



دانشکده علوم زمین
پایان نامه کارشناسی ارشد
گرایش زیست محیطی

عنوان:

ارزیابی اثرات آلاینده‌گی ناشی از سنگهای افیولیتی بر روی منابع
آب و خاک در منطقه غرب سبزوار

نگارش:

هادی حاجی زاده

استاد راهنما:

دکتر غلاممسین کریمی

استاد مشاور:

مهندس سعید سعادت

بهار ۱۳۸۵

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

تقدیم به

**پدر و مادر عزیزم که همه بود و نبودم از لطف وجود
این دو بزرگوار است**

و پیشکش به

تمامی دوستان واران محیط زیست

تقدیر و تشکر

من لم يشكر المفلوق لم يشكر الفالاق

در ابتدا بر خود لازم و واجب می‌دانم که از زحمات فراوان و کارگشای استاد محترم جناب آقای دکتر کرمی که با راهنماییها و نظرات ارزنده و گوهربارشان نقش مهمی در به ثمر رسیدن این تحقیق داشته‌اند و روحیه پژوهش را در اینجانب تقویت نموده‌اند، کمال تشکر و سپاس را داشته باشم.

از زحمات و عنایات بی‌شائبه استاد محترم جناب آقای مهندس سعادت که مشاوره این پایان‌نامه را به عهده داشته‌اند و در طول مدتی که افتخار آشنایی با ایشان را داشته‌ام از راهنماییهای ایشان بهره بسیار برده‌ام نیز صمیمانه تقدیر و تشکر می‌نمایم. همچنین از اساتید محترم، جناب آقایان دکتر حافظی، دکتر کاظمی، دکتر قربانی، دکتر صادقیان، دکتر مهدیزاده و سایر اعضای هیأت علمی دانشکده علوم زمین که هر یک به نوعی در پیشرفت این تحقیق مؤثر بودند کمال تشکر را دارم.

همچنین از تمامی دوستانی که در این راه به بنده یاری رساندند به ویژه آقایان مهندس اکبری شمسی‌خان، مهندس عسگری، مهندس خانعلی‌زاده، مهندس درخشی، مهندس امیری و مهندس مشکین مراتب سپاسگزاری و قدردانی خود را ابراز می‌دارم. در پایان از آقای شاه حسینی و خانم سعیدی که در امور آموزشی، بنده را یاری نمودند نهایت سپاس و امتنان را دارم.

چکیده

به منظور بررسی کیفیت آب و خاک در منطقه افیولیتی غرب سبزوار (منطقه فیروزآباد شاهرود)، تعداد ۱۰ نمونه خاک با در نظر گرفتن نقاط حساس (نزدیکی به معدن، توده های افیولیتی و روستاها) و ۱۰ نمونه آب شامل ۹ چشمه و نیز یک نمونه از آب چاه یکی از روستاهای منطقه مورد مطالعه برداشت شد. این نمونه های آب و خاک به روش ICP مورد تجزیه قرار گرفتند. نتایج تجزیه شیمیایی این نمونه ها نشان می دهد که اغلب عناصر سنگین و نیز عناصر اصلی موجود در خاک و آب منطقه مورد مطالعه از غلظتهای استانداردهای موجود مقادیر بالاتری را نشان می دهد. در ارتباط با کیفیت خاک، عناصر Cr، Mn، Fe، Ca، Mg، Co، Ni و Zn از حد مجاز آلوده تر نشان می دهند. فاکتور غنی شدگی (Enrichment factor) و شاخص زمین انباشتگی (Geoaccumulation index) برای عناصر سنگین و اصلی در تمام نمونه های خاک محاسبه شده است. نتایج بدست آمده نشان می دهد که اغلب نمونه های خاک از لحاظ معیارهای مذکور آلوده می باشند. بررسیهای مربوط به تحرک کروم نشان می دهد که با توجه به pH های بالای این مناطق و نیز وجود اکسید منگنز فراوان، می توان نتیجه گرفت که گونه غالب کروم، کروم شش ظرفیتی می باشد. همچنین مطالعه بافت خاک نشان می دهد که اغلب عناصر سنگین موجود در خاک اینگونه مناطق در غالب ذرات درشت (ماسه) انتقال می یابد. در ارتباط با آلودگی آب، مطالعه انجام گرفته نشان می دهد که عناصر Cr، Ni و Mg در آبهای زیرزمینی منطقه غلظتهایی بالاتر از حد مجاز نشان می دهند. آبهایی که مستقیماً از سنگهای اولترامافیکی خارج می شوند اغلب از نوع بی کربناته منیزیک می باشند که بیشترین استعداد را (به دلیل شرایط اکسایندگی بالا) جهت داشتن کروم شش ظرفیتی دارند. این چشمه ها بیشترین مقدار کروم را دارا می باشند که نشان دهنده نقش مهم لیتولوژی در تعیین غلظت کروم و دیگر فلزات سنگین و اصلی می باشد. همچنین مطالعه pH چشمه های منطقه نشان می دهد که غلظت عناصر خاص مناطق افیولیتی (Cr، Mg و Co) با pH رابطه مستقیم و عناصری که در سنگهای روشنتر یافت می شوند با pH رابطه معکوس نشان می دهد.

فهرست مطالب

تقدیم	یک
تشکر و قدردانی	دو
چکیده	سه
فهرست مطالب	چهار
فهرست اشکال	هفت
فهرست جداول	نه

فصل اول: کلیات

۱-۱- موقعیت جغرافیایی

۱-۲- آب وهوا

۳-۱- ژئومورفولوژی منطقه مورد مطالعه

۴-۱- زمین شناسی عمومی منطقه

۵-۱- زمین شناسی ساختاری

۶-۱- آثار معدنی

فصل دوم: مروری بر تحقیقات انجام شده

۱-۲- ژئوشیمی عناصر سنگین در مناطق افیولیتی

۲-۲- منشأ کروم

۳-۲- خصوصیات و کاربرد کروم

۴-۲- ژئوشیمی زیست محیطی کروم

۴-۲-۱- تحرک و پایداری کروم در محیطهای سطحی

۴-۲-۲- واکنشهای کلی اکسیداسیون و احیاء

۲۱۳-۴-۲- کروم در محیطهای آبگین
۲۲۴-۴-۲- کروم در خاک و رسوبات
۲۳۵-۴-۲- کروم و سلامتی
۲۵۵-۲- تأثیر لیتولوژی بر مقدار کروم و عناصر همراه در محیطهای اولترامافیکی
۲۸۶-۲- کیفیت آب در مناطق افیولیتی
۳۱۷-۲- خصوصیات فیزیکی و شیمیایی خاک در مناطق افیولیتی
۳۱۱-۷-۲- کیفیت و گسترش خاک در مناطق افیولیتی
۳۳۲-۷-۲- رفتار کروم در خاکهای مناطق افیولیتی
۳۶ فصل سوم: روش انجام مطالعات
۳۶۱-۳- تهیه نقشه زمین شناسی منطقه
۳۶۲-۳- مطالعه خواص فیزیکی و شیمیایی خاکهای منطقه
۳۷۱-۲-۳- تعیین بافت خاک
۳۸۲-۲-۳- اندازه گیری خواص شیمیایی خاک
۳۹۳-۳- مطالعه خواص فیزیکی و شیمیایی آب زیرزمینی
۳۹۱-۳-۳- پارامترهای اندازه گیری شده در محل نمونه برداری
۴۰۲-۳-۳- پارامترهای اندازه گیری شده در آزمایشگاه
۴۲ فصل چهارم: ارزیابی مقدار عناصر اصلی و سنگین در خاکهای منطقه مورد مطالعه
۴۲۱-۴- مهمترین عناصر اصلی و سنگین در خاکهای منطقه مورد مطالعه
۴۵۲-۴- عوامل موثر در پراکنش عناصر سنگین و اصلی در منطقه
۴۵۱-۲-۴- توزیع سطحی عناصر
۴۷۲-۲-۴- سنگ مادر
۵۰۳-۲-۴- ارتفاع
۵۳۴-۲-۴- بافت خاک

- ۳-۴- رفتار ژئوشیمیایی کروم در منطقه مورد مطالعه ۵۸
- ۳-۴-۱- تحرک کروم ۵۹
- ۳-۴-۲- بررسی رابطه غلظت کروم با دیگر عناصر سنگین و اصلی در منطقه مورد مطالعه ۶۱
- ۴-۴- ارزیابی اثرات زیست محیطی مقدار کروم و دیگر عناصر سنگین در منطقه مورد مطالعه ۶۳
- فصل پنجم: بررسی خصوصیات فیزیکی و شیمیایی آبهای زیرزمینی منطقه مورد مطالعه ۷۱
- ۱-۸- مقدمه ۷۱
- ۲-۵- پارامترهای اندازه گیری شده در محل نمونه برداری ۷۲
- ۱-۲-۵- رابطه هدایت الکتریکی و ارتفاع خروجی چشمه ها ۷۳
- ۲-۲-۵- تغییرات هدایت الکتریکی با زمان ۷۴
- ۳-۲-۵- رابطه pH با ارتفاع دهانه خروجی چشمه ها ۷۵
- ۴-۲-۵- رابطه هدایت الکتریکی با pH ۷۶
- ۵-۲-۵- رابطه هدایت الکتریکی با درجه حرارت آب ۷۷
- ۳-۵- بررسی غلظت یونهای اصلی در چشمه های منطقه مورد مطالعه ۷۸
- ۴-۵- رابطه یونهای اصلی با ارتفاع دهانه خروجی چشمه ها ۸۴
- ۵-۵- بررسی غلظت عناصر سنگین در چشمه های منطقه مورد مطالعه ۸۶
- ۱-۵-۵- هدایت الکتریکی (EC) ۸۷
- ۲-۵-۵- pH ۸۸
- ۳-۵-۵- روابط متقابل عناصر سنگین و اصلی در آبهای زیرزمینی منطقه مورد مطالعه ۸۸
- ۶-۵- رفتار کروم در آبهای زیرزمینی منطقه مورد مطالعه ۸۹
- ۷-۵- ارزیابی زیست محیطی عناصر سنگین در آبهای زیرزمینی منطقه مورد مطالعه ۹۴
- ۱-۷-۵- بررسی کیفی آلودگی عناصر سنگین در منابع آب زیرزمینی منطقه ۹۴
- ۲-۷-۵- شاخص فلزی یا MI ۹۶
- ۳-۷-۵- شاخص آلودگی فلزات سنگین (HPI) ۹۸

۱۰۰	فضا، ششم: نتیجه گیری
۱۰۰	۱-۶-۱-ارزبانی مقدار، عناصر اصلی و سنگین در خاکهای منطقه فروآباد
۱۰۰	۱-۶-۱-۱-عوامل موثر در پراکنش عناصر سنگین و اصلی در منطقه
۱۰۱	۱-۶-۲-رفتار آئوشیمیایی کروم در منطقه مورد مطالعه
۱۰۳	۱-۶-۳-ارزبانی اثرات زیست محیطی کروم و دیگر عناصر سنگین در خاکهای منطقه
۱۰۳	۱-۶-۲-۲-بررسی خصوصیات فزیک و شیمیایی آبهای زیرزمینی منطقه
۱۰۳	۱-۶-۲-۱-بررسی باامترهای اندازه گیری شده در محل نمونه برداری
۱۰۳	۱-۶-۲-۲-بررسی تب آب های زیرزمینی منطقه
۱۰۴	۱-۶-۲-۳-رابطه یونهای اصلی با ارتفاع محل نمونه برداری
۱۰۴	۱-۶-۲-۴-بررسی غلظت عناصر سنگین در چشمه های منطقه مورد مطالعه
۱۰۴	۱-۶-۲-۵-رفتار کروم در آبهای زیرزمینی منطقه مورد مطالعه
۱۰۵	۱-۶-۲-۶-ارزبانی زیست محیطی عناصر سنگین در آبهای زیرزمینی منطقه مورد مطالعه
۱۰۶	منابع

فهرست اشکال

۲	شکل ۱-۱- موقعیت جغرافیایی و راههای ارتباطی منطقه مورد مطالعه
۵	شکل ۱-۲- نقشه زمین شناسی منطقه فروآباد
	شکل ۱-۲- نمودار یانداری کمپلکسهای مختلف کروم سه و شش ظرفیتی در pH ها و Eh های
۱۹	شکل ۱-۳- نقشه زمین شناسی منطقه مورد مطالعه
۴۳	شکل ۱-۴- نقاط نمونه برداری از خاک بر روی نقشه زمین شناسی

- شکل ۴-۲- نمودار ضریب تغییرات در بین عناصر اندازه گیری شده در منطقه مورد مطالعه..... ۴۴
- شکل ۴-۳- رابطه غلظت عناصری که با ارتفاع محل نمونه برداری رابطه مستقیم دارند..... ۵۰
- شکل ۴-۴- رابطه غلظت عناصری که با ارتفاع محل نمونه برداری رابطه معکوس دارند..... ۵۱
- شکل ۴-۵- رابطه بین بافت خاک و عناصر گروه الف..... ۵۵
- شکل ۴-۶- رابطه بین بافت خاک و عناصر گروه ب..... ۵۶
- شکل ۴-۷- رابطه بین بافت خاک و عناصر گروه ج..... ۵۷
- شکل ۴-۸- رابطه غلظت کروم با دیگر عناصر سنگین و اصلی در نمونه های خاکهای منطقه مورد مطالعه..... ۶۰
- شکل ۴-۹- مقدار غنی شدگی برای هر نمونه خاک در منطقه فیروزآباد..... ۶۸
- شکل ۵-۱- محل نقاط نمونه برداری آب زیرزمینی در روی نقشه زمین شناسی..... ۷۲
- شکل ۵-۲- رابطه بین هدایت الکتریکی و ارتفاع در دو دوره نمونه برداری..... ۷۴
- شکل ۵-۳- نمودار شولر مربوط به مقادیر هدایت الکتریکی..... ۷۵
- شکل ۵-۴- رابطه بین pH با ارتفاع دهانه خروجی چشمه ها در دو دوره نمونه برداری..... ۷۶
- شکل ۵-۵- رابطه بین هدایت الکتریکی با pH در دو دوره نمونه برداری..... ۷۷
- شکل ۵-۶- رابطه بین هدایت الکتریکی با درجه حرارت آب در دو دوره نمونه برداری..... ۷۸
- شکل ۵-۷- رابطه بین دمای آب با ارتفاع دهانه خروجی چشمه ها در دو دوره نمونه برداری..... ۷۸
- شکل ۵-۸- نمودار استیف برای نمونه های آب منطقه مورد مطالعه..... ۸۲
- شکل ۵-۹- نمودار بایب برای نمونه های آبهای منطقه مورد مطالعه..... ۸۳
- شکل ۵-۱۰- رابطه بین غلظت عناصر اصلی و آنیونها نسبت به ارتفاع..... ۸۵
- شکل ۵-۱۱- رابطه غلظت کروم نسبت به عناصر سنگین و اصلی مورد نظر در منطقه مورد مطالعه..... ۹۰
- شکل ۵-۱۲- میانگین غلظت نمونه های آب در واحدهای مختلف سنگی منطقه مورد مطالعه..... ۹۳
- شکل ۵-۱۳- مقدار MI محاسبه شده برای نمونه های آب در منطقه مورد مطالعه..... ۹۷

فهرست جداول

	جدول ۱-۱- توزیع بارش ماهانه و سالانه در یکر از ایستگاههای نزدیک به منطقه مورد مطالعه	
۳	(ایستگاه صد خه).....	
۱۶	جدول ۱-۲- غلظت متوسط کروم در سنگها و ترکیبات مختلف.....	
۱۷	جدول ۲-۲- کانیهای کروم.....	
۴۴	جدول ۱-۴- نتایج تجزیه شیمیایی نمونه های خاک (بر حسب ppm) در منطقه فیروزآباد.....	
۴۵	جدول ۲-۴- ماتریس همبستگی عناصر سنگین خاکهای منطقه فیروزآباد.....	
۴۷	جدول ۳-۴- میانگین جهانی غلظت عناصر در سنگهای اولترامافیک.....	
۴۸	جدول ۴-۴- شاخصهای Cr/Fe و Cr/Al برای نمونه خاک منطقه فیروزآباد.....	
۵۳	جدول ۵-۴- درصد سیس، سیلت و ماسه در خاکهای منطقه فیروزآباد.....	
۵۹	جدول ۶-۴- نتایج آزمایش کانی سنگین نمونه S3.....	
۶۴	جدول ۷-۴- مقادیر زمینه (بر حسب ppm) بیان شده در چند نقطه از دنیا توسط محققان مختلف.....	
۶۵	جدول ۸-۴- استاندارد G.L.C برای عناصر مورد نظر.....	
۶۶	جدول ۹-۴- محاسبه فاکتور غنی شدگی برای عناصر مختلف در خاکهای منطقه.....	
۶۹	جدول ۱۰-۴- جدول درجه آلودگی برای شاخص Igeo.....	
۶۹	جدول ۱۱-۴- مقدار شاخص آناشنگی برای نمونه های خاک منطقه مورد مطالعه.....	
۷۳	جدول ۱-۵- مقادیر بارامت های اندازه گیری شده در محل نمونه برداری.....	
۷۹	جدول ۲-۵- غلظت یونهای اصلی در آبهای منطقه مورد مطالعه.....	
۸۰	جدول ۳-۵- غلظت یونهای اصلی (بر حسب میلی اکی والان بر لیتر) در آبهای منطقه مورد مطالعه.....	
۸۶	جدول ۴-۵- غلظت یونهای عناصر سنگین و اصلی نمونه های آبهای منطقه مورد مطالعه در مرحله دوم.....	
۸۷	جدول ۵-۵- ماتریس همبستگی برای عناصر سنگین و اصلی موجود در آبهای زیرزمینی منطقه مورد مطالعه.....	

- جدول ۵-۶- حد مجاز آلودگی برای عناصر برای آب شرب در استاندارد WHO ۹۵
- جدول ۵-۷- شاخص MI برای نمونه های آب زیرزمینی در منطقه مورد مطالعه ۹۶
- جدول ۵-۸- شاخص HPI مربوط به هر کدام از نمونه های آب زیرزمینی در منطقه مورد مطالعه ۹۹

فصل اول: کلیات

۱-۱- موقعیت جغرافیایی

منطقه مورد مطالعه در فاصله ۱۵۰ کیلومتری شرق شاهرود در مختصات جغرافیایی ۵۶ درجه و ۲۸ دقیقه تا ۵۶ درجه و ۳۹ دقیقه طول شرقی و ۳۶ درجه و ۲۸ دقیقه تا ۳۶ درجه و ۳۴ دقیقه عرض شمالی واقع شده است شکل ۱-۱، موقعیت جغرافیایی منطقه مورد مطالعه را نشان می دهد. همانطور که این شکل نشان می دهد راههای اصلی دسترسی به آن جاده شاهرود - سبزوار در بین شهرهای میامی و داورزن می باشد.

۱-۲- آب و هوا

آب و هوای منطقه مورد مطالعه به طور کلی گرم و خشک است و بارش سالانه آن کم است، آنچنان که میانگین بارندگی سالانه این منطقه تقریباً ۱۶۰ میلیمتر می باشد. جدول ۱-۱ توزیع بارش ماهانه و سالانه را در یکی از ایستگاههای نزدیک به منطقه مورد مطالعه (ایستگاه صد خرو) نشان می دهد. هیچگونه جریان سطحی و دائمی در منطقه وجود ندارد و آب مورد استفاده در مصارف شرب و کشاورزی به آبهای زیرزمینی محدود می شود که به صورت چشمه، قنات و یا چاه مورد بهره برداری قرار می گیرد. پوشش گیاهی طبیعی تنها به بوته ها و درختچه های کوتاه محدود می شود.

تفکیک است. واحد کوهستان در حقیقت همان مناطق افیولیتی است که شامل دره های پر شیب و فراز می باشد که حاکی از فعالیتهای تکتونیکی شدید در منطقه و نیز تنوع سنگی می باشد. واحد تپه ماهور مساحت کمی داشته و به چندین تپه ماهور نسبتاً کوچک که در مجاورت واحد کوهستان قرار گرفته اند، محدود می شود. واحد دشت گسترش قابل توجهی دارد و توسط خاکهای ناشی از هوازدگی سنگهای افیولیتی پوشیده شده است. این خاکها، خاکهایی جوان (Undeveloped soils) هستند و خاک فعال (Solum) در آنها تنها شامل افق A می شود. در مجموع این خاکها دارای نفوذپذیری نسبتاً بالایی هستند.

