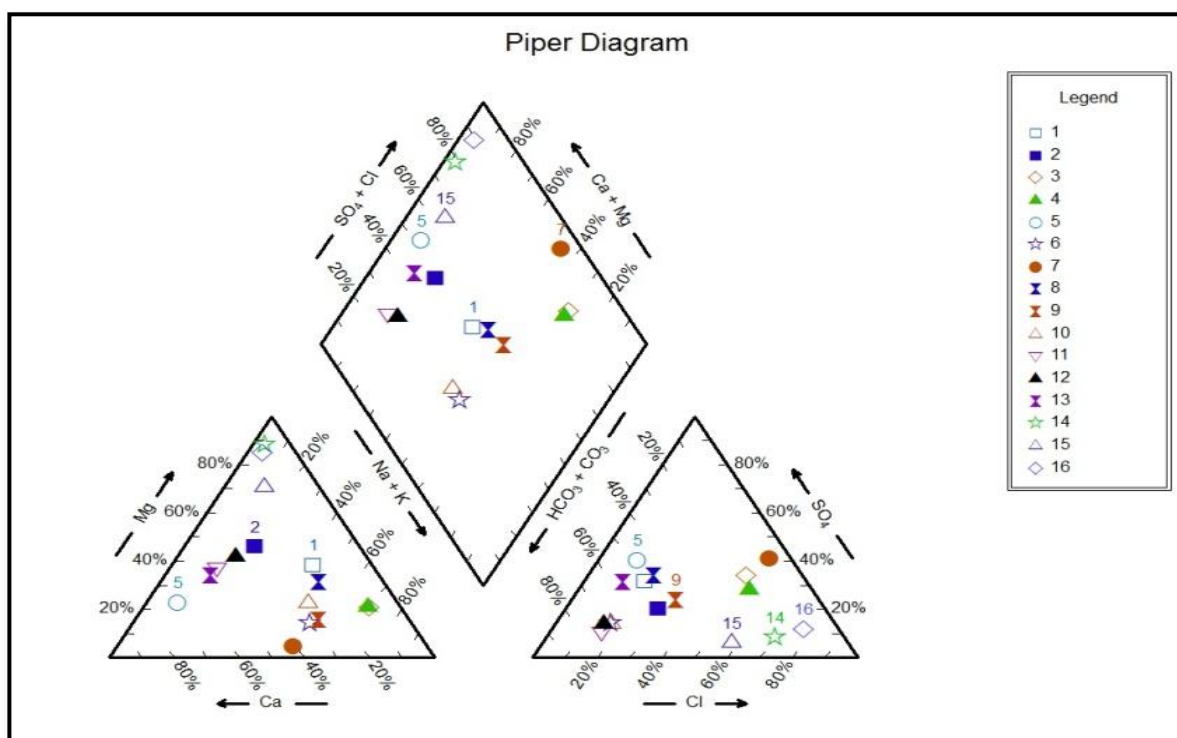
تحلیل خوشه‌ای به گونه‌ای طراحی شده است که با نسبت دادن مشاهدات به گروه‌هایی که هر یک کم و بیش همگن بوده و از گروه‌های دیگر فاصله دارند، رده‌بندی را انجام دهد (Siegel, 2002). نمودار خوشه‌ای ارائه شده همبستگی بین عناصر را به خوبی نشان می‌دهد. شکل ۱۰ الف تحلیل خوشه‌ای مقادیر کروم و پارامترهای فیزیکی و شیمیایی منابع آب و شکل ۱۰ ب تحلیل خوشه‌ای نمونه‌های آب را نشان می‌دهد.



شکل ۱۰-الف- تحلیل خوشه‌ای مقادیر کروم و پارامترهای فیزیکی و شیمیایی منابع آب منطقه