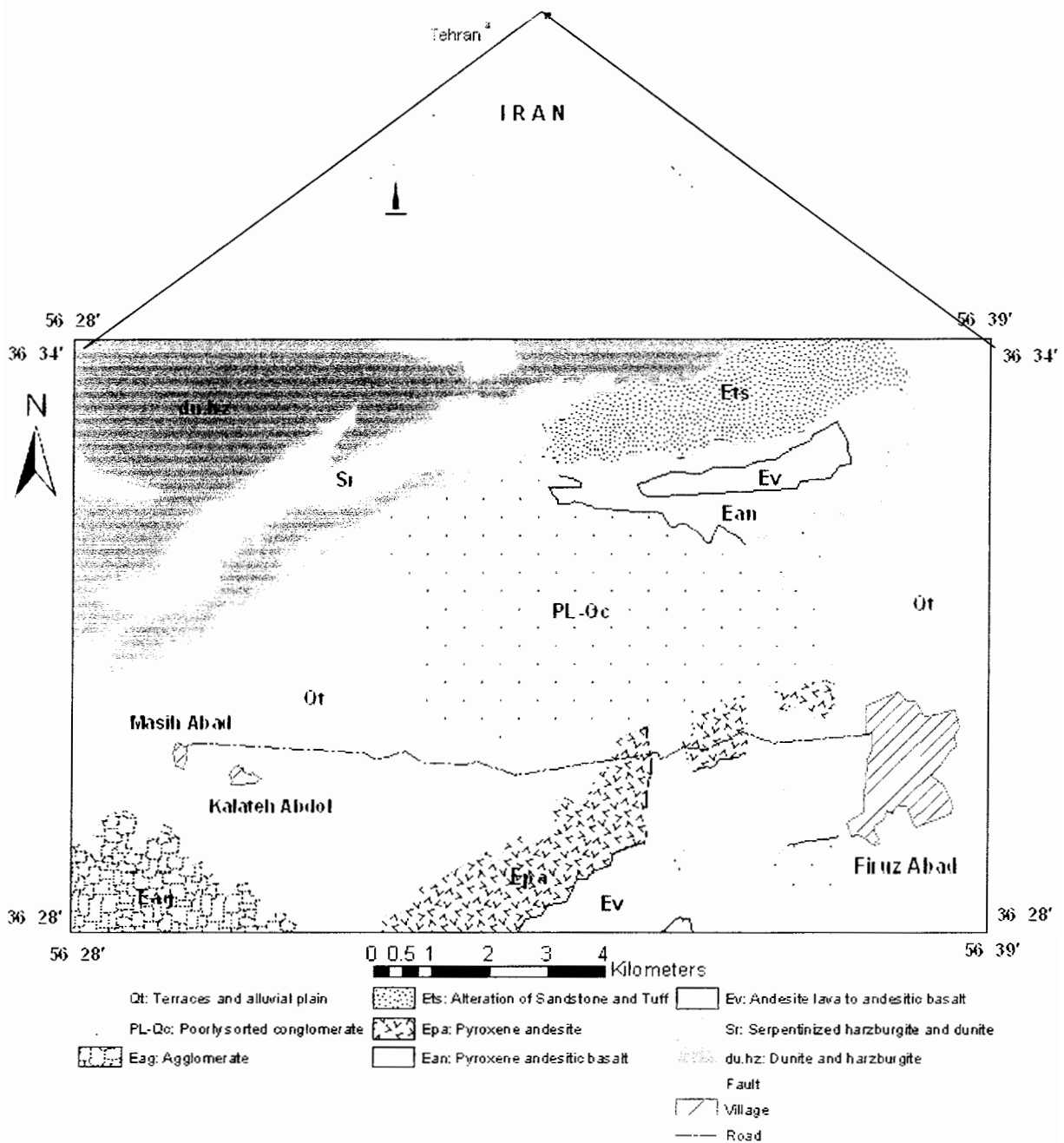
جدول ۱-۱- توزیع بارش ماهانه و سالانه در یکی از ایستگاههای نزدیک به منطقه مورد مطالعه

سال	۱۳۷۵	۱۳۷۶	۱۳۷۷	۱۳۷۸	۱۳۷۹	۱۳۸۰
فروردین	۲۶/۱	۲۹/۴	۲۸/۲	۴/۸	۰/۴	۲۲/۵
اردیبهشت	۵/۳	۱۳/۲	۱۳/۵	۱/۴	۰	۲۲/۵
خرداد	۱۶/۶	۳۲/۳	۲۵	۲/۵	۰/۲	-
تیر	۰/۱	۰/۱	۰	۰/۲	۰/۱	-
مرداد	۰	۰	۰	۰/۳	۰	-
شهریور	۰	۰	۲/۶	۰	۱/۴	-
مهر	۶	۰	۰	۰	۱۲/۵	-
آبان	۴/۴	۳۷/۴	۲/۷	۹/۹	۲۵	۶/۱
آذر	۱۰	۳۱/۶	۲/۳	۱/۶	۶۲/۵	۳۴/۲
دی	۷/۹	۳۹/۸	۴۹	۴	-	۲۳
بهمن	۲	۸۹	۱۸/۹	۶۶/۱	۴/۵	۲/۵
اسفند	۲۳/۷	۳۹/۴	۳۴/۲	۲۱	۲۷/۵	۲۸
سالانه	۱۰۲/۱	۳۰۳/۲	۱۷۶/۴	۱۱۱/۸	۱۳۴/۱	۱۳۸/۸

۱-۴- زمین شناسی عمومی منطقه

منطقه مورد مطالعه (منطقه فیروزآباد) بخشی از نقشه ۱:۲۵۰۰۰۰ جاجرم و نقشه زمین شناسی ۱:۱۰۰۰۰۰ فرومد می باشد. در این چهارگوش مجموعه ای از سنگهای افیولیتی به همراه رسوبات کنگلومرای شیل، آهک و ماسه سنگ ژوراسیک که عمدتاً در جنوب غرب نقشه واقع شده اند رخنمون دارند. سازندهای الیکا با دولومیت های ضخیم، شمشک با شیل و ماسه سنگ نازک لایه و لار با آهک الیتی چرت دار در شمال غرب منطقه رخنمون دارند. توف، آندزیت، ماسه سنگ ها و آهکهای نومولیت دار ائوسن بخش عظیمی از مرکز نقشه را فرا گرفته اند و ماسه سنگها و کنگلومراهای اولیگوسن و پلیستوسن از دیگر واحدهای شاخص در این نقشه می باشند. توده های آذرین نفوذی از جنس گرانیت، گرانودیوریت و نیز دایکهای ریوداسیتی نیز بطور پراکنده و اغلب در مرکز چهارگوش دیده می شوند. این منطقه بخشی از زون افیولیتی شرق ایران در امتداد خرد قاره ایران مرکزی را شامل می شود. و تظاهر فعالیت های ماگمایی پس از ائوسن به صورت توده های داسیتی و گهگاه گرانودیوریتی در منطقه دیده می شود.

در منطقه مورد مطالعه (منطقه فیروزآباد) واحدهای سنگی عمدتاً از نوع افیولیتی به سن کرتاسه- پالئوسن و سنگهای ولکانوکلاستیکی به سن ائوسن- الیگوسن می باشند. مجموعه افیولیتی اغلب شامل هارزبورژیت ها و دونیت های سرپانتینی شده می شود که در حقیقت پیکره اصلی سنگهای اولترامافیکی زون افیولیتی را تشکیل می دهند. همچنین دایکهایی با ترکیب گابرویی و دیابازی با پهنای حدود ۲ تا ۴ متر در این واحد دیده می شود که از روند شکستگیها پیروی می کنند. سرپانتینیت ها نیز به طور گسترده در تمام مناطق و در طول همه مناطق گسلی مشاهده می شوند. واحدهای ولکانوکلاستیکی و نیز کواترنری در قسمتهای مرکزی و جنوبی منطقه گسترش وسیعی داشته که اکثراً از توف، ماسه سنگ، آندزیت و آندزیت بازالت به همراه رسوبات کنگلومرای و کواترنری تشکیل می شوند. شکل ۱-۲ نقشه زمین شناسی منطقه مورد مطالعه را نشان می دهد.



شکل ۱-۲- نقشه زمین شناسی منطقه فیروزآباد

با توجه به اینکه هدف از این مطالعه بررسی آلودگی زیست محیطی سنگهای افیولیتی و معادن کرومیت موجود در این منطقه می باشد. لذا از پرداختن به بحث سایر واحدهای سنگی اجتناب کرده و توجه عمدتاً به واحدهای عمده و مؤثر در راستای اهداف این پایان نامه که سنگهای افیولیتی می

باشند معطوف می شود. بر اساس مطالعات قبلی و نقشه ۱:۱۰۰۰۰۰ فرومد، چهار واحد سنگی عمده در منطقه مورد مطالعه رخنمون دارند که عبارتند از: هارزبورژیت، دونیت، سرپانتینیت و دیاباز. این واحدهای سنگی در ذیل به طور مختصر توضیح داده می شوند:

الف- واحد هارزبورژیت

این واحد، سازنده اصلی سنگهای اولترامافیک مجموعه افیولیتی است. گاهی این سنگها آثار از دگرگونی از خود نشان می دهند. در برخی مناطق دایک های با ترکیب گابرویی (دایکهای میکروگابرویی) با پهنای متوسط تا زیاد (۲ تا ۴ متر) در واحد هارزبورژیتی یافت می شود. واحد هارزبورژیتی به طور معمول دارای ارتباط گسله با سایر سنگهای مجموعه افیولیتی است.

ب- واحد دونیتی

این سنگها بخش مهمی از مجموعه افیولیتی هستند. اغلب کانسارها یا اندیس های کرومیتی ارتباط تنگاتنگی با این واحد نشان می دهند. حضور اولیوین فراوان و ارتباط آنها با نوارهای کرومیتی موجود در آن را می توان گواهی بر این گفته دانست. اولیوین و کرومیت در شمار نخستین کانیهای هستند که در دونیت ها متبلور می شوند. دونیت ها در مقایسه با واحد هارزبورژیتی، به طور معمول مورفولوژی نسبتاً کم ارتفاع تری از خود نشان می دهند. رنگ آنها قهوه ای روشن است و به آسانی از واحد هارزبورژیتی قابل تفکیک هستند. گاهی اوقات رخنمونهایی محدود از آنها در لابلای واحد هارزبورژیتی یافت می شود که تفکیک آنها از یکدیگر امکان پذیر نیست.

ج- واحد سرپانتینیت

این واحد در نتیجه دگرسانی گسترده بخشهای اولترامافیک، از قبیل هارزبورژیت ها و دونیت ها حاصل می شود. این واحد به عنوان عضو اصلی مجموعه مخلوط تکتونیک و افیولیتی به شمار می آید و گاهی اوقات به علت هوازدگی شدید و اکسیده شدن به رنگهای سبز تیره، سبز-قهوه ای و گاهی قرمز تیره در نمونه های دستی دیده می شود. سنگهای اولیه سرپانتینی شده غالباً هارزبورژیت و لرزولیت می باشند.

د- واحد دیابازی

این واحد به طور عمده، در پایانی ترین بخش شرقی کمربند افیولیتی گسترش دارد. این واحد به صورت توده های مجزا و ظاهراً در توده های داسیتی نفوذ کرده و در راستای غربی - شرقی، در هماهنگی با روند عمومی گسلهای اصلی رخنمون دارند. این سنگها بطور گسترده عموماً خرد شدگی زیاد دارند.

۱-۵- زمین شناسی ساختاری

همانطور که قبلاً اشاره شد، مجموعه افیولیتی سبزواری که بخشی از آن در منطقه مورد مطالعه رخنمون دارد به عنوان بخشی از کمربند افیولیتی پیرامون خرد قاره ایران مرکزی محسوب می گردد و دارای سن جایگزینی کرتاسه فوقانی - پالئوسن است. در این ناحیه در زمان کرتاسه، یک حوضه ظاهراً ریفتی برای مدت کوتاهی تشکیل گردیده و سپس در در اواخر کرتاسه - اوایل پالئوسن بسته شده است و در نهایت بر روی پوسته قاره ای رانده شده است. کمربند افیولیتی سبزواری بخشی از منطقه تصادمی (Suture zone) است و از نظر ساختاری بسیار پیچیده است. گسلهای فراوانی در این منطقه وجود دارد که اغلب از نوع راندگی می باشند. بیشتر گسلهای راندگی در منطقه افیولیتی جای دارند. روند این گسلها بیشتر شرقی- غربی است. بررسیهای صحرائی نشان می دهد که جوانترین فعالیت گسلهای راندگی متعلق به کواترنر است که در اثر عملکرد آنها سنگهای افیولیتی بر روی نهشته های آبرفتی رانده شده اند. حاصل عملکرد این گسلها به وجود آمدن زونهای به شدت گسلی و خرد شده است و سطوح لغزش در اکثر رخنمونها دیده می شود. این زونهای گسلی برشی شده محیط مناسبی را برای تشکیل کانسارهای ثانویه (سرپانتین، تالک، منیزیت، هونتیت و غیره) را فراهم کرده است. این مناطق گسل خورده و خرد شده محیط مناسبی را برای انتقال عوامل کننده آلوده کننده آب و خاک فراهم می کنند (Robles and Armienta 1999) به ویژه آنکه معادن کرومیت نیز اکثراً با اینگونه مناطق در ارتباط هستند.

۱-۶- آثار معدنی

پتانسیلهای معدنی منطقه در طول کمربند افیولیتی متمرکز است. این کمربند به واسطه حضور گسترده سنگهای هارزبورژی-دونیتی که به عنوان بستر مهم و اصلی کانسارهای کرومیت به شمار می آید، سالهاست مورد توجه قرار گرفته است. معادن فعال و غیر فعال و اندیسه‌های کرومیتی پرشماری در طول کمربند افیولیتی به ویژه در منطقه فیروزآباد وجود دارد. انباشته‌های کرومیتی در این سنگها غالباً به شکل عدسیه‌های کوچک و بزرگ و یا انبانی شکل یافت می شوند. کانسارهای موجود در منطقه به دو صورت متمرکز و یا پراکنده مشاهده می گردند. علاوه بر این فرایندهای سرپانتینی شدیدی که در این منطقه به وقوع پیوسته و نیز کانیهای سرپانتینی با ارزش حاصل از آن، منابع معدنی با ارزشی را ایجاد کرده اند که می تواند در صنعت مورد استفاده قرار گیرد. سرپانتینیت و آزبست را می توان تقریباً در تمامی این منطقه افیولیتی و به طور پراکنده و گسترده مشاهده کرد. همراه اندیسه‌های کرومیت منطقه، کروم شش ظرفیتی که نوع خطرناک عنصر کروم می باشد، از اکسیداسیون کروم سه ظرفیتی که در ساختار کرومیت وجود دارد بوجود می آید، که خود یکی از آلوده کنندگان مهم آب و خاک منطقه می باشد. فیبرهای کانیهای سرپانتینی از جمله دیگر آلوده کننده های مهم آب و خاک در اینگونه مناطق محسوب می شود.

فصل دوم: مروری بر تحقیقات انجام شده

۱-۲- ژئوشیمی عناصر سنگین در مناطق افیولیتی

در این بخش خواص ژئوشیمیایی بعضی از فراوانترین عناصر موجود در مناطق افیولیتی با تأکید بر محیطهای سطحی پرداخته می شود:

آهن

اگر چه آهن (Fe) از نظر فراوانی دومین عنصر فلزی در پوسته زمین محسوب می شود اما غلظت آن در آب بسیار کم می باشد. رفتار شیمیایی آهن و نیز حلالیت آن در آب شدیداً به شدت اکسیداسیون در سیستمی که این عنصر بوجود می آید، وابسته است. کانیهای متداول در سنگهای آذرین که غلظت عنصر آهن در آنها نسبتاً بالا می باشد دارای آهن دوظرفیتی هستند اما نوع سه ظرفیتی نیز ممکن است همانند مگنتیت در محیطهای زمین شناسی مختلف تشکیل شود. هنگامیکه این کانیها توسط آب مورد هجوم واقع می شوند، عنصر آهن آزاد شده و در محیطهای نزدیک به منشأ دوباره رسوب می کند که تحت شرایط احیایی و در حضور سولفور کانیهای نظیر پیریت، مارکازیت و در مواردی که سولفور از فراوانی کمتری برخوردار است سیدریت (FeCO_3) تشکیل می شود. در محیطهای اکسیدان گونه های رسوبی ای همانند هماتیت و گوتیت تشکیل می شوند. معمولترین حالت اکسیداسیونی آهن به صورت محلول و در آب زیرزمینی به صورت دو ظرفیتی است. کمپلکس FeOH^- در pH بالای ۹/۵ غالب است. آهن سه ظرفیتی در محلولهای اسیدی بصورت های Fe^{3+} ، FeOH^{2+} ، و FeOH^+ می باشد که غلظت آنها به pH وابسته است. مقادیر بالای آهن سه ظرفیتی محلول می تواند در اثر کاهش هیدروکسیدهای فریک یا اکسیداسیون سولفیدهای فرو بوجود آید (Hem 1985).

منگنز

منگنز (Mn) عنصر اساسی کانیهای سیلیکاته معمول به شمار نمی رود اما می تواند در ساختارهای سیلیکاته جایگزین آهن، منیزیم یا کلسیم شود. منگنز دارای سه ظرفیت متفاوت (۲، ۳، و ۴+) در محیطهای هوازده است و می تواند اکسیدهای چند ظرفیتی متفاوتی را تشکیل دهد. گونه های سه ظرفیتی منگنز ناپایدار هستند به طوری که دو گونه سه ظرفیتی ممکن است به طور خود به خودی واکنش داده تا یک Mn^{+2} و یک Mn^{+4} را تشکیل دهند و این گونه ها از نظر ترمودینامیکی به مراتب از گونه های Mn^{+3} پایدارترند. منگنز یک ناخالصی ناخواسته در آب می باشد که شاید دلیل اصلی آن رسوب لکه های بسیاری از کانیهای آذرین و دگرگونی حاوی منگنز دو ظرفیتی به عنوان یک جزء فرعی باشد. این عنصر از اجزای اصلی بازالتها، اولیوینها و نیز پیروکسنها و آمفیبولها محسوب می شود. مقادیری از این عنصر در دولومیت ها و سنگ آهک ها به عنوان جایگزین کلسیم یافت می شوند. وقتی منگنز دو ظرفیتی در اثر هوازدگی وارد محیطهای آبگین می شوند، تا حدی از آهن ۲ ظرفیتی پایدارتر است. با اینحال در اثر تماس با جو، در مکانهای با pH بالا، رسوب کرده و تشکیل یک پوسته اکسیدی ۴ ظرفیتی می کنند. در سیستم آبهای طبیعی Mn^{+2} غالب است. گونه های سه ظرفیتی در شرایط شدیداً اسیدی غالب می باشد (Hem 1985).

کلسیم

کلسیم (Ca) از فراوانترین فلزات قلیایی خاکی و یکی از عناصر اصلی در بسیاری از کانیهای معمولی موجود در سنگها و املاح محلول در اغلب آبهای طبیعی است. کلسیم دارای یک حالت اکسیداسیونی (Ca^{+2}) در اغلب آبهای طبیعی است. رفتار کلسیم در سیستم های آبگین طبیعی به طور کلی توسط ترکیبات کلسیم دار که از حلالیت بیشتری برخوردارند کنترل می شود. دی اکسید کربن حاصل از تعادل فازی محلول و گاز و نیز مقدار سولفور در شکل سولفات، از دیگر عوامل تعیین کننده رفتار این عنصر در محیطهای آبگین می باشد. همچنین کلسیم در تعادل تبادل کاتیونی در سطح آلوموسیلیکاتها و دیگر کانیها شرکت می کند. کلسیمی که در اثر تماس با آب با سنگهای آذرین و دگرگونی تولید می شود کم می باشد که این مسأله به میزان اندک تجزیه اغلب کانیهای موجود در

سنگهای آذرین برمی گردد. کلسیم با بعضی آنیونهای آلی کمپلکسهایی را تشکیل می دهد اما تأثیر این گونه ها در غلظت کلسیم در آبهای طبیعی از اهمیت چندانی برخوردار نیست (Hem 1985).

منیزیم

منیزیم (Mg) فلزی قلیایی خاکی است و از نظر هیدروژئوشیمیایی فقط یک حالت اکسایشی Mg^{2+} را دارا می باشد و از بعضی جنبه های شیمی آب، کلسیم و منیزیم ممکن است رفتاری مشابه در سختی آب نشان دهند اما رفتار ژئوشیمیایی منیزیم به طور قابل توجهی با کلسیم متفاوت است. در سنگهای آذرین این عنصر جزء اصلی کانیهای فرومگناطیس تیره از قبیل اولیوین، پیروکسن، آمفیبول و کانیهای تیره می باشد. در سنگهای هوازده، منیزیم در ساختار کانیهای همچون کلریت و سرپانتین وجود دارد. از کانیها و یا سنگهای رسوبی منیزیم دار می توان به مگنیزیت، بروسیت و نیز دولومیت اشاره کرد. منیزیم در تبادل کاتیونی مشابه با کلسیم عمل می کند. هر دوی این عناصر به شدت جذب کانیهای رسی و دیگر سطوح تبادلی می شوند (Hem 1985).

نیکل

متوسط فراوانی نیکل (Ni) در پوسته زمین ۷۵ ppm است. در سنگهای مافیک حدود ۱۵۰ ppm و در شیلها ۷۰ ppm گزارش شده است. متوسط میزان نیکل در خاکها ۳۰ ppm می باشد. نیکل عنصری سیدروفیل و تا حدودی لیتوفیل و کالکوفیل است. از کانیهای اولیه ای که حاوی نیکل می باشد می توان به پنتلاندیت و نیکولیت و از کانیهای ثانویه به گارنیریت اشاره کرد. در محیطهای اولیه نیکل از تحرک چندانی برخوردار نیست و عمدتاً در سنگهای مافیک و اولترامافیک تمرکز می یابد (Levinson 1980). نیکل ترکیبات غیر قابل انحلالی را در خاکهای غیر آلوده تشکیل نمی دهد و نگهداشت این عنصر منحصراً توسط مکانیسمهای جذب سطحی صورت می گیرد. نیکل جذب رسها، اکسیدهای آهن و منگنز و مواد آلی شده و از محلول خاک زدوده می شود. تشکیل کمپلکسهای نیکل چه با لیگاندهای آلی و چه با غیر آلی تحرک آن را در خاک افزایش می دهد (McLean and Bledsoe 1992).

کبالت

متوسط فراوانی کبالت (Co) در پوسته زمین ppm ۲۵ است که بیشترین مقدار مربوط به سنگهای اولترامافیک با حدود ppm ۱۵۰ می باشد. این میزان برای خاکها به طور متوسط ppm ۱ تا ۱۰ گزارش شده است. کبالت از نظر ژئوشیمیایی عنصری سیدروفیل و همچنین کالکوفیل است. کانیهای عمده آن کبالتیت و اسمالتیت می باشند و از کانیهای ثانوی آن اریتریت را می توان نام برد. کبالت از تحرک پذیری بالایی در محیطهای اولیه برخوردار است و در محیطهای ثانویه در pH برابر ۶/۸ نیز تحرک خوبی دارد (Levinson 1980).

یونهای کبالت می توانند جایگزین بخشی از آهن موجود در کانیهای فرومغناطیس شود و همانند آهن دارای ۲ حالت اکسیداسیونی ۲ و ۳ ظرفیتی است. رسوب و یا جذب سطحی کبالت توسط اکسیدهای منگنز و آهن، عاملی مهم در کنترل غلظت این عنصر در آبهای طبیعی است. به استثنای بعضی کمپلکسها، گونه های آبگین Co^{3+} تحت شرایط Eh و pH معمول آبهای طبیعی ناپایدارند. آنچه از آمار و داده های تجزیه شیمیایی آبهای طبیعی و غیر آلوده بر می آید اینست که غلظت کبالت در حد بسیار پائینی می باشد (Hem 1985).

روی

متوسط فراوانی روی (Zn) در پوسته زمین ppm ۸۰ است. این میزان در خاکها به طور متوسط ppm ۵۰ گزارش شده است. روی از نظر ژئوشیمیایی عنصری کالکوفیل است. کانی عمده آن اسفالریت می باشد (Levinson, 1980). از نظر فراوانی مشابه مس و نیکل بوده اما فقط یک حالت اکسیداسیونی دو ظرفیتی (Zn^{2+}) داشته و از اینرو نسبت به دو فلز ذکر شده در اکثر انواع آبهای طبیعی حلال تر می باشد (Hem 1985).

روی به آسانی توسط کانیهای رسی، کربناتها و نیز هیدروکسیدها جذب می شوند. بیشترین درصد جذب روی در خاکها و رسوبات آلوده توسط اکسیدهای آهن و منگنز صورت می گیرد. رسوب و ته نشست، مکانیسم اصلی نگهداشت روی در خاک نیست زیرا ترکیبات روی از حلالیت زیادی برخوردارند. همانند دیگر فلزهای کاتیونی، جذب سطحی روی با افزایش pH افزایش می یابد. در pH

های بالای ۷/۷ هیدرولیز شده و این گونه های هیدرولیز شده شدیداً جذب سطوح خاک می شوند (McLean and Bledsoe 1992).

سرب

سرب (Pb) در ابتدا در ساختمان فلدسپاتهای پتاسیم و میکاها به وجود می آید. این کانیها (به استثناء بیوتیت) نسبتاً در برابر هوازدگی مقاومند. فلدسپارهای پتاسیم مهمترین حاملان سرب در سنگهای ماگمایی هستند و رابطه مستقیمی بین میزان سرب و پتاسیم وجود دارد. در مطالعات انجام گرفته بر روی ماسه و سیلتیهای خاکهای حاصله از هوازدگی بازالتها نشان می دهد که آنها نسبت به سنگ مادر از نظر میزان سرب تهی شده اند. غلظت آن در آبهای معدنی (pH ۱ تا ۹ و Eh ۰ تا ۰/۷) یا آبهای زیرزمینی و رودخانه ای مرتبط با نهشته های سولفیدی معمولاً در محدوده ppb است و عمدتاً بستگی به آنیونهای موجود در فرایندهای جذب سطحی دارد. سرب به دو صورت یونهای ۲ و ۴ ظرفیتی (Pb^{4+} و Pb^{2+}) در طبیعت یافت می شوند. که نوع دو ظرفیتی غالب می باشد. اغلب نمکهای سرب دوظرفیتی که با آنیونهای معمولی طبیعی تشکیل می شوند از حلالیت کمی در محیط برخوردارند (Levinson 1980).

سرب گرایش شدیدی به لیگاندهای آلی و تشکیل کمپلکسهایی که ممکن است تحرک این عنصر را در خاک افزایش دهد، دارد (McLean and Bledsoe 1992). هوازدگی شیمیایی سنگهای معمولی تنها می توانند مقادیر کمی از سرب را وارد آبهای سطحی کنند. تحرک پائین سرب در طی هوازدگی را می توان از روی غلظت پائین این عنصر در روانابهای سطحی شناخت. غلظت پائین سرب در رودخانه ها احتمالاً با جذب سطحی سرب در کانیهای رسی و در دریاچه ها علاوه بر رسوب هیدروکسید سرب، توسط فسفات و یا کربنات کنترل می شود. تحت شرایط احیایی سولفید سرب می تواند کمترین ترکیب قابل انحلال را بوجود آورد (Levinson 1980).

کروم

کروم (Cr) از عناصر سنگینی است که از فراوانی و اهمیت خاصی در مناطق افیولیتی برخوردار است. به دلیل اهمیت این عنصر در مناطق افیولیتی و از آنجائی که بررسی رفتار این عنصر در مناطق

افیولیتی از اهداف اصلی این پایان نامه می باشد، در بخش های بعدی به طور مفصل در مورد این عنصر توضیح داده خواهد شد...

۲-۲- منشأ کروم

کروم عمدتاً از کانسارهای ماگمایی کرومیت به دست می آید. کانسارهای پلاسمر مربوط به این کانی دارای اهمیت کمی می باشند. کانسارهای موجود در سنگهای آذرین فوق بازی و به عبارتی کانسارهای نوع ماگمایی کرومیت به دو صورت بوشوید (لایه ای) و آلپی (نیامی) وجود دارند. کانسارهای نوع بوشوید صفحه ای شکل می باشند و همراه با سنگهای لایه ای شکل مافیکی و اولترامافیکی یافت می شوند. این تیپ اکثراً در مناطق غیر فعال تکتونیکی مانند سپرها تشکیل می شوند. این کانسارها مربوط به پرکامبرین می باشند و در درون نواحی کراتونی قرار دارند. کانسارهای نیامی کرومیت دارای شکل نامنظم تا عدسی شکل می باشند و در درون پیرودیتتهای آلپی و یا مجموعه های افیولیتی یافت می شوند. موقعیت تکتونیکی آنها پشته های میان اقیانوسی و یا حوضه های پشت قوسی است. مجموعه های افیولیتی ایران، ترکیه، اورال، فیلیپین از مثالهای شاخص این تیپ ذخیره می باشند. میزان ذخیره کروم در نوع بوشوید بیشتر از نوع نیامی می باشد. تشکیل کانسارهای کرومیت نیامی را نتیجه ذوب نسبی جبهه بالائی دانسته اند. کرومیت های غنی از Cr^{4+} از ماگماهایی بوجود آمده اند که حاصل ذوب بخش فوقانی جبهه در درجات بالا هستند، در حالیکه کرومیت های غنی از Al^{5+} در ارتباط با ماگماهایی می باشند که از ذوب بخشی جبهه بالائی در درجات پائین بوجود آمده اند. در این مدل جبهه بالائی در مجاورت توده های بازالتی حاصل از ذوب جبهه، ممکن است تحت تأثیر ذوب نسبی درجه بالا قرار گیرند که در این صورت پیروکسن (ارتو و کلینو) موجود در لرزولیت مربوط به جبهه بالائی، ذوب می شود و آنچه در دیواره باقی می ماند، اولیوین است که بصورت پوششی در اطراف اطلاق ماگمایی، تشکیل غلاف دونیتی را می دهد. به طرف خارج، فقط کلینو پیروکسن ذوب می شود آنچه باقی می ماند ارتوپروکسن و اولیوین است که تشکیل منطقه هارزبورژیته را می دهد که در بیرون غلاف دونیتی قرار دارد، این منطقه هارزبورژیته به طرف خارج توسط منطقه لرزولیتی احاطه شده است. ذوب نامتجانس پیروکسن، تولید SiO_2 می نماید و این SiO_2 باعث ورود ماگمای بازالتی به داخل حوزه ثبات کرومیت می گردد و در نهایتاً کرومیت متبلور می شود (شهاب پور ۱۳۸۰).

در میان کانیهای گروه اسپینل، مقادیر بالای کروم فقط در کرومیت و کرومیت منگنزدار و نیز در مگنتیت که در سنگهای اولترامافیکی به وفور یافت می شود دیده می شود. اولیونها معمولاً مقدار کروم اندکی دارند (کمتر از ۷۰ ppm) و مقادیر بیشتری که در بعضی منابع ارائه شده است احتمالاً در اثر وجود ادخالهای کوچک غنی از کروم اسپینل می باشند. مقدار کروم معمولاً کمتر از دو درصد است و معمولاً کلینوپیروکسنها از اورتوپیروکسنها موجود در یک سنگ مقدار بیشتری نشان می دهند (Wedepohl KH 1978 as cited in Fantoni *et al.* 2002).

۲-۳- خصوصیات و کاربرد کروم

عنصر کروم با عدد اتمی ۲۴ در گروه ششم فرعی و دوره چهارم از جدول تناوبی عناصر قرار دارد و جزو عناصر واسطه محسوب می شود. شعاع اتمی آن ۱/۲۷ و شعاع یونی آن به صورت سه ظرفیتی و شش ظرفیتی به ترتیب برابر با ۰/۶۹ و ۰/۵۳ آنگسترم می باشد و وزن اتمی آن ۵۱/۹۹۶ گرم، چگالی ۷/۱۹ گرم بر سانتی متر مکعب، نقطه جوش و نقطه ذوب آن به ترتیب ۲۶۶۵ و ۱۸۷۵ درجه سانتی گراد است. اگر چه کروم هفتمین عنصر از نظر فراوانی در زمین محسوب می شود ولی بیشتر آن در هسته و جبهه جای دارد (جدول ۲-۱). در حقیقت این عنصر بیست و یکمین عنصر فراوان پوسته زمین محسوب می شود که میانگین آن در حدود ۱۰۰ μg/g تا ۳۷۰۰ μg/g در کل زمین متفاوت است. در توزیع پوسته ای آن سنگهای اولترامافیکی و مافیکی میزبانان اصلی این عنصر و کانیهای فلدسپاری فاقد آن می باشند. کروم از نظر اهمیت زیستی در رده بیست و نهم می باشد. اگر چه در حدود ۴۰ کانی کروم دار شناسایی شده است (جدول ۲-۲)، با اینحال تنها کرومیت از نظر اقتصادی حائز اهمیت است. در طبیعت این کانی ترکیب شیمیایی شدیداً متغیری دارد که در حالت کلی می توان آن را با فرمول $(Me^{2+})O$ نمایش داد. $(Me^{3+})_2(O)_3$ که در آن Me^{2+} ، Mg یا Fe^{2+} بوده و Me^{3+} که عناصر Cr^{3+} ، Fe^{3+} و یا Al^{3+} می باشند. فرمول شیمیایی ایده آل (عضو آخر) آن $Fe CrO_3$ است که در حدود ۴۶٪ کروم دارد. کانه های کروم دار را بر اساس ترکیب و کاربرد صنعتی آنها به سه گروه تقسیم بندی نموده اند: کانه های با کروم بالا (۴۶ تا ۵۵ درصد Cr_2O_3 و نسبت Cr/Fe بیش از ۲/۱) که اکثراً جهت اهداف فلزکاری و تهیه فلزبه کار می روند، کانه های آهن بالا (۴۰ تا ۴۶ درصد Cr_2O_3 و نسبت Cr/Fe

۱/۵ تا ۲/۱) که اکثراً جهت اهداف شیمیایی و فلزی استفاده می شوند و کانه های با آلومینیوم بالا (۳۳ تا ۳۸ درصد Cr_2O_3 و ۲۲ تا ۳۴ درصد Al_2O_3) که استفاده گسترده ای در تهیه مواد نسوز دارد (Nriagu 1988).

جدول ۱-۲- غلظت متوسط کروم در سنگها و ترکیبات مختلف (Nriagu 1988)

غلظت ($\mu g/g$)	نوع ترکیب	غلظت ($\mu g/g$)	نوع ترکیب
۲۴۰۰	سنگهای اولترامافیک	۵۵	پوسته قاره ای هوازده
۲۰۰	بازالت	۱۰۰	پوسته قاره ای (غیر هوازده)
۱۰	گرانیت	۳۰۰	پوسته اقیانوسی
۹۰	سنگهای دگرگونی	۳۱۰۰	گوشته بالائی
۸۰	رسوبات پلاژیک	۲۷۰۰	گوشته پائینی
۸۳	شیل	۵۲۰۰	هسته خارجی
۲۷	ماسه سنگ	۱۲۱۰۰	هسته درونی
۹	سنگ آهک	۳۷۰۰	متوسط کل زمین

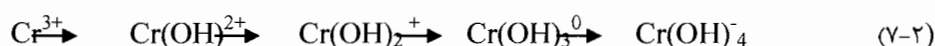
جدول ۲-۲ - کانیهای کروم (Matzat and Shiraki, 1974 as cited in Niragu, 1988)

Oxides, hydroxides, carbonates:	
Chromite	FeCr_2O_4
Donathite	$(\text{Fe}^{2+}, \text{Mg}, \text{Zn})(\text{Cr}, \text{Fe}^{3+}, \text{Al})_2\text{O}_4$
Eskolaite	Cr_2O_3
Guyanaite	CrOOH
Bracewellite	CrOOH
Grimaldiite	CrOOH
Mccommelite	CrOOCu
Stichtite	$\text{Mg}_{18}\text{Cr}_6(\text{OH})_{48}[\text{CO}_3]_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$
Barbertonite	$\text{Mg}_6\text{Cr}_2(\text{OH})_{16}[\text{CO}_3] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Sulfides:	
Daubreelite	FeCr_2S_4
Breziniaite	
Heideite	Cr_3S_4 $(\text{Fe}, \text{Cr})_{1+x}(\text{Ti}, \text{Fe})_2\text{S}_4$
Nitrides	
Carlsbergite	CrN
Chromates:	
Tarapacaite	$\text{K}_2(\text{CrO}_4)$
Lopezite	$\text{K}_2(\text{CrO}_7)$
Chromatite	$\text{Ca}(\text{CrO}_4)$
Crocoite	$\text{Pb}(\text{CrO}_4)$
Phoenicochroite	$\text{Pb}_2(\text{CrO}_4)\text{O}$
Santanaite	$\text{Pb}_{11}(\text{CrO}_4)\text{O}_{12}$
Iranite	$\text{Pb}(\text{CrO}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$
Vauquelinite	$\text{Pb}_2\text{Cu}(\text{CrO}_4)(\text{PO}_4)(\text{OH})$
Beresovite	$\text{Pb}_6(\text{CrO}_4)_3(\text{CO}_3)\text{O}_2$
Dietzeite	$\text{Ca}_2(\text{IO}_3)_2(\text{CrO}_4)$
Fornacite	$(\text{Pb}, \text{Cu})_3[(\text{Cr}, \text{As})\text{O}_4]_2(\text{OH})$
Hemihedrite	$\text{ZnF}_2\text{Pb}_{10}(\text{CrO}_4)_6(\text{SiO}_4)_2$
Embreyite	$\text{Pb}_5(\text{CrO}_4)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Silicates:	
Knorringite	$\text{Mg}_3\text{Cr}_2(\text{SiO}_4)_3$
Uvarovite	$\text{Ca}_3\text{Cr}_2(\text{SiO}_4)_3$
Tawmawite	$\text{Ca}_2(\text{Al}, \text{Cr})_3(\text{SiO}_4)_3\text{OH}$
Ureyite	$\text{NaCr}(\text{Si}_2\text{O}_6)$
Krinovite	$\text{NaMg}_2\text{Cr}(\text{Si}_3\text{O}_{10})$
Wolchonskoite	$(\text{Cr}_{0.33}, \text{Fe}^{3+}_{0.6}, \text{Al}_{0.4}, \text{Mg}_1) \text{Al}_2\text{Si}_{3.8}\text{O}_{10} (\text{OH})_2$
Fuchsite	$\text{K}_2(\text{Al}, \text{Cr})_4 \text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{20} (\text{OH})_4$
Kammererite	$(\text{Mg}, \text{Al}, \text{Fe}, \text{Cr})_6 (\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10} (\text{OH})_8$
Kotchubeite	$(\text{Mg}, \text{Al}, \text{Fe})_6 (\text{Si}, \text{Al}, \text{Cr})_4\text{O}_{10} (\text{OH})_8$

۴-۲- ژئوشیمی زیست محیطی کروم

۱-۴-۲- تحرک و پایداری کروم در محیطهای سطحی

در محیطهای آبگین کروم به دو حالت اکسیداسیونی وجود دارد. کروم سه ظرفیتی و کروم شش ظرفیتی (شکل ۱-۲). شش گونه مختلف کروم در محیطهای آبگین پایدار تلقی می شوند: گونه های Cr^{3+} ، $Cr(OH)^{2+}$ ، $Cr(OH)_2^+$ ، $Cr(OH)_3^0$ ، $Cr(OH)_4^-$ و گونه های آنیونی موجود در شرایط اکسایشی که شامل دی کرومات (CrO_7^{2-}) و کرومات (CrO_4^{2-}) می شوند (Hem 1985). شکل یونی ساده کروم سه ظرفیتی، Cr^{3+} است که در pH های کمتر از ۴ گونه غالب است. در pH های بزرگتر از ۴، Cr^{3+} کمپلکسهای هیدروکسیدی تشکیل می دهد که با افزایش pH یک حالت کاهنده دارد.

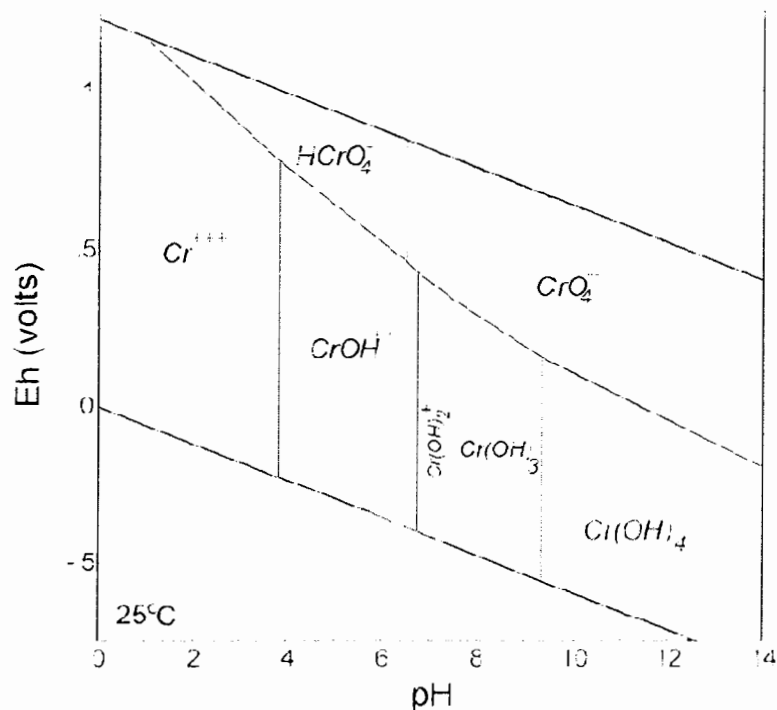


این واکنشهای کمپلکس سازی با تغییر بار یونی از +۳ به -۱ بین pH های ۴ و ۱۰ بر حالت یونی کروم سه ظرفیتی محیط آبگین کنترل دارد. در pH آبهای طبیعی (در حدود ۶ تا ۸) گونه غالب در محیطهای دمای پائین $Cr(OH)_3$ می باشد. حلالیت کروم سه ظرفیتی در pH حدود ۸ به حداقل می رسد (شکل ۱-۲).

با توجه به جذب کروم در سطح رسها و کانیهای اکسیدی در pH های زیر ۵ و نیز حلالیت پائین در pH های بالای ۵ (به علت تشکیل $Cr(OH)_3$ جامد) تحرک کروم سه ظرفیتی در محیطهای آبگین کاهش می یابد (Smith et al. 1995).

برخلاف کروم سه ظرفیتی، کروم شش ظرفیتی شدیداً حلال است. در غلظتهای پائین، کروم شش ظرفیتی به صورت اسید دیپیرتیک کرومیک (H_2CrO_4) در می آید. در آبهای طبیعی دو گونه اکسی آنیون غالب است. اکسی آنیونهای $HCrO_4^-$ و CrO_4^{2-} به ترتیب در pH پائین تر از ۶/۵ و pH بالای ۶/۵ پایدارند. یک گونه شش ظرفیتی دیگر به نام دی کرومات ($Cr_2O_7^{2-}$) در غلظتهای بالاتر از ۱۰۰۰ میلی گرم بر لیتر وجود دارد که این ترکیب در آبهای طبیعی بسیار نادر است.

اگر چه کروم سه ظرفیتی گونه غالب در اغلب آبهای سطحی است، اما در آبهای به شدت اکسیژنه و قلیایی با pH بالاتر از ۹، کروم شش ظرفیتی، کروم غالب بوده و گونه های مختلفی را تشکیل می دهد (Simon et al. 1994 as cited in Gray et al. 1996).



شکل ۱-۲- نمودار پایداری کمپلکسهای مختلف کروم سه و شش ظرفیتی در pH ها و Eh های مختلف

(After Ball and Nordstrom 1998 cited in Oze *et al.* 2003)

کروم شش ظرفیتی به صورتهای کرومات (CrO_4^{2-})، دی کرومات ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) و یا تری اکسید کروم (CrO_3) وجود دارد. Cr_2O_3 (اسکولایت)، تنها کروم سه ظرفیتی است که به صورت اکسید یافت می شود. (Kimbrough *et al.* 1999).

تحرك کروم به خواص جذبی خاکها از قبیل مقدار رس، مقدار اکسید آهن و نیز مقدار ماده آلی موجود در خاک بستگی دارد. بخشی از این کروم در داخل آبهای جاری شده و یا نفوذی حل شده و نهایتاً به آبهای سطحی و یا زیرزمینی منتقل می شود. آبشویی کروم شش ظرفیتی با افزایش pH، افزایش می یابد. اغلب ترکیبات کرومی که وارد آبهای طبیعی می شود به نوعی با ذرات مختلف ارتباط دارند، اما در هر حال آنها در نهایت ته نشین خواهند شد (Smith *et al.* 1995).

از آنجایی که کروم در کانیهای تشکیل دهنده خود به صورت سه ظرفیتی است، که ورود آن به محیط آبگین، نیازمند اکسیداسیون کروم سه ظرفیتی به کروم شش ظرفیتی می باشد که این عمل توسط الکترون گیرنده های مختلف مانند اکسید منگنز (MnO_2)، H_2O_2 ، اکسیژن گازی و شاید اکسیدها و

هیدروکسیدهای آهن دوظرفیتی صورت می گیرد. عکس فرایند مذکور، تبدیل کروم شش ظرفیتی به کروم سه ظرفیتی به وسیله مواد آلی، Fe(II) و سولفیت ها انجام پذیر است (Fantoni et al. 2002).

۲-۴-۲- واکنشهای کلی اکسیداسیون و احیاء

منابع فراوانی از اکسیژن برای اکسیداسیون کروم وجود دارد. در دماهای بالا اکسیژن مولکولی هم نقش یک مخزن را برای اکسیژن بازی می کند. آب مهمترین منبع اکسیژن برای اکسیداسیون کروم در محیط است. دیگر منابع آن شامل ازن، پری اکسید هیدروژن، دی اکسید سرب و دی اکسید کروم در محیط است. با اینحال باید به این نکته اشاره کرد که اکسیداسیون کروم با ترکیباتی که در بالا اشاره شد مستلزم وجود آب است و بنابراین تبدیل گونه های مختلف کروم به یکدیگر با شیمی آب در ارتباط می باشد. در این تغییر و تحولات، pH نیز از اهمیت خاصی برخوردار است. مقادیر بالای Eh در آنها مربوط به شرایط شدیداً اکسایشی می شود. به طور کلی یک رابطه معکوس بین Eh و pH برای کروم وجود دارد به طوریکه با افزایش pH، Eh کاهش می یابد.