شکل ۱۰-ب- تحلیل خوشه‌ای نمونه‌های منابع آب منطقه



شکل ۱۱- نمودار پایپر نمونه‌های آب منطقه مورد مطالعه

جدول ۴- همبستگی بین مقادیر کروم و پارامترهای فیزیکی و شیمیایی در منابع آب منطقه

	Cr	DO	Eh	TDS	EC	pH	Ca	Mg	Na	K	HCO ₃	Cl	SO ₄
Cr	۱.۰۰												
Do	.۶۲**	۱.۰۰											
Eh	.۵۱*	.۵۴*	۱.۰۰										
TDS	.۵۵*	.۴۳	.۵۸*	۱.۰۰									
EC	.۵۸*	.۴۱	.۵۸*	.۹۶**	۱.۰۰								
pH	.۸۰**	.۷۷**	.۵۶*	.۵۸*	.۵۱*	۱.۰۰							
Ca	.۴۰	.۲۲	.۳۱	.۷۰**	.۶۴**	.۱۸	۱.۰۰						
Mg	.۵۹*	.۵۴*	.۴۶	.۶۷**	.۶۶**	.۶۰*	.۴۱	۱.۰۰					
Na	.۳۶	.۰۲۲	-.۰۴۰	.۵۹*	.۵۳*	.۰۶	.۲۵	.۱۹	۱.۰۰				
K	.۲۵	.۱۵	.۵۲*	.۷۸**	.۷۸**	.۱۷	.۶۰*	.۶۲*	.۴۰	۱.۰۰			
HCO ₃	.۳۸	.۳۹	.۰۱	.۳۱	.۲۲	-.۲۷	.۳۹	.۱۴۲	.۳۷	.۲۷	۱.۰۰		
Cl	.۶۸**	.۴۰	.۴۰	.۸۷**	.۸۷**	.۶۰*	.۴۲	.۷۵**	.۷۰*	.۶۸**	.۹۷	۱.۰۰	
SO ₄	.۲۹	.۵۷*	.۲۲	.۸۲**	.۸۰**	.۳۷	.۷۰**	.۴۷	.۵۱*	.۴۹	.۳۱	.۶۶*	۱.۰۰

*Correlation is significant at the 0.05 level (two-tailed); **correlation is significant at the 0.01 level (two-tailed)

نتیجه گیری

پس از بررسی‌های صحرائی، مطالعات آزمایشگاهی سنگ-ها، و بررسی منابع آب نتایج زیر در مورد آلاینده‌ی کروم در مجموعه افیولیتی شمال تربت‌حیدریه استنتاج شد:

۱) در بین واحدهای سنگی مجموعه افیولیتی، بیشترین فراوانی با پریدوتیت‌ها و سرپانتینیت‌ها می‌باشد که قسمت اعظم منطقه را به خود اختصاص داده‌اند. در مرتبه بعد از پریدوتیت‌ها و سرپانتینیت‌ها، بیشترین فراوانی مربوط به گابروها، دیابازها، توف‌ها و سنگ‌های رسوبی (آهک‌های پلاژیک، کنگلومراها) می‌شود.

۲) بیشینه غلظت کروم در نمونه‌های آب $240/1$ ppb و کمینه آن نیز $1/1$ ppb می‌باشد. میانگین غلظت کروم در منابع آب (چشمه، قنات، رودخانه) نمونه‌برداری شده 55 ppb می‌باشد که بیانگر آن است که میانگین کروم در منابع آب، بیشتر از حد مجاز اعلام شده است.

۳) وفور اکسی - هیدروکسیدهای آهن و اکسیدهای منگنز در اغلب مناطق مورد مطالعه، موجب اکسیدشدن کروم III به کروم VI در حد قابل توجهی شده است. با توجه به اینکه در منطقه مورد مطالعه، $pH > 7/6$ و مقدار mg/l $DO > 7/67$ است، مقدار قابل توجهی از کروم موجود در آب باید از نوع کروم VI و شامل اکسیدهای کرومات (CrO_4^{2-}) و بی‌کرومات ($Cr_2O_7^{2-}$) باشد.

۴) با توجه به وجود دو لیتولوژی متفاوت در منطقه (یعنی سنگ‌های اولترامافیک و رسوبات تبخیری)، آنیون‌های غالب بیکربنات ناشی از هوازدگی سیلیکات‌ها ولی کلر ناشی از انحلال کانی‌های تبخیری می‌باشد. همچنین کاتیون‌های کلسیم و منیزیم ناشی از هوازدگی سیلیکات‌ها ولی کربنات‌ها و سدیم ناشی از انحلال شدید کانی‌های تبخیری فراوان در منابع آب منطقه می‌باشد. این عوامل باعث شده که تیپ بیکربناته و کلروره و نیز رخساره سدیک، کلسیک و منیزیک غالب گردد و منابع آب تلفیقی از این تیپ و رخساره باشند. نمونه‌هایی که در دشت‌ها قرار گرفته‌اند دارای مقادیر بالای کلر، سولفات و سدیم می‌باشند ولی بیشتر نمونه‌های مناطق اولترامافیک دارای تیپ بیکربناته منیزیک و کلسیک می‌باشند.

منابع

اداره کل منابع طبیعی و آبخیزداری خراسان رضوی. (۱۳۹۰) "مطالعات تفصیلی اجرایی حوضه آبریز گرماب تربت‌حیدریه"، جلد ۱، ص ۲۹۰.