با توجه به وجود مقادیر بالای عوامل کاهنده (مانند V^{2+} ، Fe^{2+} ، H_2S ، HSO_3^- ، NO_2 و مواد آلی) به همراه خاصیت اسیدی اتمسفر، ترکیباتی که بتوانند کروم سه ظرفیتی را به گونه شش ظرفیتی تبدیل کنند (مانند ازن) در غلظتهای بسیار کم جهت تغییر و تبدیلات در جو وجود دارند. لذا کاهش کروم شش ظرفیتی از اکسیداسیون آن در جو محتمل تر است.

غلظت عاملهای اکساینده و کاهنده نیز یک عامل مهم و تأثیرگذار در اکسایش و یا کاهش کروم می باشد. برای مثال در حالیکه ترکیبات اکساینده فراوانی وجود دارند که قابلیت اکسید کردن کروم سه ظرفیتی دارند، فقط مقدار کمی در غلظتهای مناسب و کافی جهت اکسید کردن کروم از حالت سه ظرفیتی به شش ظرفیتی دارند. برعکس عوامل کاهنده زیادی وجود دارند که واکنشهای آنها از نظر ترمودینامیکی ضعیف می باشد اما به طور معمول در مقادیر زیاد جهت کاهش کروم شش ظرفیتی به کروم سه ظرفیتی وجود دارند.

کروم همچنین می تواند در واکنشهای انحلال و رسوب نیز شرکت کند. این واکنشها توسط حلالیت ترکیب کروم و فرایند های انحلال کنترل می شود. اکثر گونه های کروم محلول در آب به طور طبیعی بوجود نمی آیند و در محیط ناپایدارند. واکنش اولیه و ابتدائی کروم سه ظرفیتی در آب منجر به

تشکیل هیدروکسیدهای کروم با انحلال پذیری متفاوت می شود. درجه هیدروکسیلی شدن به pH بستگی دارد به طوریکه گونه تری هیدروکسید کروم، کمترین انحلال پذیری را دارد. کروم سه ظرفیتی در مرحله بعد در محلولهای آبگین خنثی رسوب می کند. گرایش به ته نشینی و رسوب با تشکیل هیدروکسید آهن و کروم $(Cr,Fe)(OH)_3$ که به مراتب حلالیت کمتری نسبت به $Cr(OH)_3$ دارد افزایش می یابد. برخلاف آن یونهای کرومات (CrO_4^{2-}) و دی کرومات $(Cr_2O_7^{2-})$ در تمامی pHها انحلال پذیرند. با اینحال کرومات به همراه کاتیونهای دوظرفیتی مانند Zn^{2+} , Pb^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} می تواند به صورت یک نمک غیرقابل انحلال تشکیل شود.

فرایندهای جذب (Sorption) و واجذب (Desorption) در سرنوشت و حمل این عنصر در محیط زیست حائز اهمیت است. جذب در حقیقت برداشت یک ماده حل شونده از فاز آبگین و انتقال به سطح یک جامد می باشد. یونهای کروم به سطوحی متصل می شوند که در اثر نقص یا جایگزینی در شبکه بلورین یا در اثر واکنشهای جدایش شیمیایی در سطح جامد دارای بار الکتریکی هستند. برای مثال Cr^{3+} به مواد جامدی که دارای سیلیکاتهای باردار منفی می باشند و یا بوسیله مواد آلی جذب خواهند شد (Kimbrough et al. 1999).

۲-۴-۳- کروم در محیطهای آبگین

کروم از طریق هوازدگی سنگهای کروم دار، تخلیه مستقیم فاضلاب صنعتی، ته نشست به صورت خشک و مرطوب و آبشویی از خاک وارد آبهای طبیعی می شود. در آب تمامی تغییر و تحولات از قبیل اکسایش و کاهش، جذب، جداسازی، انحلال و رسوب رخ می دهد. کروم شش ظرفیتی می تواند تحت شرایط مختلفی حتی در حضور اکسیژن، در صورتیکه که یک عامل کاهنده مناسبی وجود داشته باشد کاهیده شود. مهمترین عوامل کاهنده طبیعی در آنها (به ترتیب کاهش قدرت کاهندگی) مواد آلی، سولفید هیدروژن، سولفور، سولفید آهن، آمونیوم و نیتريت می باشند. دیگر عوامل کاهنده بالقوه، Fe^{+2} ، V^{+2} و کانیهای دارای آهن دوظرفیتی (مانند گلوکونیت، بیوتیت، کلریت و مگنزیت) می باشند. محیطهای اسیدی، شرایط مطلوب برای کاهش کروم شش ظرفیتی می باشند. بر خلاف اتمسفر، بسیاری از محیطهای آبگین حاوی عوامل اکساینده ای مانند MnO_2 و Mn^{+3} در مقادیر قابل توجهی

جهت تولید گونه های مختلف کروم شش ظرفیتی می باشد و اکسیژن محلول به تنهایی قادر به اکسید کردن کروم سه ظرفیتی نیست (Kimbrough et al. 1999).

کروم سه ظرفیتی و کروم شش ظرفیتی به DOC (Dissolved Organic Carbon) می چسبند. کرومهای سه ظرفیتی ای که به ترکیبات آلی متصل هستند نسبت به آنهایی که به این ترکیبات متصل نیستند در pH های بالا بیشتر حضور دارند. کروم می تواند به صورت یونهای محلول یا بصورت چسبیده به ذرات ریز و یا به هر دو حالت تحرک داشته باشند. حلالیت Cr^{+3} حاصل هیدروکسیلی شدن کروم می باشد که خود به pH آب وابسته است. تحت شرایط خنثی تا بازی، کروم سه ظرفیتی اغلب رسوب می کند در حالیکه در شرایط اسیدی شروع به حل شدن می کند. در حالیکه یونهای کرومات در اغلب pH ها در آب قابل انحلالند، آنها می توانند با بسیاری از کاتیونهای دو ظرفیتی رسوب کنند (Kimbrough et al. 1999).

۲-۴-۴- کروم در خاک و رسوبات

ترکیب خاکها و رسوبات، برگرفته از ترکیب سنگ مادری است که از آنها شکل گرفته اند. بنابراین غلظت طبیعی کروم به طور قابل توجهی متغیر است. کرومی که از هوازدگی کانیها بوجود می آید، اغلب بصورت سه ظرفیتی است و ممکن است جذب هیدروکسید شود. کروماتهای طبیعی کمیابند و فقط در محیطهای شدیداً اکسیدی یافت می شوند بنابراین وجود کرومات در خاکها و رسوبات اغلب در نتیجه فعالیتهای انسانی است (Kimbrough et al. 1999).

تعداد اندکی از اکسید کننده های موجود در خاک و رسوبات (برای مثال اکسیژن محلول و MnO_2) قادر به اکسید کردن کروم سه ظرفیتی به کروم شش ظرفیتی می باشد. اکسیداسیون کروم سه ظرفیتی توسط اکسیژن محلول از اهمیت کمتری برخوردار است در حالیکه اکسید منگنز (MnO_2) را به عنوان عامل اکساینده اصلی کروم سه ظرفیتی در خاکها می شناسند. در شرایط غیر هوازی، وقتی که خاک حاوی مواد گیاهی تجزیه نشده است، کاهش کروم شش ظرفیتی به خوبی صورت می گیرد (Bloomfield and Prudan, 1980 as cited in Kimbrough et al. 1999).

مطالعات مشابه نشان می دهد که توانایی خاک در احیای کروم شش ظرفیتی با کاهش pH، افزایش می یابد. با این وجود، خاکهای عمقی، نسبت به خاکهای سطحی در pH یکسان، کمتر کاهیده و کروم شش ظرفیتی بیشتری جذب می کنند (Kimbrough et al. 1999).

کاهش کروم شش ظرفیتی توسط اسیدهای فولویک (Fulvic) هنگامی که دما بالا باشد افزایش می یابد. در خاکهای با pH معمولی تحت شرایط هوازی کاهش کروم شش ظرفیتی به نوع سه ظرفیتی به کندی صورت می گیرد. با اینحال پیشنهاد شده است که نور ممکن است سبب اکسیداسیون نوری (photo oxidation) مواد آلی خاک شود که این امر با کاهش کروم شش ظرفیتی همراه است (Bartlett 1999 as cited in Kimbrough et al. 1999).

در فاز آبگین خاکها و رسوبات، کروم سه ظرفیتی که توسط فاز جامد جذب نمی شود به هیدروکسید هیدرولیز شده و رسوب می کند. کروماتها کمتر رسوب می کنند و بنابراین انتظار می رود که متحرک تر باشند. در این شرایط واکنشهای رسوب به واکنشهای اکسیداسیون و کاهش بستگی دارد (Kimbrough et al. 1999).

۲-۴-۵- کروم و سلامتی

کروم از عناصر اساسی است که برای سوخت و ساز کربوهیدراتها و چربیها مورد نیاز است. کروم از طریق افزایش اتصال انسولین به سلولها باعث افزایش حساسیت انسولین می شود. مصرف ناکافی کروم باعث افزایش عوامل خطرزا (Risk Factors) در ارتباط با انواع دیابت و بیماریهای قلبی و عروقی از قبیل بالا رفتن انسولین در چرخش (Elevated Circulating Insulin)، گلوکز، تریگلیسریدها، کلسترول کل، کلسترول HDL کاهش یافته (Reduced HDL-Cholesterol) و نیز باعث اختلال و در سیستم دفاعی بدن می شود.

کروم سه ظرفیتی یکی از عناصری است که کمترین خاصیت مسمومیت زایی را دارد به طوری که هیچگونه اثرات منفی ثبت شده از کروم مکمل غذایی در مصرف بالای ۱۰۰۰ میکروگرم در روز مشاهده نشده است. اگر چه اثرات مسمومیت زایی کروم محدود به درصد کمی از افرادی که از ابتدا در معرض کروم در محدوده شغلی خود قرار گرفته اند می شود اما اثرات حاشیه ای آن می تواند بطور گسترده ای فراگیر شده و افراد بیشتری از جامعه را تحت تأثیر خود قرار دهند. کروم شش ظرفیتی

می تواند به نوع سه ظرفیتی خود تبدیل شود اما هیچ نوع تبدیل کروم سه ظرفیتی به کروم شش ظرفیتی در داخل ارگانسیمهای زنده وجود ندارد. اما برعکس کروم شش ظرفیتی براحتی به کروم سه ظرفیتی در داخل بدن تبدیل می شود. جذب کروم به مصرف این عنصر در رژیم غذایی مربوط می شود. در مصرف روزانه ۱۰ میکروگرم، جذب کروم در حدود ۲٪ و در مصرف روزانه بالای ۵۰ میکروگرم در روز میزان جذب، ۴/۰ درصد می باشد.

شکل یا گونه کروم نیز بر جذب این عنصر تأثیرگذار است. به طور مثال جذب کروم از کلرید کروم معمولاً حدود ۴/۰ درصد می باشد. بالاترین تمرکز کروم در کلیه ها اندازه گیری شده که بعد از آن در دیگر اعضا از جمله جگر، طحال، قلب و شش ها نیز مقادیر قابل توجهی یافت شده است. مطالعات صورت گرفته بر روی موشها نشان می دهد که برخلاف کروم سه ظرفیتی که از ابتدا وارد جگر می شود، کروم شش ظرفیتی به تمام اعضا بویژه کلیه ها و طحال سرایت می کند.

آثار کوتاه مدت و بلند مدت کروم به طور مختصر در ذیل ارائه می شود:

- آثار کوتاه مدت:

کروم فلزی و کروم آلیاژی اصولاً خنثی هستند و اثرات ناگواری بر سلامتی انسان نمی گذارند. مواد حاوی کروم سه ظرفیتی محلول می توانند برای چشم و پوست سوزش آور باشند اما این اثر معمولاً به ماهیت اسیدی آن برگردد. بعضی افراد به کروم حساس هستند که در این موارد ترکیبات کرومی باعث ایجاد جوشهای پوستی می شود. در عوض کروم شش ظرفیتی از طرق زیر می تواند خطرناک باشد.

□ استنشاق می تواند سبب مسمومیت شدید، سوزش و ایجاد زخمهایی در مجرای بینی و نیز حساسیت تنفسی شود.

□ ورود کروم از طریق دهان ممکن است بر عملکرد کلیه ها و جگر تأثیر گذار باشد.

□ تماس پوستی باعث مسمومیت سراسری بدن و آسیب شدید به زخمها و بریدگیهای در حال بهبود شده و سبب تبدیل آنها به زخمهای شدید و بیماریهای پوستی حساس و مزمن می شود.

□ تماس از طریق چشم موجب آسیبهای دائمی می شوند.

- آثار دراز مدت:

تماس با کروم شش ظرفیتی در یک دوره طولانی یا مکرر، ممکن است باعث ایجاد سوراخ (Perforation) در حفرات بینی می شود. تماس طولانی مدت با مقادیر بالایی از کروم شش ظرفیتی همانطور که از قدیم در بعضی مشاغل رواج داشته با افزایش خطر سرطان مجرای تنفسی مرتبط بوده است. مرکز بین المللی تحقیقات سرطان (IARC) اعلام کرده است که کروم شش ظرفیتی برای بشر سرطان زاست. با اینحال هیچ نوع شواهدی برای ارتباط بین تماس با کروم شش ظرفیتی و دیگر انواع سرطان وجود ندارد.

۲-۵- تأثیر لیتولوژی بر مقدار کروم و عناصر همراه در محیطهای اولترامافیکی

مناطق افیولیتی حاوی سنگها و کانیهای با جنسهای متفاوت می باشند که هر کدام سهمی در مسأله آلودگی این مناطق ایفا می کنند. ربلس و آرمینتا (Robles and Armienta 2000) مقدار کروم کل را در نمونه های سرپانتینی و همچنین منگنز و کلسیم را از طریق آزمایش شیرابه اسیدی (Rock acid leachate test) مورد بررسی قرار دادند. طبق اندازه گیریهای انجام شده مقدار کروم مربوط به سرپانتینها (۲۷۴)، تونالیت (۱/۵)، پیروکسنیت (۳/۳)، دیوریت (۰/۹)، دیاباز (۹)، شیسست (۰/۲)، گرانیت (۲/۵) و کوارتز مونزونیت (۱/۸) گرم بر تن بوده است. آنچه از این آمار بر می آید این است که سرپانتینها از نظر آزاد کردن کروم منحصر به فرد به نظر می رسند و مهمترین آلاینده طبیعی کروم در طبیعت هستند.

مقدار معمول کروم در سرپانتینها در حدود ۱۰۰ ppm می باشد. هوازگی و آلتراسیون سنگهای اولترامافیکی حاوی کروم عامل اصلی آلودگی این عنصر در مناطق اولترامافیکی می باشد. در مناطق افیولیتی اکثراً فعالیتهای تکتونیکی شدیدی وجود دارد. این فعالیت ها به همراه رگه های سولفیدی و یا دیگر فعالیتهای هیدروترمالی، هوازگی توده های اولترامافیکی و آزاد شدن کروم را تسریع و تقویت می کنند (Robles and Armienta 2000).

آنالیز SEM (Scanning electron microscopy) در کانیهای مختلف نشان می دهد که کرومیت بیشترین مقدار کروم را در خود جای داده است. دیگر کانیها مانند پیروکسن، اولیوین، سرپانتینها و سولفیدها کمتر از ۱ درصد کروم دارند. در نتیجه کرومیت ها و مرزهای بافت اکسلوشن

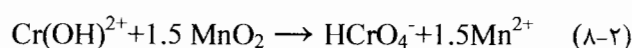
(Exsolution) آن بیشترین مقدار کروم را دارند. علت آن را شاید پایداری پایین فیزیکو شیمیایی این مرزها دانست. تماس طولانی این مرزهای ناپایدار با آبهای اکسیژن دار می تواند کروم را از این مناطق آزاد کند. همچنین دیگر مناطق ضعیف سرپانتینها مانند مگنتیت‌های غنی از کروم در مرزهای همشکل (Idiomorphic) در بین فضا‌های خالی رشته های سرپانتینی نیز در اثر تداخل با آب، کروم آزاد می کنند.

اگر چه کرومیت در برابر هوازدگی شیمیایی و فیزیکی مقاوم و در آبهای نزدیک به خنثی به شدت انحلال ناپذیر است اما با این وجود مقادیر اندکی از کروم به صورت سه ظرفیتی یا شش ظرفیتی در آب های سطحی و زیرزمینی وجود دارد (Hem 1985).

دو احتمال برای اکسیداسیون کروم سه ظرفیتی به کروم شش ظرفیتی وجود دارد. احتمال اول اکسیداسیون کروم سه ظرفیتی در نزدیک سطح و سپس انتقال به سطوح پائینتر است و احتمال دیگر می تواند اکسیداسیون کروم سه ظرفیتی در اعماق به دلیل حضور MnO_2 در آبخوان یا واکنش با اکسیژن در گسل‌های فعال منطقه می باشد (Robles and Armienta 2000).

همانطور که قبلاً بیان شد الکترون گیرندگان احتمالی برای اکسید کردن کروم سه ظرفیتی، اکسیدهای منگنز، هیدروکسیدهای آهن سه ظرفیتی، H_2O_2 ، اکسیژن محلول و اکسیژن گازی می باشند.

اکسیدهای منگنز طبق واکنش زیر کروم سه ظرفیتی را اکسید می کنند:



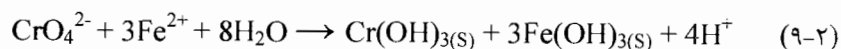
این فرایند بسیار سریع انجام می گیرد (Fantoni et al. 2002).

همانطور که ذکر شد اکسیدهای منگنز تنها گیرنده الکترون در اکسایش کروم سه ظرفیتی می باشند در حالیکه به عقیده فانتلی و همکاران موضوع پیچیده تر از این می باشد. به اعتقاد آنان نقش هیدروکسیدهای $Fe(III)$ که در طی تجزیه مگنتیت حاصل می شود تحقیقات بیشتری را می طلبد. پری اکسید هیدروژن یک اکسید کننده قوی است و نرخ اکسایش کروم سه ظرفیتی حاصل از کروم شش ظرفیتی سریع است.

در مجموع فانتلی و همکاران (Fantoli *et al.* 2002) با توجه به شرایط منطقه مورد مطالعه خود به این نتیجه دست یافته اند که از آنجائی که کروم سه ظرفیتی توسط فرایند سرپانتینی شدن سنگهای اولترامافیکی در محیط وجود دارد و نیز منابع پذیرنده الکترون (اکسیدهای منگنز، H_2O_2 ، O_2 گازی و شاید اکسیدها و یا هیدروکسیدهای (Fe(III) موجود است و نیز به دلیل عدم وجود منابع آلوده کننده انسان زاد کروم، وجود کروم شش ظرفیتی می تواند حاصل اکسید شدن کروم سه ظرفیتی باشد.

بیشترین غلظت کروم نمونه های آبی در سنگهای مافیک یافت شد. غلظت کروم در رسوبات آبرفتی حاصل از هوازدگی سنگهای کمتر مافیک، گرانیتی، ولکانیکی و دگرگونی نیز زیاد می باشد. در حقیقت این مسأله نشان می دهد که فرایندهای هیدرولوژیکی و ژئوشیمیایی که انحلال کروم را کنترل می کنند حداقل به اندازه فراوانی کروم در نهشته هایی که آبخوانهای آبرفتی را تشکیل می دهند اهمیت دارند. نمونه های گرفته شده از اعماق مختلف چاه غلظتهای متفاوتی از کروم را نشان می دهند. احتمالاً مقدار اکسیژن محلول و شرایط اکسیداسیون-احیاء متفاوت مسئول این غلظتها و گونه های متفاوت در اعماق مختلف چاه هستند.

گری (Gray D. J 2003) رابطه معکوس غلظت کروم و آهن و منگنز را عامل حضور کروم شش ظرفیتی در آبهای زیرزمینی منطقه یلگارن (Yilgarn) استرالیا معرفی می کند. این در حقیقت ظرفیت این عناصر را در احیای کروم شش ظرفیتی به حالت سه ظرفیتی بیان می کند:



وی معتقد است خاصیت اکسایندگی ضعیف آبهای زیرزمینی این منطقه (برای تبدیل به نوع شش ظرفیتی) و روابط معکوس آهن و منگنز محلول، نشان از آزاد شدن کروم شش ظرفیتی مستقیماً به آبهای زیرزمینی این منطقه از طریق هوازدگی می باشد که بعد از آن توسط آهن و منگنز احیا شده و رسوب می کند. منبع این کروم شش ظرفیتی آزاد شده نامشخص است. شاید این حالت اکسیداسیونی از ابتدا و از سنگ مادر به صورت شش ظرفیتی وارد آب زیرزمینی شده باشد.

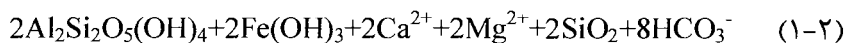
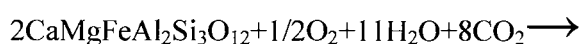
میزان آلودگی کروم و دیگر عناصر سنگین در آب و خاک منطقه سوساکی (Susaki) یونان که عمدتاً از سنگهای افیولیتی سرپانتینی و نیز نهشته های کواترنر پوشیده شده توسط کلپرتسیس (Kelepertsis *et al.* 2001) و همکاران مورد بررسی قرار گرفت. نتایج بدست آمده از این مطالعات نشان می دهد که آلودگی فلزی خاکهای این منطقه به ویژه نیکل و کروم به طور قطع مربوط به وجود سنگهای اولترامافیکی موجود در این منطقه می باشد. آبهای زیر زمینی منطقه نیز به دلیل تماس با سنگهای اولترامافیکی مقادیر نسبتاً بالایی از فلزات سنگین به ویژه نیکل را شامل می شوند.

۲-۶- کیفیت آب در مناطق افیولیتی

به طور کلی در مناطق حاوی سنگهای اولترامافیک، دو نوع آب سطحی تولید می شود. معمولترین آن نوع قلیایی با PH هایی در حدود ۸/۳ تا ۸/۶ و غنی از بی کربنات منیزیم می باشد. نوع دوم که کمتر دیده می شود، نوع خیلی قلیایی است که حاوی هیدروکسید کلسیم بالا با محدوده PH ۱۱/۲ تا ۱۱/۸ می باشد (Gray and Sanzalone 1996).

آبهایی که معمولاً در تماس با سنگهای اولترامافیکی هستند عمدتاً از نوع بی کربنات-کلسیک-منیزیک می باشند که حاصل هوازدگی سنگهای اولترامافیکی سرپانتینی شده و یا در کل سنگهای دارای ترکیبات Ca و Mg از قبیل گابرو و یا بازالت می باشند که می توانند حاوی کروم سه ظرفیتی و یا کروم شش ظرفیتی باشند. خواص شیمیایی این نوع آب آلوده به کروم ممکن است از طریق واکنشهای زیر تعیین شود:

پیروکسن

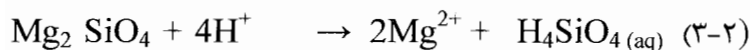


کرومیت



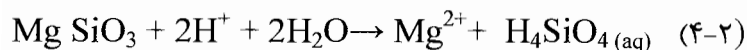
آبهای تیپ بی کربناته منیزیک معمولاً از طریق واکنش آبهای جوی با سرپانتینها و سنگهای اولترامافیکی تولید می شوند در حالیکه آبهای تیپ بی کربناته کلسیک از طریق واکنش آبهای جوی با سنگهایی از قبیل گابرو و بازالت بوجود می آیند. آبهای تیپ بی کربناته منیزیک به مراتب نسبت به تیپ بی کربناته کلسیک از کروم غنی ترند (Fantoni et al. 2002).

در اینگونه مناطق که سنگهای مافیکی و اولترامافیکی فراوانند، واکنشهای متقابل بین آب و کانی های سیلیکاته می تواند آبهای شدیداً قلیایی تولید کند:



(فورستریت)

یا



(انستاتیت)

این آبها اغلب دارای غلظتهای بالایی از یون بی کربنات هستند که خاصیت بافری بالایی را ایجاد می کنند (Eby 2004).

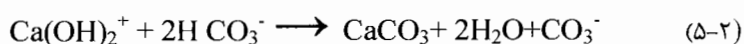
میزان پراکندگی کروم، نوع و ارتباط این عنصر مهم در مناطق افیولیتی با پارامتر اکسیژن محلول توسط بال و ایزبیک (Ball and Izbicki 2004) در طی مطالعات آنها بر روی نمونه های آب زیر زمینی آبرفتهای صحرای مجاوه کالیفرنیا که ترکیبی از سنگهای آذرین اسیدی، حدواسط و مافیک است بررسی شده است. آنها در تحقیق خود با استفاده از ۲ پارامتر PH و اکسیژن محلول (O₂)، گونه Cr را تعیین کرده اند. در نمونه هایی که از چاههای موجود در این منطقه خشک گرفته شده مشخص شد که از آنجائی که کانی های سیلیکاته در طی فرایند هوازدگی یونهای H⁺ را مصرف می کنند در اثر عبور آب از این آبخوانها، PH بالا می رود. در بعضی مواقع PH از ۹ هم تجاوز می کند. با افزایش PH، Cr و دیگر عناصر نادر جذب شده بر سطح اکسیدهای منگنز و آهن جدا شده و وارد محلول می شوند که گاهی اوقات سبب بالا رفتن غلظت این عناصر از حد مجازشان می شود. همچنین اعتقاد بر اینست که بالا بودن مقدار اکسیژن محلول نیز، سبب بالا رفتن غلظت کروم شش ظرفیتی می شود، یعنی میزان غلظت کروم شش ظرفیتی با اکسیژن محلول رابطه مستقیم دارد.

دوبی و همکاران (Dubey et al. 2001) با بررسی کیفیت آب در منطقه اولترامافیکی سوکیندای هند و معادن کرومیت آن دریافتند که اغلب نمونه های آب سطحی و آب شرب (چاه) دارای مقادیر بالایی

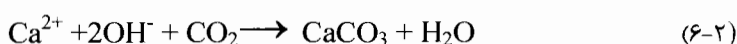
از کروم شش ظرفیتی هستند. آنها منشأ این آلودگی را تخلیه آب از معدن، جریان آب از روی دامپ ها و ریزش دامپ ها توسط رودخانه و مخلوط شدن آنها با آب می دانند. کروم سه ظرفیتی که در آب غیر قابل حل است، با اکسید شدن در حضور آب باران که حاوی اکسیژن آزاد است تبدیل به نوع خطرناک شش ظرفیتی شده که در آب حل می شود. اندازه گیری های انجام شده در دو سال متوالی نشان می دهد که غلظت کروم شش ظرفیتی در سال دوم در مقایسه با سال اول نسبتاً بیشتر می باشد. این مسأله با روند افزایشی بیماران معده ای روده ای در یک آمار ۸ ساله از منطقه همخوانی دارد.

توالی های افیولیتی مربوط به بسیاری از مناطق معدنی کرومیت، دارای ساخت منطقه ای مشابهی می باشند و در یک مقطع نمونه، به دو بخش پوسته ای و گوشته ای قابل تقسیم می باشند (شهاب پور، ۱۳۸۰). در مطالعات نیل و استانگر (Neal and Stanger 1985) بر روی افیولیت های شمال عمان نیز ۲ سکانس پوسته ای و گوشته ای معرفی شده است. سکانس پوسته ای اغلب از گابرو و بازالت تشکیل شده است. در سکانس گوشته ای هارزبورژیت های سریانتینی شده، دونیت و لرزولیت غالب هستند. از آنجائی که اینگونه توده ها در اغلب مناطق افیولیتی یافت می شوند پس نتایج آنها را می توان به دیگر مناطق نیز تعمیم داد.

آبهای مربوط به سکانس پوسته ای معمولاً محدوده هیدروژئوشیمیایی وسیعی دارند و اغلب از نوع بی کربناته منیزیک، کلسیک و نیز تا سدیک متفاوت می باشند و کیفیت آنها توسط عوامل مختلفی از جمله زمان ماندگاری، تبخیر در نزدیکی سطح و تعادل با کربنات های معلق در هوا تعیین می شود و ترکیب شیمیایی سنگ های مختلف این سکانس تأثیر چندانی بر کیفیت آب ندارد. در کل رابطه ای منطقی بین غلظت های Na^+ ، Cl^- و SO_4 وجود دارد که نشان دهنده شرایط شدیداً تبخیری آب باران می باشد و انحلال سنگ نقش چندانی ندارد. هیدروژئوشیمی آب های سطحی و نزدیک سطحی سکانس گوشته ای معمولاً ثابت است و در اغلب مناطق افیولیتی ترکیب $Mg(HCO_3)_2$ دارد. چشمه ها و آب های زیرزمینی در این سکانس اغلب فوق آکالن بوده و ترکیبی از نوع سدیک تا کلسیک را دارا می باشند. این آبها در اثر خروج و ورود به محیط های سطحی و نزدیک سطحی شدیداً واکنش پذیر می باشند. معمولاً در اثر اختلاط آب های فوق اشباع زیرزمینی و آب های سطحی در هر دو محیط، $CaCO_3$ توسط واکنش زیر رسوب می کند:



همانطور که آبهای فوق آلكالن از طريق نفوذ از سنگهای گوشته ای بالا می آید، گراولهای اشباع از آب با ته نشین شدن CaCO_3 سیمانی می شوند و از این طریق مسیر جریان اصلی را برای آب به سطح تعیین می کنند. خروج آبهای آلكالن از طریق شکستگیها در سنگهای جبهه ای واکنش مستقیم با CO_2 جوی راتسهیل می کنند:



نیل و استانگر (Neal and Stanger 1985) به این نتیجه دست یافتند که در سکانس گوشته ای، آبهای زیرزمینی فوق آلكالن از تکامل آبهای سطحی $\text{Na}^+ - \text{Cl}^- - \text{Ca}^{2+} - \text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ تشکیل یافته اند. در این شرایط آبهای سطحی شدیداً نسبت به سرپانتین به حالت فوق اشباع در آمده و نسبت به کانیهای اولیه اولیون و اورتوپیروکسن کمی غیر اشباع تا اشباع می شود. این در حقیقت مدل سرپانتینی شدن دمای پائین را تأیید می کند که در طی آن اجزای سنگ جهت ایجاد کانیهای ثانویه سرپانتین و بروسیت، هیدراته می شوند. در این حین، آزاد شدن Ca^{2+} ، Mg^{2+} و OH^- به محلول سبب افزایش PH و به دنبال آن تبدیل HCO_3^- به CO_3^{2-} می شود. با آزاد شدن OH^- بیشتر، CO_3^{2-} به صورت آراگونیت، کلسیت یا دولومیت رسوب می کند و بنابراین تنها محصولات هیدروکسیدی (سرپانتین و بروسیت) و فقط Ca^{2+} و OH^- به عنوان یونهای اصلی در محلول باقی می ماند. Ca^{2+} موجود نیز از کانیهای اورتوپیروکسن (انستاتیت) و کلینوپیروکسن (دیوپسید) که از نظر ترمودینامیکی در آبهای زیرزمینی و سطحی پایدارند، بدست می آید.

۷-۲- خصوصیات فیزیکی و شیمیایی خاک در مناطق افیولیتی

۷-۲-۱- کیفیت و گسترش خاک در مناطق افیولیتی

به طور کلی فرایندهای تشکیل خاک در سنگهای افیولیتی با آنچه در سنگهای اسیدی رخ می دهد، اغلب به دلیل غلظتهای بالای Fe و Mg متفاوت است. به طور کلی گسترش پروفیل خاک آهسته و ضعیف می باشد و میانگین pH آن از ۶ تا ۷/۵ متغیر است. ظرفیت نگهداشت آب در خاک بسیار

پائین و ظرفیت تبادل کاتیونی به دلیل غلظت‌های بالای Mg و Ca، عموماً بالا می‌باشد. به دلیل تشکیل و گسترش پائین پروفیل خاک و نیز شیب‌های اغلب تند اینگونه مناطق، خاک‌های اولترامافیکی از پایداری چندانی برخوردار نیستند. این مسأله، رشد گیاهان مقاوم و نگهدارنده خاک را کاهش داده که به نوبه خود در گسترش ضعیف خاک در این مناطق موثر می‌باشد (McKinley 2001).

بروکس (Brooks 1987) مشخصات خاک‌های مناطق افیولیتی را این چنین بیان می‌کند:

۱- اغلب حاوی کانیهای فرو مغناطیس بوده و مقدار Si و Mg آن با گسترش هوازدگی کاهش می‌یابد.

۲- حاوی مقادیر بالایی از Cr، Mn، Ni و Co می‌باشند و در عوض P، Na و K غلظت‌های پائینی نشان می‌دهند.

۳- نسبت Mg به Ca بسیار بالا می‌باشد.

۴- مقدار ماده آلی خاک در اینگونه مناطق بسیار کم است.

۵- بافت خاک ماسه‌ای، نسبتاً یکنواخت و عموماً کم عمق (حدود ۱۵۰ میلی متر) می‌باشد.

خاک‌های سرپانتینی از نظر مقدار Mg و Fe نسبت به Al به دلیل هوازدگی کانیهای خاص این مناطق از قبیل فورستریت، فایالیت و سرپانتین، غنی ترند. خاک‌هایی که بر روی سنگ‌های سرپانتینی تشکیل می‌شوند، بالاترین غلظت فلزات سنگین را دارا می‌باشند (Caridad *et al.* 2002).

با این وجود علی‌رغم اینکه غلظت عناصر اصلی و سنگین در اینگونه خاکها به مراتب بیشتر از مقادیر مربوط به استانداردهای موجود می‌باشد، اما به عقیده آلوای و آیرس (Alloway and Ayres 1993) آنها را نمی‌توان آلوده تلقی کرد و بایستی آنها را از نظر طبیعی و ژئوشیمیایی غنی شده دانست، اما تورنتون (Thornton 1996) معتقد است که اینگونه خاکها از نظر طبیعی آلوده اند. ماتینگد و پیچ (Mattigod and Page 1983 as cited in Kelepertsis *et al.* 2001) معتقد است که غلظت‌های بالای عناصر سنگین حاصل از مواد مادری یا در نتیجه پراکنش ثانویه (Secondary dispersion)، موارد طبیعی آلودگی فلزی را شامل می‌شوند. گری و مورفی (Gray and Murphy 2001) معتقدند که مواد مادری اولترامافیکی دارای مقادیر زیادی از فلزات فرعی و سنگین مانند Ni، Cr، Co، Zn، Hg و Pb است و بنابراین خاک‌های حاصله از این سنگها برای کشاورزی مناسب نیستند.

لوتراموسر (Lottermoser 1997) با بررسی غلظت عناصر در منطقه مک کواری (Macquarie) استرالیا و مقایسه آن با غلظت زمینه موجود در سنگهای این منطقه، که لیتولوژی حاکم بر آن سنگهای اولترامافیکی سرپانتینیته است پی برد که عناصر Mn و Zn نسبت به سنگ بستر غلظت کمتر و عناصر Cr، Fe، Ni و نیز Pb دارای مقادیر بیشتری نسبت به سنگ بستر را دارا می باشند. او معتقد است که مقادیر بالای Cr و Ni توسط منابع انسان زاد تولید نشده است و بلکه دلیل آن تشکیل و گسترش خاک بر روی سنگ بستر غنی از فلز (ملائزهای افیولیتی سرپانتینیته) و نیز آبشویی و از دست رفتن عناصر متحرک (Ca، K، Na و غیره) به همراه غنی شدگی نسبی عناصر غیر متحرک (Cr، Fe و Ni) در پروفیل خاک می باشد. و همچنین تفاوت در توزیع سطحی فلزات، حاصل تغییرات در ترکیبات سنگ بستر زیرین می باشد.

کلپرتسیس (Kelepertsis *et al.* 2001) نیز در بررسی مقدار آلودگی خاکهای منطقه سوساکی (Susaki) یونان و مقایسه آن با استانداردهای جهانی، بالا بودن غلظتهای فلزاتی همچون Cr، Ni، Co، Mn و Fe را در نتیجه حضور سنگهای اولترامافیکی در این منطقه می داند. کاستیک و همکاران (Kostic *et al.* 1996) در بررسی خاکهای سرپانتینیتی صربستان، انحلال کانیهای سنگ مادر را فرایند مهمی در تشکیل و غلظت خاکهای این منطقه می داند. آنها معتقدند که آزاد شدن عناصر سنگین، به ویژه Mn، Co، Fe و Ni و در مقادیر کمتر Zn، Cu و Pb و تحرک محصولات هوازده محلول آنها مربوط به اقلیم و میزان بارش در منطقه می شود. Cr در ذرات تخریبی درشت دانه حفظ می شود در حالی که Mn، Co، Fe و Ni از افق A شسته می شوند.

۲-۷-۲- رفتار کروم در خاکهای مناطق افیولیتی

هوازدگی سنگهای افیولیتی به ویژه آنهایی که غنی از سرپانتین هستند، خاکها و رسوباتی با غلظتهای بالایی از Cr و دیگر عناصر سنگین و سمی از قبیل Ni و Mn تولید می کنند. کروم آلاینده ای غیر آلی و سرطان زا است که در محیط به دو حالت اکسیداسیونی سه ظرفیتی و شش ظرفیتی دیده می شود. کروم سه ظرفیتی ماده ای با خاصیت سمی بسیار کم می باشد در حالیکه کروم شش ظرفیتی یکی از مواد سرطان زا معروف برای انسان بوده و می تواند اثرات مسمومیت زایی مزمن و حادی را به وجود آورد. کرومی که از خاکهای سرپانتینیتی نشأت می گیرد در ابتدا به شکل سه ظرفیتی بوده و از

نظر شیمیایی غیر متحرک تلقی می شود. با این حال، در حضور اکسیدهای منگنز به نوع شش ظرفیتی تبدیل می شود (Oze et al. 2001).

کوپر (Cooper 2002) کرومیت را منبع کروم سه ظرفیتی قابل اکسایش در اینگونه خاکها معرفی می کند و معتقد است که اگرچه کرومیت در برابر هوازدگی مقاومت زیادی از خود نشان می دهد اما مقدار جزئی خاک تولیدی و کروم سه ظرفیتی حاوی آن در برابر اکسیداسیون حساس بوده و در حضور اکسیدهای منگنز چه در عمق و یا چه به صورت نهشته هایی بر روی سطح کرومیت عمل اکسایش صورت می گیرد. او همچنین معتقد است، خاکهای عمقی اولترامافیکی که حاوی مقدار رس قابل توجهی باشد و نیز غلظت Cr در آنها بالا باشد به احتمال قوی حاوی کروم سه ظرفیتی زیادی می باشد که می تواند به نوع شش ظرفیتی سمی اکسیده شود.

اوز و همکاران (Oze et al. 2003) میزان غلظت کروم را در خاکهای اولترامافیکی منطقه سانتاکلارا (Santa Clara) کالیفرنیا مورد بررسی قرار دادند. آنها ملاحظه کردند که در این خاکها غلظت کروم مقادیر بسیار بالایی را به مراتب بالاتر از حد غلظت میانگین Cr در مناطق مختلف آمریکا (۲۰ تا ۸۵ گرم بر تن) نشان می دهد. آنها معتقدند این غلظتهای بالای کروم حاصل هوازدگی کانیهای کروم دار از قبیل کرومیت و مگنتیت کروم دار می باشد. با این وجود، موارد دیگری همچون جذب کروم بر سطح کانیها و نیز رسوب کروم به صورت هیدروکسید و اکسیدهای کروم و کانیهای رسی را نیز برای آن محتمل می دانند.

در خاکهای اولترامافیکی صربستان غلظتهای Cr و Mn نسبت به مواد مادری آنها مقادیر بیشتر و عنصر Ni مقدار کمتری را نشان می دهد (Kostic et al. 1996). وی علت را عدم حلالیت یونهای Cr در محیطهای ژئوشیمیایی مختلف و تمایل بالای Ni به آبشویی در pH های کمتر از ۸ نسبت داده است. فراوانی دیگر عناصر فرعی نشان دهنده تشکیل آنها از سنگهای اولترامافیکی است.

تحرك کروم سه ظرفیتی در محیطهای شدیداً اسیدی (pH کمتر از ۴) افزایش پیدا کرده و در pH های بالای ۴ کاهش می یابد. در pH برابر ۵/۵ تقریباً به طور کامل به صورت ترکیبات اکسیدی و هیدروکسیدی رسوب می کند که این ترکیبات در محیطهای ژئوشیمیایی مختلف بسیار پایداری دارند (Smith 1990 as cited in Lottermoser 1997).

لوترموسر (Lottermoser; 1997) با مطالعه کروم در منطقه مک کواری (Macquarie) استرالیا معتقد است که احتمال تبدیل کروم سه ظرفیتی به کروم شش ظرفیتی در منطقه مذکور بعید می باشد. علت از این قرار است که تقریباً تمام کروم سه ظرفیتی در کرومیت‌های مقاوم در برابر هوازدگی واقع شده اند و از طرف دیگر خاکهای غنی از منگنز در کل دارای pH هایی کمتر از ۵ می باشند. این در حالی است که اکسیداسیون کروم سه ظرفیتی تنها هنگامی رخ می دهد که pH خاک از ۵ بیشتر بوده و غنی از منگنز اکسیده شده باشد. pH پائین خاک در منطقه مک کواری می تواند بیان کننده این مطلب باشد که خاک به کروم سه ظرفیتی اجازه می دهد تا به لایه های عمیق تر و یا حداقل کم عمق تر خاک نفوذ کند. خاکهای این منطقه نیز از نظر مقدار غلظت کروم سه ظرفیتی از خاکهای سطحی غنی ترند. با این وجود لوترموسر معتقد است که این غنی شدگی در نتیجه تحرک کروم سه ظرفیتی به اعماق نمی باشد زیرا این کروم سه ظرفیتی انحصاراً در کانی سنگین کرومیت که در برابر هوازدگی بسیار مقاوم است وجود دارد. بنابراین، وجود اختلاف در درصد غلظت کروم خاک در اعماق مختلف خاک، حاصل تغییرات در فراوانی نسبی اجزای مختلف خاک و تخلیه عناصر متحرک آن می باشد تا تحرک کروم سه ظرفیتی در پروفیل خاک.

بسیاری از محققان اهمیت pH، ماده آلی و کربنات کلسیم را در تحرک مجدد عناصر سنگین در خاکها و رسوبات بیان کرده اند (Kuo et al. 1983, Ross et al. 1994, Lam et al. 1997). در میان پارامترهای ذکر شده pH خاک مهمترین عامل می باشد زیرا رابطه ای منطقی با کروم سه ظرفیتی و شش ظرفیتی دارد. با کاهش pH، گرایش کروم به تحرک مجدد از خاک و رسوبات افزایش پیدا می کند (Koleli 2004).

فصل سوم: روش انجام مطالعات

در این فصل، کلیه کارهایی که برای مطالعه اثرات آلاینده‌گی سنگهای افیولیتی در منطقه مورد مطالعه انجام شده است به طور مختصر ارائه می‌شوند. به طور کلی در این تحقیق موارد ذیل انجام شده است:

الف- تهیه نقشه زمین شناسی منطقه

ب- مطالعه خواص فیزیکی و شیمیایی خاکهای منطقه

ج- مطالعه خواص فیزیکی و شیمیایی آب زیرزمینی در منطقه

۳-۱- تهیه نقشه زمین شناسی منطقه

به منظور تهیه و در حقیقت اصلاح نقشه زمین شناسی منطقه مورد مطالعه، ابتدا نقشه زمین شناسی منطقه با مقیاس ۱ به ۱۰۰۰۰۰ از نقشه‌های زمین شناسی موجود (نقشه زمین شناسی با مقیاس ۱ به ۲۵۰۰۰۰ جاجرم و نقشه زمین شناسی ۱ به ۱۰۰۰۰۰ فرومد) تهیه شد. سپس با عنایت به بازدیدهای صحرایی و با کمک تصاویر ماهواره ای مرز واحدهای سنگی از نقشه زمین شناسی تهیه شده، اصلاح گردید. به این ترتیب که واحدهای مختلف سنگی از روی تصویر ماهواره ای به دست آمده از داده های ETM⁺ که توسط نرم افزار ArcMap (از نرم افزارهای GIS) تفکیک گردید و با عنایت به بازدیدهای صحرایی و تأیید موارد فوق نقشه زمین شناسی ۱ به ۱۰۰۰۰۰ تهیه شده اصلاح گردید.