جلیلیان، م.، اعتمادی، ن.، و افشاریان زاده، م. (۱۳۷۰) "نقشه زمین‌شناسی ۱:۲۵۰۰۰۰ تربت‌حیدریه"، سازمان زمین‌شناسی کشور.

رزم‌آرا، م. (۱۳۶۹) "بررسی زمین‌شناسی، ژئوشیمی و پتانسیل معدنی افیولیت ملانژهای شمال تربت‌حیدریه (ناحیه اسدآباد)". رساله کارشناسی‌ارشد. دانشگاه تهران، ص ۱۸۲.

قاسمی، ع.، محمد زاده، ح.، رزم‌آرا، م.، و نظری، ا. (۱۳۹۲) "بررسی هیدرو ژئوشیمی و پتانسیل آلاینده‌ی کروم (Cr) در منابع آب منطقه افیولیتی کته تلخ (شمال‌شرق تربت‌حیدریه، خراسان رضوی)"، اولین همایش سراسری محیط‌زیست، انرژی و پدافند زیستی، تهران.

قاسمی، ع.، و رزم‌آرا، م. (۱۳۹۲) "تأثیرات زیست-محیطی کروم (Cr) موجود در افیولیت‌ها و معادن کرومیتی گرماب - آبدارو (شمال‌شرق تربت‌حیدریه) بر منابع آب و خاک منطقه"، مجموعه مقالات هشتمین همایش انجمن زمین‌شناسی مهندسی و محیط‌زیست ایران، دانشگاه فردوسی مشهد، ص ۱۵۳۷-۱۵۴۶.

استاندارد ۱۰۵۳ ملی ایران (۱۳۸۸). "موسسه استاندارد و تحقیقات صنعتی ایران". آب آشامیدنی - ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی. چاپ پنجم، ص ۱-۱۸.

- Fisher, R. S., & Mullican, W. F. (1997)** "Hydrochemical evolution of sodium-sulfate and sodium-chloride ground water beneath the northern Chihuahuan Desert, Trans-Pecos, Texas", USA; *Hydrogeol. J.*, V. 5, pp. 4-16.
- Ghasemi, A., & Razmara, M. (2014)** "Hydrogeochemical factors governing the origin and transport of Cr from ophiolitic complex to water resources in the Pangi area (Kadkan, NW Torbat Hydarieh, Iran)". *Journal of Middle East Applied Science and Technology (JMEAST)*, V.15 (2), pp. 397-404.
- Ghasemi, A., Razmara, M., Nazari, E., Nematollahi, M. J., & Borabadi, R. (2014)** "Hydrological and geochemical processes controlling the origin and transport of Arsenic in the Pangi area (NW Torbat Hydarieh, Iran)". *Journal of Middle East Applied Science and Technology (JMEAST)*, V.1 (2), pp. 19-24.
- Gibbs, R. (1970)** "Mechanisms controlling world water chemistry". *Science*, V. 170, pp. 1088-1090.
- Gray, D. J. (2004)** "Naturally occurring Cr⁺⁶ in shallow groundwaters of the Yilgarn Craton, Western Australia". *Geochem. Explor. Environ. Anal.*, V. 3, pp. 359-368.
- Guertin, J., Jacobs, J.A., & Avakian, C. P. (2005)** "Chromium (VI)". Handbook Edited by Independent Environmental Technical Evaluation Group (IETEG): CRC Press.501p.
- Hem, J. D. (1970)** "Study and interpretation of the chemical characteristics of natural water". U.S. Geol. Surv. Water Supply Paper 1473, second ed.126p.
- Izbicki, J. A., Ball, J. W., Bullen, T. D., & Suttley, S. (2008)** "Chromium, chromium isotopes and selected trace elements, western Mojave Desert, USA". *Appl. Geochem.*, V. 23, pp. 1326-1352.
- Jankowski, T., Livingstone, D. M., Buhrer, H., Forster, R., & Niederhauser, P. (2006)** "Consequences of the European heat wave for lake temperature profiles, thermal stability, and hypolimnetic oxygen depletion: implications for a
- Aragon, A.V. (2009)** "Using chromium isotope s to monitor chromium reactive transport: oxidation experiments and field studies". Ph.D. Dissertation, Department of Geological Sciences, The University of Texas at El Pasopp, pp.201-231.
- Ball, J. W. & McCleskey, R. B. (2003)** A New Cation-Exchange Method for "Accurate Field Speciation of Hexavalent Chromium". *Talanta*, V. 61, pp. 27-39.
- Ball, J.W. & Izbicki, J.A. (2004)** "Occurrence of hexavalent chromium in groundwater in the Western Moave desert, California". *Appl. Geochem.*, V. 19, pp. 19-131.
- Bartlett, R., & James, B. (1979)** "Behavior of chromium in soils: III Oxidation". *J. Environ. Qual.* V. 8, pp. 31-35.
- Brookins, D. G. (1987)** "Eh-pH Diagrams for Geochemistry", Springer-Verlag, New York, 176 p.
- Chung, J. B., Burau, R. G., & Zasoski, R.J. (2001)** "Chromate generation by chromate depleted subsurface materials". *Water Air Soil Pollut.*, V. 138, pp. 407-417.
- Datta, P., & Tyagi, S. (1996)** "Major ion chemistry of groundwater in Delhi area: chemical weathering processes and groundwater flow regime". *Jurnal of the Geological Society of India*, V. 47 (2), pp. 179-188.
- Denton, G. R. W., Wood, H. R., Concepcion, L. P., Siegrist, H. G., Eflin, V. S., Narcis, D. K., & Pangelinan, G. T. (1997)** "Analysis of In-Place Contaminants in Marine Sediments from Four Harbor Locations on Guam: A Pilot Study, Water and Environmental Research Institute of the Western Pacific", Technical Report No. 87, University of Guam, Mangilao, Guam. Di Ferrante E. Ed., Pergamon Press: Oxford.321p.
- Fantoni, D., Bronzzo, G., Canepa, M., Cipoli, F., Marini, L., Ottonello, G., & Zuccolini, N. V. (2002)** "Natural Hexavalent Chromium in groundwater interacting with ophiolitic rocks". *Environmental Geology*, V. 42, pp. 871-882.
- Fendorf, S. E. (1995)** "Surface reactions of chromium in soils and waters", *Geoderma*, V. 67, pp. 55-71.
- Fergusson, J. E. (1990)** "The Heavy Elements: Chemistry, Environmental Impact and Health Effects", Pergamon Press, Oxford: England.pp. 230-235.