۳-۲- مطالعه خواص فیزیکی و شیمیایی خاکهای منطقه

جهت اندازه گیری غلظت عناصر اصلی و سنگین در خاکهای منطقه، ۱۰ نمونه با توجه به حساسیت نقاط (مجاورت با توده های اولترامافیکی، معدن و روستاها) با حفظ توزیع مناسب برداشت شد. از آنجائی که خاکهای منطقه از نوع خاکهای جوان بوده و ضخامت خاک فعال (Solum) در آن بسیار اندک است بنابراین عمق برداشت نمونه ها محدود بود با اینحال سعی بر این بود تا نمونه ها از عمق حدود ۱۰ سانتیمتری گرفته شود تا از اثرات سطحی و نیز اثر مواد آلی محفوظ مانده باشد. در هر نقطه حدود ۲ تا ۳ کیلوگرم خاک برداشته شد و در کیسه های پلاستیکی قرارداد شد. جهت آنالیز عناصر سنگین و اصلی، حدود ۲۵۰ گرم از آنها در قوطی های پلاستیکی تمیز و خشک ریخته و بقیه جهت تعیین بافت خاک مورد استفاده قرار گرفت.

۳-۲-۱- تعیین بافت خاک

برای تعیین بافت نمونه های خاک از روش هیدرومتری استفاده شده است. این اندازه گیری در آزمایشگاه آب و خاک دانشکده کشاورزی، دانشگاه صنعتی شاهرود انجام گرفت. برای تعیین بافت خاک به روش هیدرومتری به صورت زیر عمل می شود:

ابتدا نمونه ها از الک ۲ میلی متری گذرانده شده و از آن ۵۲/۵ گرم در داخل بشر ریخته می شود. سپس نمونه با آب مقطر مرطوب شده و خوب مخلوط می شود. در مرحله بعد به نمونه ۱۰ سانتی متر مکعب اسید کلریدریک با نرمالیت ۰/۱ و ۱۰ سانتی متر مکعب آب اکسیژنه اضافه می شود و دوباره خوب مخلوط می شود. به منظور جدا شدن ذرات تشکیل دهنده خاک، ۲ گرم هگزا متا فسفات سدیم (Na_2PO_4) به محلول اضافه شده و عمل هم زدن بر روی هیتر ادامه داده می شود. تا هنگامی که محلول به جوش بیاید اگر محلول در حین هم زدن کف کرده و سطح آن بالا بیاید مقداری الکل به آن اضافه می شود. سپس محلول را به یک بشر پلاستیکی انتقال داده و با استفاده از همزن برقی برای ۵ دقیقه محلول کاملاً مخلوط می شود تا محلول همگنی بدست آید. محلول را به طور کامل به یک استوانه مدرج ۱۰۰۰ میلی لیتری انتقال و با آب مقطر به حجم یک لیتر رسانده می شود. در مرحله بعد با استفاده از یک همزن، نمونه را کاملاً در داخل استوانه به هم زده و بعد از خروج همزن ۳۰ ثانیه محلول به حال خود واگذاشته و در ثانیه سی ام هیدرومتر در داخل استوانه قرار داده می شود. پس از

گذشت ۱۶ ثانیه هیدرومتر قرائت شده و همزمان دماسنج نیز قرائت می شود. سپس محلول را برای ۲ ساعت کنار گذاشته شده و مجدداً اندازه گیری های فوق تکرار می شوند.

اعداد R_1 (قرائت هیدرومتر اولیه)، T_1 (درجه حرارت اولیه محلول) و R_2 (قرائت هیدرومتر بعد از گذشت ۲ ساعت) و T_2 (درجه حرارت محلول بعد از گذشت ۲ ساعت) به عنوان پارامترهای مورد نیاز جهت تعیین درصد های ذرات رس، سیلت و ماسه می باشند.

از آنجائی که درجه حرارت استاندارد برای هیدرومتر بکار گرفته شده برابر با ۲۰ درجه سانتیگراد می باشد، اگر دمای محلول از ۲۰ درجه سانتیگراد بیشتر و یا کمتر باشد، به ازای هر درجه سانتیگراد بیشتر، از قرائت هیدرومتر $0/3$ کاسته می شود و بالعکس به ازای هر درجه سانتیگراد کمتر از درجه حرارت استاندارد (۲۰ درجه سانتیگراد)، $0/3$ به قرائت هیدرومتر افزوده می شود. در نهایت با استفاده از روابط ذیل درصد ذرات رس، سیلت و ماسه محاسبه می شوند:

$$\%Clay = \frac{R_2 \cdot 100}{w} \quad (1-3)$$

$$\%Silt = \frac{(R_1 + R_2) \cdot 100}{W} \quad (2-3)$$

$$\%Sand = 100 - (\%clay + \%silt) \quad (3-3)$$

که در آن R_1 و R_2 به ترتیب قرائت های اولیه و پس از ۲ ساعت هیدرومتر و W وزن نمونه برحسب گرم می باشد.

بعد از محاسبه درصد ذرات رس، سیلت و ماسه که ذرات اصلی تشکیل دهنده خاک می باشند، با مراجعه به مثلث بافت خاک (Soil texture triangle)، بافت خاک برای تمام نمونه ها تعیین شده است.

۳-۲-۲- اندازه گیری خواص شیمیائی خاک

قبل از آنالیز نمونه های خاک ابتدا آنها را در آون (Oven) در دمای ۶۰ درجه قرار داده تا کاملاً خشک شوند. سپس نمونه ها خردایش شده به طوری که ۷۰٪ نمونه از الک شماره ۱۰ (اندازه ۲ میلیمتر) بگذرد. بخشی از نمونه که از الک مذکور عبور کرده تا اندازه ۲۰۰ مش نرمایش می شود. این مراحل آماده سازی نمونه های خاک در آزمایشگاه شرکت زریابان تهران انجام شده است. پس از آماده سازی نمونه های خاک، جهت آنالیز به آزمایشگاه معتبر Amdel استرالیا جهت تعیین غلظت عناصر مورد نظر فرستاده شد. در آزمایشگاه مذکور، برای تمام نمونه های خاک غلظت عناصر کروم (Cr)، منگنز

(Mn)، آهن (Fe)، آلومینیوم (Al)، کلسیم (Ca)، فسفات (P)، منیزیم (Mg)، کبالت (Co)، نیکل (Ni)، سرب (Pb) و روی (Zn) به روش ICP اندازه گیری شده است.

۳-۳- مطالعه خواص فیزیکی و شیمیایی آب زیرزمینی

از آنجائی که هیچ گونه آب سطحی در منطقه مورد مطالعه وجود ندارد ناچاراً، نمونه برداری ها تنها به آب زیرزمینی منطقه محدود شده است. در مجموع ۱۰ نمونه آب با توزیع نسبتاً مناسبی از آبهای زیرزمینی منطقه برداشته شده است. از این تعداد، ۹ نمونه به چشمه های منطقه و یک نمونه مربوط به چاهی در روستای مسیح آباد مربوط می شود. جهت نمونه برداری، از بطریهای پلی اتیلنی ۲۵۰ میلی لیتری دارای ۲ درپوش استفاده شد. کلیه نمونه ها از محل خروجی چشمه ها برداشت شده است و در هنگام نمونه برداری ظروف نمونه برداری حداقل سه مرتبه با آب مورد نظر شستشو داده شده اند. سپس نمونه برداری به گونه ای انجام شده است که بطری کاملاً از آب پر شود و هیچگونه حباب هوایی وارد ظرف نمونه برداری نشود.

پارامترهای اندازه گیری شده برای آب را می توان به دو بخش پارامترهای اندازه گیری شده در محل نمونه برداری شامل هدایت الکتریکی، اسیدیتته و دمای آب و پارامترهای اندازه گیری شده در آزمایشگاه شامل غلظت کاتیونها و آنیونها و نیز بافت خاک می باشد.

۳-۳-۱- پارامترهای اندازه گیری شده در محل نمونه برداری

از میان پارامترهای فوق الذکر که برای تمام نمونه های آب زیرزمینی در منطقه مورد مطالعه اندازه گیری شده اند، سه پارامتر هدایت الکتریکی، اسیدیتته و درجه حرارت آب در محل نمونه برداری اندازه گیری شده اند. نحوه اندازه گیری این پارامترها به طور مختصر در ذیل ارائه می شود:

الف- اندازه گیری هدایت الکتریکی آب

مقدار هدایت الکتریکی (EC) برای تمام نمونه های آب در محل نمونه برداری در محل، توسط دستگاه EC متر مربوط به شرکت HACH اندازه گیری شده است. این اندازه گیری در دو دوره زمانی، اردیبهشت ۱۳۸۴ که حدوداً پایان دوره تر می باشد و آبان ۱۳۸۴ که حدوداً پایان دوره خشک می

باشد، انجام شده است. دقت این دستگاه برای اندازه گیری هدایت الکتریکی در محدوده کمتر از ۲۰۰۰ میکرو موس بر سانتی متر برابر با یک میکرو موس بر سانتیمتر و در محدوده بزرگتر از ۲۰۰۰ میکرو موس بر سانتی متر برابر با ۱۰ میکرو موس بر سانتی متر می باشند.

ب- اندازه گیری اسیدیت آب

اندازه گیری مقدار اسیدیت یا pH برای تمام نمونه های آب همانند با هدایت الکتریکی در محل نمونه برداری انجام شده است. برای اندازه گیری اسیدیت از دستگاه pH متر مدل SUNTEX SP-701 استفاده شده است. دقت این دستگاه برای اندازه گیری pH برابر با ۰.۱ می باشد. لازم به ذکر است که قبل از اندازه گیری pH، با استفاده از محلول های بافر ۴ و ۷، pH متر مذکور واسنجی شده است.

ج- اندازه گیری درجه حرارت آب

درجه حرارت آب برای تمام نمونه ها در محل نمونه برداری همزمان با دو پارامتر فوق الذکر (هدایت الکتریکی و اسیدیت) اندازه گیری شده است. این اندازه گیری به وسیله دماسنج جیوه ای در محل نمونه برداری آب انجام شده است. دقت اندازه گیری درجه حرارت توسط دماسنج مورد استفاده برابر با ۰/۵ درجه سانتی گراد می باشد.

۳-۲- پارامترهای اندازه گیری شده در آزمایشگاه

همانطور که قبلاً اشاره شد، نمونه برداری از آب زیرزمینی منطقه در نقاط مختلف در دو مرحله (اردیبهشت ۱۳۸۴ و آبان ۱۳۸۴) انجام شده است. برای نمونه های مربوط به اردیبهشت ۱۳۸۴ غلظت کاتیونها و آنیونهای اصلی (شامل Ca^{2+} ، Mg^{2+} ، Na^+ ، K^+ ، HCO_3^- ، CO_3^{2-} ، SO_4^{2-} و NO_3^-) در آزمایشگاه پارک علم و فناوری استان سمنان اندازه گیری شده است. البته غلظت عناصر سنگین و اصلی شامل کرم، آهن، نیکل، آلومینیوم نیز در این آزمایشگاه اندازه گیری شده است. این اندازه گیری ها با روش جذب اتمی انجام شده اند که دقتی در حدود ppm دارد. از آنجایی که غلظت این عناصر (عناصر سنگین) در حدود ppb می باشد بنابراین غلظت های بدست آمده برای عناصر سنگین با استفاده از دستگاه جذب اتمی قابل اعتماد نیستند. به منظور اندازه گیری غلظت عناصر سنگین، نمونه

های مربوط به آبانماه جهت اندازه گیری با دستگاه ICP به نیوکاسل انگلستان ارسال شده اند به این ترتیب که عناصر Cr، Mg، Fe، Al، Ca، Ni، Mn، Pb، Zn و Co به روش ICP اندازه گیری شده اند.

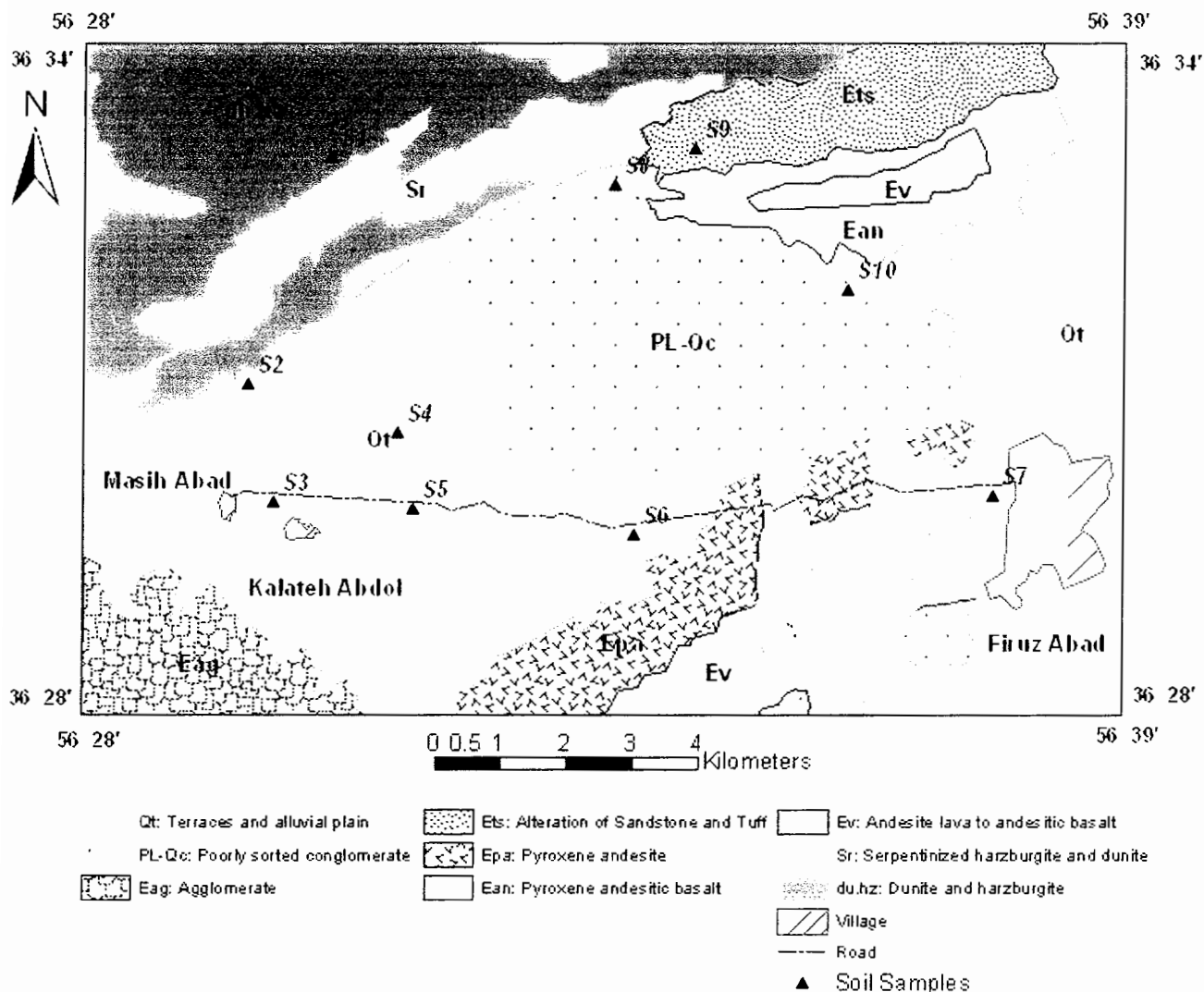
فصل چهارم: ارزیابی مقدار عناصر اصلی و سنگین در خاکهای منطقه

در این فصل به بررسی خصوصیات فیزیکی و شیمیایی خاکهای منطقه و نیز نحوه پراکنش آنها می پردازیم. همچنین تحرک کروم و رابطه آن با دیگر عناصر بررسی و در نهایت یک ارزیابی کلی از آلودگی عناصر سنگین به ویژه عنصر کروم در این منطقه به عمل می آید.

۴-۱- مهمترین عناصر اصلی و سنگین در خاکهای منطقه

همانطور که در بخش قبلی ذکر شد، ۱۰ نمونه خاک از نقاط مختلف منطقه برداشت شد. شکل (۴-۱) نقاط نمونه برداری از خاکهای منطقه را نشان می دهد. برای تمام نمونه های خاک، غلظت عناصر Al، Ca، Co، Cr، Fe، Mg، Mn، Ni، P، Pb و Zn به روش ICP اندازه گیری شدند که به جز Mg، Ca و Al بقیه موارد جزء عناصر سنگین قلمداد می شوند. غلظت این عناصر بر حسب ppm در جدول (۴-۱) ارائه شده است.

نسبت Mg/Ca در خاکهای منطقه مورد مطالعه بالا بوده (متوسط ۳/۳) که این نسبت بالا خاص مناطق اولترامافیکی است (Brooks, 1997). بیشترین مقدار این نسبت (Mg/Ca) در اطراف معدن کرومیت موجود در منطقه (نمونه S1) با نسبت ۸ و کمترین آن را در فاصله تقریباً چهار کیلومتری در پائین دست معدن (نمونه S2) با نسبت ۱/۴۵ وجود دارد.



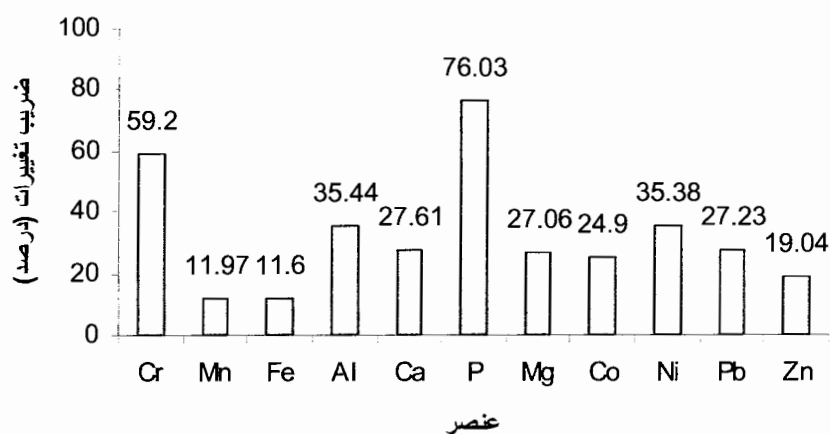
شکل ۴-۱- نقاط نمونه برداری از خاک بر روی نقشه زمین شناسی

همانطور که در جدول ۴-۱ ملاحظه می شود، میانگین غلظت عناصر مختلف بسیار متفاوت می باشد به گونه ای که بزرگترین غلظت میانگین مربوط به Mg (برابر با 138580 ppm) و کوچکترین غلظت مربوط به Pb (برابر با 8.0 ppm) می باشد. هم چنین ملاحظه می شود بعد از عنصر Mg، بالاترین غلظت به ترتیب به عناصر Fe، Ca و Al مربوط می شود که میانگین غلظت Fe و Ca کم و بیش با هم برابر بوده و غلظت Al اندکی کمتر می باشد.

جدول ۴-۱- نتایج تجزیه شیمیایی نمونه های خاک (برحسب ppm) در منطقه فیروزآباد

Soil Sample	Cr	Mn	Fe	Al	Ca	P	Mg	Co	Ni	Pb	Zn
S1	844	821	48900	19200	24500	136	197000	85.7	1470	5.3	64.3
S2	435	1100	50500	70900	46200	868	67100	35.6	346	12.5	93.8
S3	1080	827	45100	41200	54600	195	135000	53	845	7.9	72.6
S4	717	806	42700	34100	69700	159	136000	60.2	919	8.3	72.1
S5	2600	947	59900	40000	53600	268	122000	53.9	751	6.8	96.2
S6	1200	882	47200	37800	49000	397	159000	60.2	1010	7.2	72.3
S7	819	969	52900	53000	60500	826	95700	42.3	550	11.1	111
S8	663	997	43400	39100	34200	431	142000	59.1	895	6.9	65.5
S9	690	739	41100	26900	40100	130	172000	77	1240	6.7	74.6
S10	1210	949	48600	35600	42000	212	160000	60.8	997	7.3	76.9
Mean	1025.8	903.7	48030	39780	47440	362.2	138580	58.78	902.3	8.0	79.9
St. Dev.	606.4	108.2	5567.2	14098	13099	275.4	37505	14.6	319.2	2.2	15.2
C.V.	59.1	11.9	11.6	35.4	27.6	76.03	27.1	24.9	35.4	27.2	19.0

در میان داده ها و آنالیزهای صورت گرفته بیشترین درصد ضریب تغییرات (CV) عناصر P و Cr را دارا می باشند. Mn و Fe کمترین درصد تغییرات را در بین نمونه های اندازه گیری شده نشان می دهند.



شکل ۴-۲- نمودار ضریب تغییرات در بین عناصر اندازه گیری شده در منطقه مورد مطالعه

۲-۴- عوامل مؤثر در پراکنش عناصر سنگین و اصلی در منطقه

پراکندگی عناصر سنگین و تحرک آنها از مسائل بسیار پیچیده ای است که به آسانی با تکیه بر یک عامل نمی توان دلیلی قطعی برای تحرک پذیری یک عنصر یا مجموعه ای از عناصر پیدا کرد. محیطهای مختلف زمین شناسی با شرایط گوناگون هر کدام تأثیر متفاوتی بر روند تحرک و پراکنش عناصر ایجاد می کنند. بنابراین بایستی عوامل مختلف را در مجموعه ای وسیع بررسی کرد. در این بخش تحرک عناصر و پراکندگی آنها را از چند دیدگاه مختلف مورد بررسی قرار گرفته است.

۱-۲-۴- توزیع سطحی عناصر

به منظور ارزیابی میزان همبستگی عناصر با یکدیگر، با استفاده از رابطه زیر همبستگی عناصر محاسبه شده است.

$$Correl(X,Y) = \frac{\sum(x-\bar{x})(y-\bar{y})}{\sqrt{\sum(x-\bar{x})^2 \sum(y-\bar{y})^2}} \quad (1-4)$$

جدول ۲-۴ ماتریس همبستگی عناصر اندازه گیری شده در خاکهای منطقه نشان می دهد. لازم به ذکر است غلظت عنصر کروم در یکی از نمونه ها (نمونه S5) در مقایسه با بقیه نمونه ها به مراتب بیشتر بوده است. در هنگام محاسبه ضریب همبستگی عناصر، این غلظت به عنوان داده پرت قلمداد شده و از لیست داده ها حذف شده است.

جدول ۲-۴- ماتریس همبستگی عناصر سنگین خاکهای منطقه فیروزآباد

	Cr	Mn	Fe	Al	Ca	P	Mg	CO	Ni	Pb	Zn
Cr	1										
Mn	-0.29	1									
Fe	0.09	0.50	1								
Al	-0.38	0.80	0.34	1							
Ca	0.04	-0.02	0.12	0.37	1						
P	-0.41	0.79	0.35	0.88	0.18	1					
Mg	0.47	-0.72	-0.40	-0.96	-0.54	-0.82	1				
Co	0.20	-0.74	-0.39	-0.94	-0.57	-0.79	0.95	1			
Ni	0.34	-0.76	-0.41	-0.96	-0.55	-0.81	0.98	0.98	1		
Pb	-0.44	0.62	0.20	0.93	0.47	0.87	-0.91	-0.86	-0.88	1	
Zn	-0.23	0.51	0.70	0.68	0.47	0.71	-0.76	-0.71	-0.74	0.71	1

با توجه ماتریس همبستگی عناصر مختلف ملاحظه می شود که بهترین همبستگی به ترتیب مربوط به زوجهای (Ni و Co)، (Ni و Mg)، (Co و Mg)، (Pb و Al)، (P و Al)، (P و Pb)، (Pb و Mn)، (Al و Mn)، (P و Pb)، (Zn و Pb)، (Zn و P)، (Zn و Fe)، (Zn و Al)، (Pb و Mn)، (Zn و Mn)، (Pb و Mn) و (Fe، (Ca و Pb)، (Ca و Zn)، (Ca و Cr)، (Mg و Cr)، (Ca و Al)، (Al و Fe)، (Ni و Cr)، (Pb و Fe)، (Co و Cr) و (P و Ca) می باشند.

عناصر Co، Ni و Mg از عناصر اصلی خاکهای مناطق افیولیتی محسوب می شوند و در نتیجه این سه عنصر همبستگی مثبت و بسیار خوبی با یکدیگر نشان می دهند. عناصر P، Al، Zn و Pb نیز از عناصری هستند که معمولاً غلظتهای کمتری در اینگونه مناطق دارا می باشند و در سنگهای روشنتر مقادیر بیشتری نشان می دهند. بین این عناصر نیز همبستگی بسیار خوبی دیده می شود. Cr که از دیگر عناصر اصلی خاکهای اولترامافیکی می باشد نیز با عناصر Mg، Ni و Co همبستگی مثبتی نشان می دهد اما رابطه آن به اندازه این سه عنصر با یکدیگر نیست.

همچنین با توجه به جدول ۲-۴ ملاحظه می شود که کمترین همبستگی به ترتیب مربوط به عناصر (Al و Mg)، (Al و Ni)، (Al و Co)، (Mg و Pb)، (Ni و Pb)، (Mg و P)، (P و Ni) و (Al و Ca)، (Mn و Ni)، (Mn و Co)، (Ni و Zn)، (Mn و Mg)، (Co و Zn)، (Ca و Co)، (Ca و Ni)، (Mg و Cr)، (Pb و Cr)، (P و Cr)، (Ni و Fe)، (Mg و Fe)، (Al و Cr)، (Mn و Cr)، (Zn و Cr) و (Fe، (Ca و Cr) می باشند.

همبستگی منفی و بسیار زیاد بین Al با Mg، Ni و Co منطقی به نظر می رسد زیرا Al عنصری است که اغلب در سنگهای روشنتر دیده می شود. این موضوع در مورد رابطه Pb، P و Zn با سه عنصر مذکور صادق است.

نسبت Mg/Ca که در محیطهای اولترامافیکی از اهمیت خاصی برخوردار است، رابطه معکوس خود را در همبستگی منفی بین این دو عنصر نیز نشان می دهد. رابطه منفی بین این دو عنصر نشان از جایگزینی آنها با یکدیگر در ترکیبات خاک می باشد.

از نکات جالب در روابط بین عناصر و پراکندگی آنها، رابطه معکوس Cr، Ni، Co، Mg با Mn می باشد. این در حالی است که Mn همبستگی خوبی با Fe دارد. اکسیدهای آهن و منگنز از مهمترین جاذب ها در اینگونه محیط ها می باشند و شاید دلیل این رابطه قوی، رفتار مشابه آنها در جذب

عناصر سنگین می باشد. Fe و Mg نیز به دلیل جایگزینی بیشتر Mg در سنگهای اولترامافیکی نسبت به سنگهای مافیک همبستگی منفی نشان می دهند. Cr که از عناصر اصلی مناطق افیولیتی است به غیر از سه عنصر مهم دیگر دیگر این مناطق (Mg, Co, Ni) با بقیه عناصر همبستگی معکوس نشان می دهد.

۴-۲-۲- سنگ مادر

جهت ارزیابی نقش سنگ مادر در آزادسازی عناصر سنگین به محیط، بایستی مقدار غلظت عناصر موجود در خاک منطقه را با مقدار غلظت عناصر زمینه در سنگهای همان منطقه مقایسه نمود تا بتوان تحرک پذیری عناصر را از مواد مادری به خاک با توجه به خصوصیات ژئوشیمیایی آنها تفسیر کرد. از آنجائی که در منطقه مورد مطالعه مقدار غلظت زمینه عناصر در واحدهای سنگی تعیین نشده بنابراین به ناچار از میزان غلظت میانگین جهانی در سنگهای مختلف جهت بررسی میزان غنی شدگی، تهی شدگی و یا دیگر پارامترهای وابسته به آنها در خاک در منطقه مورد مطالعه استفاده می شود. جدول ۴-۳ میانگین جهانی غلظت عناصر سنگین و اصلی (به استثنای Zn) را در سنگهای اولترامافیکی که توسط کراسکف و برد (Krauskopf and Bird 1976) ارائه شده را نشان می دهد.

جدول ۴-۳- میانگین جهانی غلظت عناصر در سنگهای اولترامافیکی

غلظت (ppm)	عنصر	غلظت (ppm)	عنصر
۲۰۰۰	Cr	۵۰۰۰	Al
۲۰۰۰	Ni	۹۹۰۰۰	Fe
۲۰۰	Co	۲۵۹۰۰۰	Mg
۱۵۰۰	Mn	۷۰۰۰	Ca
<۱	Pb	۱۷۰	P

مقایسه غلظت عناصر سنگین و اصلی اندازه گیری شده در خاکهای منطقه مورد مطالعه (جدول ۴-۲) با غلظت های مندرج در جدول ۴-۳ نشان می دهد که عناصر Al, Ca, P و Pb در خاکهای منطقه

فیروزآباد مقادیر بیشتر و عناصر Cr، Mg، Fe، Ni، Co و Mn مقادیر کمتری را نسبت به مقدار میانگین جهانی این عناصر در سنگهای اولترامافیکی نشان می دهند.

Mn که در غلظت میانگین جهانی سنگهای مافیک مقادیر بیشتری نسبت به خاکهای منطقه مورد مطالعه (خاکهای اولترامافیکی) نشان می دهد، رابطه معکوس خود را در همبستگی با عناصر Cr و Ni تأیید می کنند. به احتمال زیاد مقاومت زیاد سنگهای اولترامافیکی در برابر هوازدگی و نیز عوامل انتقالی اجازه تجمع زیاد عناصر را در اطراف توده های افیولیتی نداده است. به نظر می رسد نقش عوامل انتقالی مؤثرتر باشد زیرا باعث ایجاد غلظتهای بالاتر در پائین دست توده های اولترامافیکی شده است.

جهت بررسی کیفی میزان غنی شدگی خاک از سنگ مادر، دو شاخص Cr/Al و Cr/Fe معرفی می شوند. نسبت Cr/Fe شاخصی از غنی شدگی Cr از سنگهای اولترامافیکی و نسبت Cr/Al شاخصی از غنی شدگی Cr از سنگهای روشنتر می باشد (جدول ۴-۴).

جدول ۴-۴- شاخص های Cr/Fe و Cr/Al برای نمونه های خاک منطقه فیروزآباد

شماره نمونه	Cr/Fe	Cr/Al
S1	0.017	0.043
S2	0.008	0.006
S3	0.024	0.026
S4	0.017	0.021
S5	0.043	0.065
S6	0.025	0.032
S7	0.015	0.015
S8	0.015	0.017
S9	0.017	0.025
S10	0.024	0.033
میانگین نمونه	0.020	0.028
میانگین جهانی سنگهای اولترامافیکی	0.02	0.4

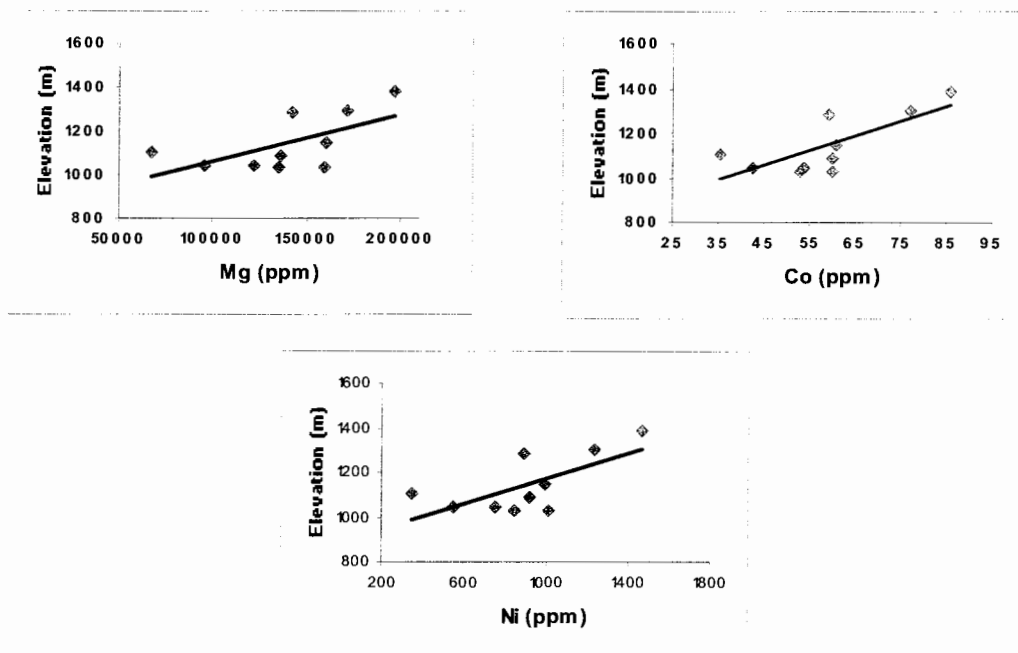
همانطور که در جدول ۴-۴ نشان داده شده است، نسبت Cr/Al و Cr/Fe در میانگین جهانی سنگهای اولترامافیکی به ترتیب ۰/۰۲ و ۰/۴ می باشد. میانگین شاخص Cr/Fe خاکهای منطقه برابر میانگین

جهانی این شاخص در سنگهای اولترامافیکی است (۰/۰۲) که نشان از غنی شدگی خاکهای این منطقه از Cr توده های اولترامافیکی دارد. اما میانگین شاخص Cr/Al نمونه های خاک (۰/۰۲۸) مقادیری به مراتب کمتر از میانگین سنگهای اولترامافیکی دارد که نشان می دهد سنگهای روشنتر نقش زیادی در غنی شدگی Cr ندارند.

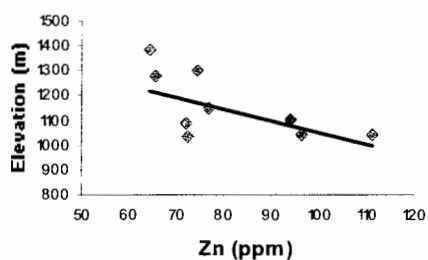
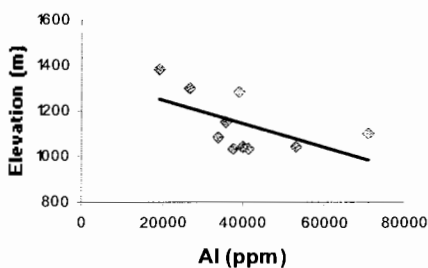
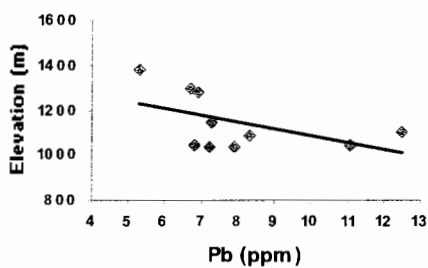
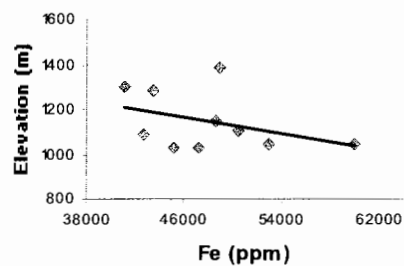
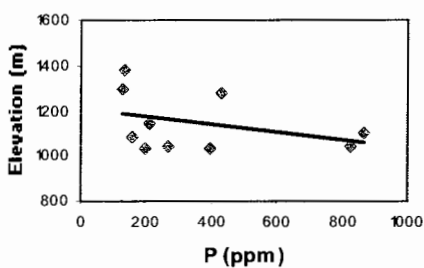
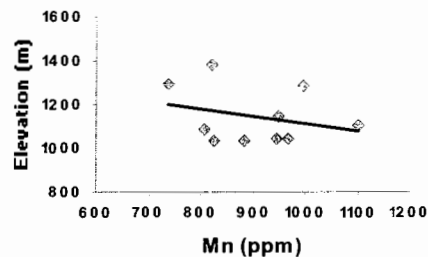
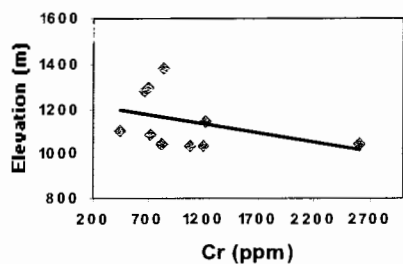
مقایسه نسبت Cr/Fe در میانگین جهانی سنگهای اولترامافیکی با نسبت Cr/Fe در خاکهای منطقه فیروزآباد نشان می دهد که ۴ نمونه از ۱۰ نمونه خاک برداشت شده مقادیر بیشتری نسبت به نسبت این دو عنصر در میانگین جهانی سنگهای اولترامافیکی نشان می دهند. این ۴ نمونه، نمونه هایی هستند که در مناطق پائین دست منطقه و در دشت واقع شده و فاصله زیادی تا توده های اولترامافیکی دارند. تحرک عنصر آهن از عنصر کروم بیشتر می باشد اما در اینجا با افزایش فاصله از سنگ مادر، غلظت کروم افزایش بیشتری نسبت به آهن پیدا کرده است. بنابراین فرایندهای جذب توسط مواد دانه ریز نمی تواند عامل مهمی در جهت تحرک کروم و ایجاد غلظتهای بالا در پائین دست باشد و به احتمال فراوان انتقال از طریق ذرات دانه درشت و در قالب کانی صورت گرفته است. خاکهای کم عمق موجود در دشت از شستشو و انتقال مناطق بالادست می باشد. همانطور که قبلاً ذکر شد تشکیل و تکامل پروفیل خاک در مناطق افیولیتی ضعیف می باشد و بافت خاک اکثراً از ذرات دانه درشت تشکیل یافته است. هرچه از سمت بالا دست منطقه (توده های افیولیتی) به سمت پائین دست و دشت حرکت کنیم از میزان ذرات ریز خاک کاسته می شود. با کاهش ذرات ریز خاک میزان غلظت Cr افزایش می یابد. ذرات درشت بر جای مانده حاوی کانیهای سنگین مختلف از جمله کرومیت می باشد که در برابر هوازدگی مقاوم می باشد، بنابراین این مسأله با غنی شدگی Cr نسبت به Fe در کانی کرومیت که در برابر هوازدگی مقاوم است همخوانی دارد که در بحث مربوط به بافت خاک مفصل تر بررسی خواهد شد. در مقایسه نسبت Cr/Al در خاکهای منطقه با میانگین جهانی آن در سنگهای اولترامافیکی نشان می دهد که این نسبت در خاکهای منطقه مورد مطالعه به مراتب کمتر از میانگین جهانی آن در سنگهای اولترامافیکی می باشد. علت این امر به اینقرار است که Al در مقایسه با Cr از تحرک پذیری کمتری برخوردار بوده و در خاکهای منطقه متمرکز شده است. Al یکی از عناصر اصلی موجود در ساختمان رس ها می باشد.

۳-۲-۴- ارتفاع

از آنجایی که در منطقه مورد مطالعه، توده های اولترامافیکی در مناطق مرتفع کوهستانی واقع شده اند، هر قدر از این ارتفاعات فاصله گرفته شود، ارتفاع نقطه مورد نظر کاهش پیدا می کند. در حقیقت کاهش ارتفاع بیانگر افزایش فاصله از توده های اولترامافیکی است. بنابراین ارتفاع می تواند به عنوان معیاری در نحوه پراکنش عناصر مورد توجه قرار گیرد. به همین دلیل، رابطه بین غلظت تک تک عناصر در خاکهای منطقه مورد مطالعه با ارتفاع محل نمونه برداری در یک دستگاه مختصات ترسیم شده است. شکل ۳-۴ و ۴-۴ رابطه غلظت عناصر سنگین و اصلی را نسبت به ارتفاع در منطقه مورد مطالعه نشان می دهد.



شکل ۳-۴- رابطه غلظت عناصری که با ارتفاع محل نمونه برداری رابطه مستقیم دارند

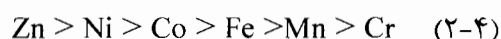


شکل ۴-۴- رابطه غلظت عناصری که با ارتفاع محل نمونه برداری رابطه معکوس دارند

همانطور که در این نمودارها مشخص شده است، غلظت عناصر Mg ، Co و Ni با افزایش ارتفاع، افزایش می یابد و غلظت بقیه عناصر نسبت به ارتفاع روند کاهشی نشان می دهند. آنچه ممکن است

در ابتدا به نظر برسد غنی شدگی خاک در اطراف توده های اولترامافیکی (مناطق با ارتفاع زیاد) باشد اما عملاً به غیر از سه عنصر مذکور بقیه روند کاهشی نشان می دهد.

غلظت عناصر مختلف تنها به یک عامل وابسته نیست و مجموعه ای از عوامل نقش ایفا می کنند که نقش این عوامل برای عناصر مختلف ممکن است متفاوت باشد. عناصری که پتانسیل یونی (نسبت عدد اکسیداسیون به شعاع یونی) کمی دارند عناصری با تحرک پذیری بالا تلقی می شوند. در میان عناصر با بار مشابه، هر چه شعاع یونی افزایش یابد عناصر تحرک بالاتری در محیط پیدا می کنند (برای مثال Ca از Mg متحرک تر می باشد). در مورد عناصر میانه جدول تناوبی نحوه قرارگیری الکترونها نقش مهمتری در تحرک پذیری دارند. در میان عناصر سنگین مورد مطالعه میزان تحرک پذیری عناصر به صورت زیر می باشد:



بنابراین ملاحظه می شود که در میان عناصر ذکر شده کمترین تحرک پذیری مربوط به عنصر کروم می باشد.

در رابطه با ارتفاع، عناصر مورد نظر در منطقه به دو دسته تقسیم می شوند. یکی عناصری که غلظت آنها با افزایش ارتفاع افزایش می یابد و دسته دیگر عناصری که با افزایش ارتفاع از غلظت آنها کاسته می شوند.

از عناصر دسته اول می توان به Mg، Co و Ni اشاره کرد. همانطور که قبلاً ذکر شد این سه عنصر از عناصر اصلی و خاص مناطق افیولیتی هستند و بنابراین با افزایش ارتفاع و نزدیکتر شدن به توده های اولترامافیکی بر غلظت آنها افزوده می شود. اگر چه Cr نیز از عناصر عمده این مناطق محسوب می شود اما قضیه انتقال آن متفاوت بوده که در بخش بعدی به آن خواهیم پرداخت.

از عناصر دسته دوم که با افزایش ارتفاع کاهش می یابند، می توان از Mn، Fe، Co، Al، P، Zn، Pb و Ca نام برد. با کاهش ارتفاع و فاصله از توده های اولترامافیکی، غلظت این عناصر نیز افزایش می یابد. دلیل عمده آن وجود سنگهای روشنتر از پائین دست می باشد که غلظت این عناصر در آنها نسبت به سنگهای اولترامافیکی بیشتر می باشد.

۴-۲-۴- بافت خاک

از دیگر پارامترهایی که در بررسی توزیع و گسترش عناصر سنگین در خاکهای منطقه مورد استفاده قرار گرفته است بافت خاک می باشد. همانطور که در فصل قبل اشاره شد، جهت تعیین بافت خاک از روش هیدرومتری استفاده و مقدار درصد هر یک از اجزای رس، سیلت و ماسه برای نمونه های خاکهای منطقه به دست آمده است (جدول ۴-۵).