- Rai, D., & Zachara, J. M. (1984)** "Chemical attenuation rates, coefficients, and constants in leachate migration", vol.: A critical review. Electric Power Research Institute EA-3356, variously pagged.239p.
- Rai, D., Zachara, J. M. (1989)** "Environmental Chemistry of chromium". Sci. Tot. Environ.
- Rai, D., Zachara, J. M., Eary, L. E., Ainsworth, C. C., Amonette, J. E., Cowan, C. E., Szlemeczka, 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.259p.
- Reimann, C., & Caritat, P. (1998)** "Chemical Elements in the Environment". Springer-Verlag, Berlin.458p.
- Robertson, F. N. (1991)** "Geochemistry of Ground Water in Alluvial Basins of Arizona and Adjacent Parts of Nevada, New Mexico, and California". US Geol. Surv. Prof. Paper 1406-C.325 p.
- Robles, J., & Armienta, M. A. (2002)** "Natural chromium contamination of groundwater at Leon Valley, Mexico". Journal Geochem Explor, V. 68, pp.167-181.
- Sarin, M. M, Krishnaswamy, S., Dilli, K., So mayajulu, B. L. K. & Moore, W. S. (1989)** "Major ion chemistry of Ganga-Brahmaputra river system: weathering processes and fluxes of the Bay of Bengal. Geochim". Cosmochi Acta, V. 53, pp. 997-1002.
- Sarkar, S. K., Saha, M., Takada, H., Bhattacharya, A., Mishra, P., & Bhattacharya, B. (2007)** "Water quality management in the lower stretch of the river Ganges, east coast of India: an approach through environmental education". J. Clean Prod, V. 15, pp. 1559-1567.
- Schroeder, D. C., & Lee, G. F. (1975)** "Potential transformation of chromium in natural waters, Water Air Soil Pollut", V. 4, pp. 355-365.
- Sedlak, D. L., & Chan, P. G. (1997)** "Reduction of hexavalent chromium by ferrous iron, Geochim". Cosmochim, V. 61 (11), pp. 2185-2192
- warmer world". Limnology and Oceanography, V. 51, pp. 815-819.
- Kalantari, N., & Nasserri, H. (2001)** "Ground water quality of the Ghereso aquifer systems in north Iran,Third international conference on ground water quality Sheffield", UK. PP. 219-221.
- Martinez, D., & Bocanegra, H. (2002)** "Hydro geochemistry and cationic exchange processes in the coastal aquifer of Mar del Plata, Argentina". Hydrogeology Journal, V. 10(3), pp. 393-408.
- Mason, B., & Moore, B. C. (1944)** "Principles of geochemistry", John Wiley, New York, V. 344, 290p.
- 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.
- Nazari, E., & Razmara, M. (2014)** "Evaluation of the heavy metal contaminations in water resources in ophiolitic complex of Pangi area, (Kadkan, NW Torbat Hydarieh, Iran)". Journal of Middle East Applied Science and Technology (JMEAST), V. 6 (2), pp. 152-156.
- Nematollahi, M. J., Ebrahimi P., Razmara, M., Ghasemi, A. (2016a)** "Hydrogeochemical investigations and groundwater quality assessment of Torbat-Zaveh plain, Khorasan Razavi, Iran". Environ Monit Assess 188(1):pp.1-21. DOI:10.1007/s10661-015-4968-6.
- Nematollahi, M. J., Ebrahimi P., Ebrahimi, M., (2016b)** "Evaluating Hydrogeochemical Processes Regulating Groundwater Quality in an Unconfined Aquifer". Environ. Process, 3.pp.1021-1043 DOI 10.1007/s40710-016-0192-9
- 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.
- Piper, A. M. (1944)** "A graphic procedure in the geochemical interpretation of water analyses. Trans". Am. Geophys. Union, V. 25, pp. 914-928.

Siegel, R. (2002) "Environmental geochemistry of potentially toxic metals", Springer, 218p.

Srinivasamoorthy, K., Chidambaram, S., & Vasanthavignar, M. (2009) "Application of multivariate statistical techniques in elucidation of hydrogeochemical data: a case study". International Journal of Ecological and Environmental Statistics, V. 14, pp. 98-109.

Stallard, R. F., & Edmond, J. M. (1983) "Geochemistry of the Amazon: 2. The influence of geology and weathering environment on the dissolved load". J. Geophys. Res., V. 88, pp. 9671-9688.

Steinpress, M. G. (2001) "Hexavalent Chromium in Groundwater": Natural Occurrences Versus the Erin Brockovich Effect, Groundwater Resources Association of California. 245p.

Stossel, R. K. (1997) "Delineating the chemical composition of the salinity source for saline groundwater": An example from east-central Canadian Parish, Louisiana. Ground Water, V. 35, pp. 409-417.

World health organization (WHO) Guidelines for Drinking-water Quality. (2011). 4th ed. 25 p.

Potentially contaminant sources assessment and hydrogeochemical characteristics of Chromium in Golbou water resources, North Torbat Heydarieh, Khorasan Razavi

Ali Ghasemi¹, Mohammad Javad Nematollahi² and Hessamaddin Taghavi Sani³

1-M.Sc. Environmental Geology, Department of Earth Sciences, College of Sciences, Ferdowsi University of Mashhad (alighasemi6813@yahoo.com).

2-M.Sc. Environmental Geology, Department of Earth Sciences, College of Sciences, Shiraz University, Shiraz.

3-M.Sc student of Environmental Geology, Department of Geology, Payam-E-Nour University of Mashhad.

Abstract

The study area, located in north Torbat Heydarieh, contains ophiolitic units comprised chromium-bearing minerals such as Spinel. The results obtained from water samples analysis using XRF indicate high chromium concentrations in ophiolite complex as major source. Serpentinite, the dominant lithology in the area, comprises the excess chromium concentration, being responsible for chromium-polluted water resources. As well as average chromium concentration severely decreases from serpentinite to other lithological units. Hydrogeochemical investigation of water resources indicates that the major cations and anions are in the order of $\text{Na}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{K}^+$ and $\text{Cl}^- > \text{HCO}_3^- > \text{HSO}_4^{2-}$, respectively. Regarding piper diagrams, water samples reflect a variety of facies (water types) including Na- HCO_3 (3 samples), Na-Cl (3 samples), Ca- HCO_3 (3 samples), Mg-Cl (3 samples) and Mg- HCO_3 (2 samples). Comparing with WHO (2011) permissible chromium limit, water resources of the study area reflect excess chromium concentration. Due to limited chromite mining in the area, the anthropogenic activity could not be responsible for the elevated chromium level in the water resources, suggesting the dominant geogenic source of chromium. The abundance of Fe-Mn oxyhydroxides in most sites of the area leads to chromium oxidation from Cr^{3+} to Cr^{6+} . Average values of $\text{pH} > 7.6$ and $\text{DO} > 7.67$ mg/l of the water resources also indicate that Cr chiefly occurs as Cr^{6+} , and $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ and CrO_4^- deposits.

Keywords: ophiolite, chromium, Hydrogeochemistry, water resources, serpentinite.