جدول ۴-۵- درصد رس، سیلت، و ماسه در خاکهای منطقه فیروزآباد

شماره نمونه	درصد رس	درصد سیلت	درصد ماسه	بافت خاک
S1	7.6	16.6	75.8	Loamy Sand
S2	25	11.6	63.4	Sandy Clay Loam
S3	12	14	74	Loamy Sand
S4	20	12	68	Sandy Clay Loam
S5	11	12.4	76.6	Loamy Sand
S6	10	13	77	Loamy Sand
S7	21	1	78	Sandy Clay Loam
S8	34.2	9	56.8	Sandy Clay Loam
S9	20	2	78	Sandy Clay Loam
S10	9	3.8	87.2	Loamy Sand

شکلهای ۴-۶، ۴-۷ و ۴-۸ رابطه غلظت عناصر سنگین و اصلی با درصد رس و ماسه موجود در نمونه های خاک را نشان می دهد. درصد رس در حقیقت نمادی از کانی رس بوده که در فرایند خاک سازی به وجود آمده و درصد ماسه به عنوان نماینده مواد مادری معرفی می شود. با توجه به این نمودارها، رابطه غلظت عناصر سنگین و اصلی با درصد ماسه و رس در خاکهای مورد مطالعه در منطقه را می توان به سه گروه تقسیم کرد:

الف- گروهی از عناصر که غلظت آنها با درصد ماسه ارتباط مستقیم و با درصد رس ارتباط معکوس دارند:

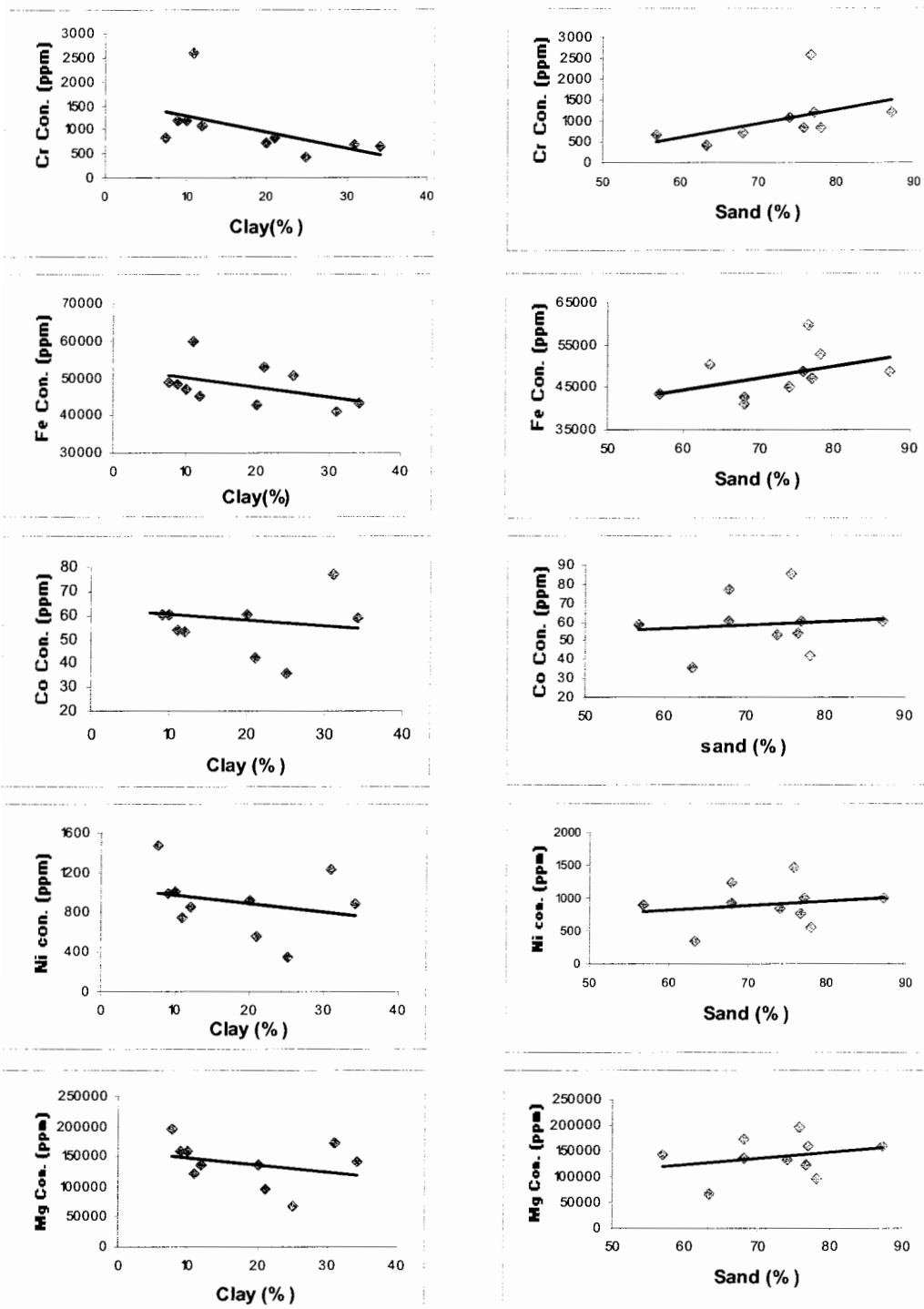
این گروه شامل عناصر Cr، Ni، Fe، Mg و Co می باشد (شکل ۴-۴) که از عناصر اصلی مناطق اولترامافیکی محسوب می شوند. این عناصر به سختی جذب ذرات رسی شده و اکثراً در ذرات درشت انتقال می یابند. ذرات ماسه ای بیانگر حضور مواد مادری است و بنابراین این عناصر اغلب در ذرات درشت جدا شده از توده های اولترامافیکی انتقال می یابند تا به صورت جذب بر سطح کانیهای رسی.

ب- گروهی از عناصر که غلظت آنها با درصد رس ارتباط مستقیم و با درصد ماسه ارتباط معکوس دارند:

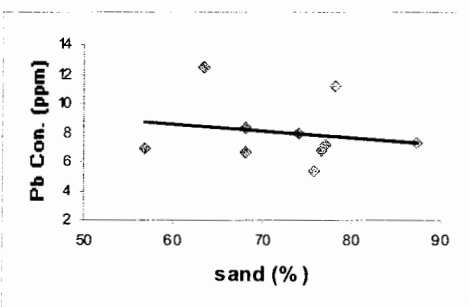
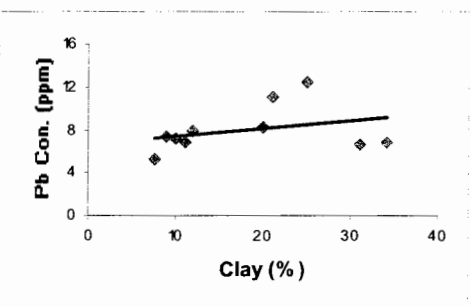
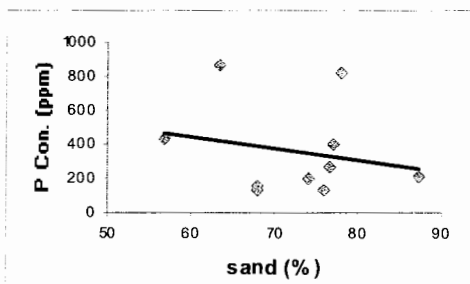
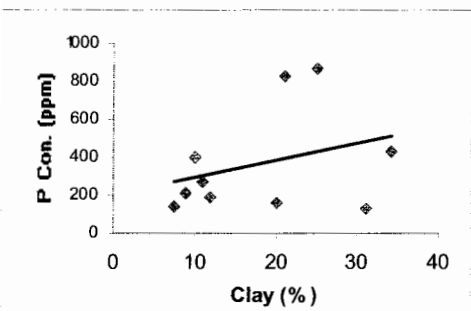
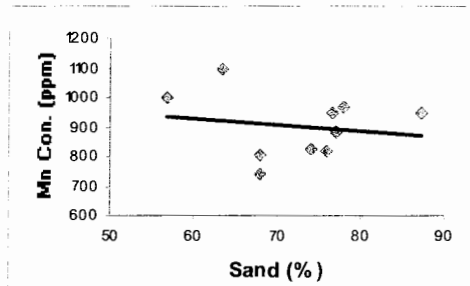
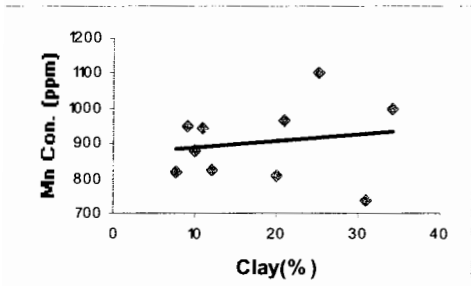
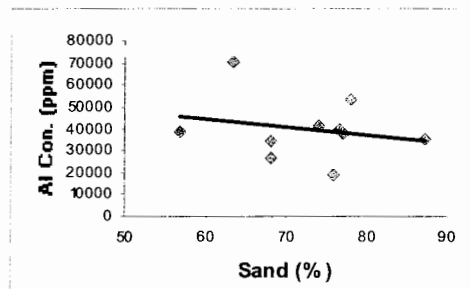
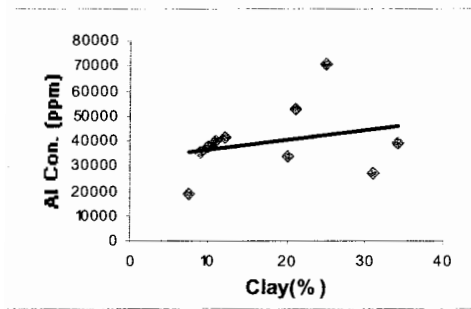
عناصر این گروه شامل Al، P، Mn و Pb می باشد (شکل ۴-۵). همانطور که ذکر شد در صد رس بیانگر فرایند خاکسازی می باشد. این عناصر راحتتر در ترکیب سیلیکاتهای لایه ای جای گرفته و انتقال می یابند و با افزایش مقدار رس غلظت های بیشتری نشان می دهند. بنابراین فرایندهای جذب و جداسازی نقش بسیار مهمتری در انتقال این عناصر در خاکهای منطقه بازی می کند.

ج- گروهی از عناصر که غلظت آنها ارتباطی با بافت خاک ندارند:

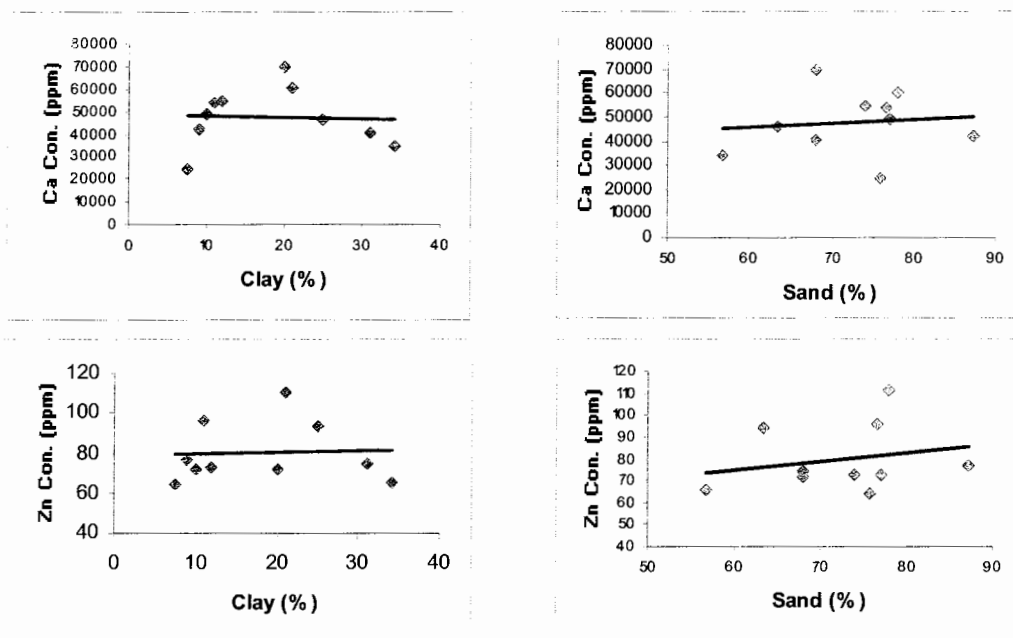
Ca و Zn از عناصری هستند که رابطه خاصی با بافت خاک نشان نمی دهند و نمی توان تحرک آنها را با بافت خاک توجیه کرد. شاید علت این امر وجود ذرات در حد سیلت در بافت خاک باشد.



شکل ۴-۵- رابطه بین بافت خاک با عناصر گروه الف



شکل ۴-۶- رابطه بین بافت خاک با عناصر گروه ب



شکل ۴-۷- رابطه بین بافت خاک با عناصر گروه ج

نمودارهای ترسیم شده در شکل های ۴-۵ تا ۴-۷ علاوه بر اینکه رابطه غلظت عناصر مختلف با خاستگاه آنها را نشان می دهد، رفتار ژئوشیمیایی این عناصر را، که در ترکیب با یکدیگر انتقال می یابند، را نیز بیان می کنند. به عنوان مثال تشابه بسیار زیاد نحوه انتقال عناصر Fe و Cr می تواند نشان دهنده انتقال آنها در یک ترکیب شیمیایی (مثلاً کانی کرومیت $(FeCr_2O_4)$) باشد. رفتار مشابه نمودارهای مربوط به عناصر P، Mn، Pb و Al بیانگر این است که این عناصر در ترکیب سنگهای حدواسط فراوانتر می باشند و بنابراین نحوه انتقال آنها به یک صورت می باشد. Co، Ni و Mg نیز که از عناصر اصلی خاکهای اولترامافیکی هستند، اکثراً با هم در ترکیب سنگهای اولترامافیکی اینگونه یافت می شوند و با هم در قالب ذرات درشت انتقال می یابند. Ca و Zn تشابه ژئوشیمیایی زیادی دارند که این تشابه در نحوه ارتباط آنها با ذرات خاک (عناصر گروه سوم) نیز وجود دارد. اما همانطور که ذکر شد اغلب عناصر در ذرات درشت تر انتقال می یابند. این امر به احتمال قوی به دلیل مقاومت بسیار زیاد سنگهای مناطق افیولیتی در برابر هوازدگی بوده که چنین خاکهای کم عمق با بافت ماسه ای ایجاد کرده است.

۴-۳- رفتار ژئوشیمیایی کروم در منطقه مورد مطالعه

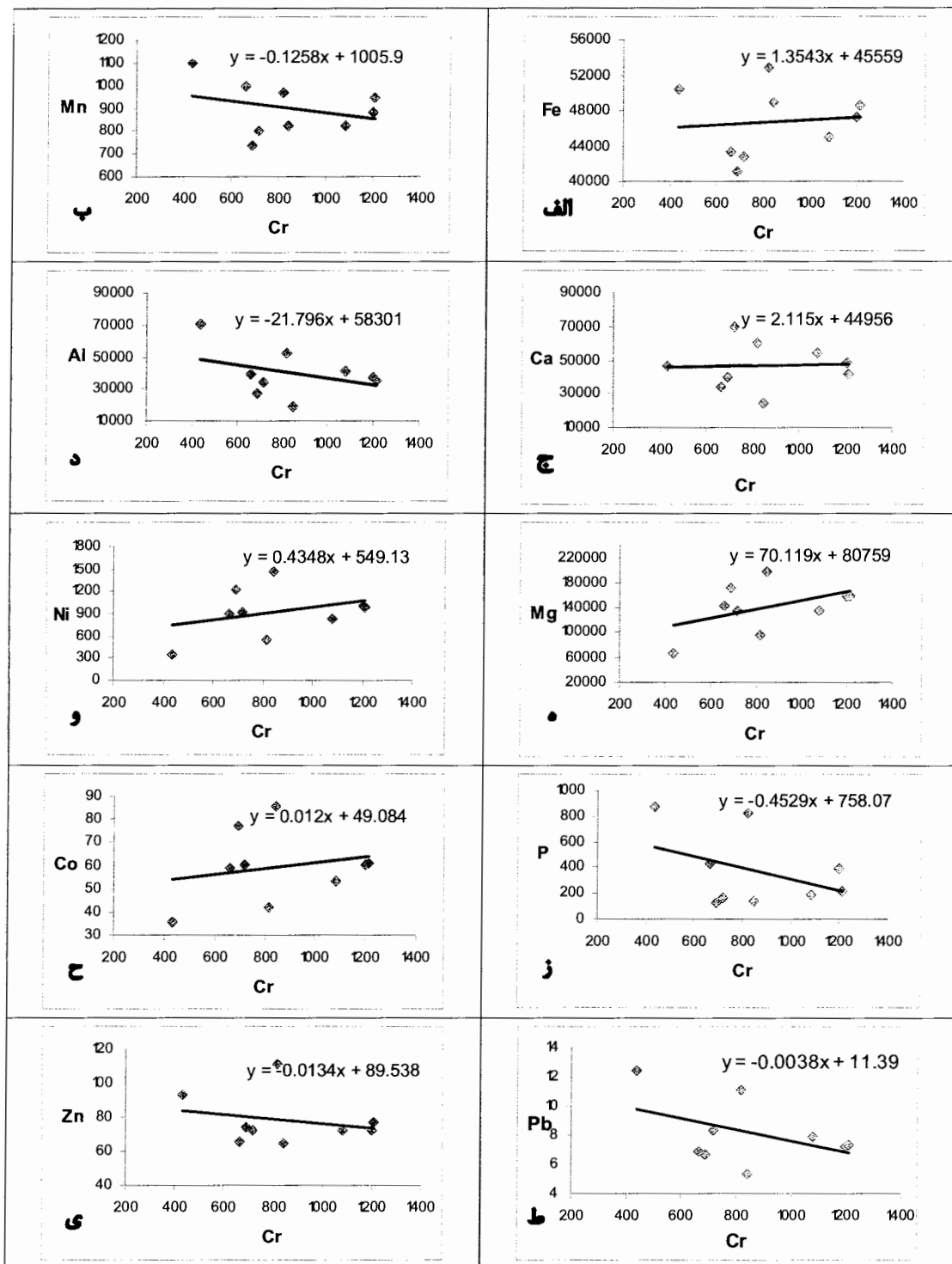
۴-۳-۱- تحرک کروم

جهت تعیین مکانیسم تحرک کروم بایستی ابتدا حالت اکسایشی آن را تعیین و سپس بر پایه آن فرایندهای محتمل مورد بررسی قرار گیرد. همانطور که قبلاً ذکر شد کروم دارای دو حالت اکسیداسیونی عمده است که از نظر درجه مسمومیت زایی و تحرک پذیری کاملاً با هم متفاوتند. کروم سه ظرفیتی تقریباً غیر سمی و غیر متحرک در خاک است در حالیکه نوع شش ظرفیتی کروم که تشکیل آنیون می دهد سمی بوده و به راحتی در محیط انتقال می یابد (Fendorf 1994). منبع اصلی کروم آزاد شده در خاکهای منطقه، کانیه‌های کروم دار و در رأس آن کرومیت می باشد. کروم در کرومیت به صورت سه ظرفیتی است. همانطور که قبلاً ذکر شد مقدار کروم آزاد شده به مراتب کمتر از میزان آن در سنگ مادر آن می باشد. از آنجائی که کرومیت به شدت در برابر هوازدگی مقاوم است بنابراین در ترکیب خاکهای این مناطق مقدار ترکیبات کروم دار قابل توجه نیستند. اگر چه کوپر (Cooper 2002) معتقد است که همان مقدار کم خاک و کروم موجود در آن قابلیت تبدیل شدن به نوع شش ظرفیتی را دارد. از دیگر مسائلی که بایستی در اینجا مورد توجه قرار گیرد، مقدار pH و مقدار اکسید منگنز موجود در خاک می باشد. pH های بالای ۵ شرایط بسیار مساعدی را برای تبدیل کروم سه ظرفیتی به نوع شش ظرفیتی در خاک فراهم می کند. همچنین وجود اکسید منگنز یکی دیگر از عوامل مهم تبدیل کروم سه ظرفیتی به کروم شش ظرفیتی می باشد (Fendorf 1995). از آنجائی که pH خاک در مناطق افیولیتی بالای ۵ بوده و از طرفی منگنز نیز از غلظت قابل توجهی برخوردار است، بنابراین احتمال تبدیل کروم سه ظرفیتی به نوع متحرک شش ظرفیتی وجود دارد. اما این موضوع نمی تواند دلیل قانع کننده ای برای غنی تر بودن مناطق پائین دست از نظر مقدار کروم باشد زیرا عوامل مختلفی وجود دارند که می توانند از تشکیل کروم شش ظرفیتی جلوگیری کنند. اکسیدهای آهن، مواد آلی که احتمال وجود آنها در این منطقه وجود دارد از عوامل احیایی برای کروم شش ظرفیتی محسوب می شوند (Fendorf 1995). متأسفانه اندازه گیری دقیقی برای تعیین کروم شش ظرفیتی انجام نشده است. اما همانطور که ذکر شد کروم همبستگی مثبت و بهتری با ذرات درشتتر دارد. با توجه به نمودارهای شکل ۴-۴ از تشابه نمودارهای Cr و Fe می توان دریافت که این عناصر در قالب یک کانی در ذرات درشتتر حمل شده است. یعنی به جای حمل به صورت یون و

ترکیبات اکسیدی و هیدروکسیدی سه و یا شش ظرفیتی، انتقال آنها به صورت ذرات درشت کانی صورت گرفته است. جهت اطمینان حاصل از این مسأله یک نمونه از خاکهای پائین دست منطقه که آنالیز شیمیایی آن Cr بیشتری نسبت به بالادست نشان می داد از نظر میزان کانیهای سنگین موجود در آن مورد مطالعه قرار گرفت که نتایج آن در جدول ۴-۶ آمده است. همانطور که در این جدول مشاهده می شود علاوه بر وجود کانیهای سنگین معمول در این مناطق از قبیل مگنتیت، پیروکسن و آمفیبول، به میزان بسیار اندکی کانی کرومیت در رسوبات دانه ریز پائین دست مشاهده می شود. اگر چه درصد کانی کرومیت در نمونه خاک مورد نظر اندک است (۰/۲۵ درصد)، همین درصد ناچیز می تواند ناهنجاری هایی را در رفتار کروم در نمونه های خاک ایجاد نماید. همچنین این مقدار کرومیت می تواند تأییدی بر انتقال کروم از بالادست به مناطق دور دست پائین حتی به صورت کانی باشد و رفتار یکسان کروم و آهن را نسبت به بافت خاک توجیه کند.

جدول ۴-۶- نتایج آزمایش کانی سنگین نمونه S3

مقدار درصد موجود در خاک	کانی	مقدار درصد موجود در خاک	کانی
۰/۰۱	ایلمنیت	۵۰	مگنتیت
۰/۰۱	اپیدوت	۱۲/۵	پیروکسن
۰/۰۱	زیرکن	۱۲/۵	آمفیبول
۰/۰۱	روتیل	۲/۵	اولیوین
۰/۰۱	باریت	۰/۲۵	کرومیت
۷/۵	کانی سبک	۰/۰۱	لیمونیت
۱۲/۷	کانی هوازده	۰/۰۱	هماتیت



شکل ۴-۸- رابطه غلظت کروم با دیگر عناصر سنگین و اصلی در نمونه های خاکهای مورد مطالعه

۴-۳-۲- بررسی رابطه غلظت کروم با دیگر عناصر سنگین و اصلی در منطقه مورد مطالعه

کروم رفتار متفاوتی نسبت به عناصر مختلف در محیط نشان می دهد. شکل ۴-۸ رابطه غلظت کروم را نسبت به عناصر مختلف نشان می دهد که در اینجا به طور جداگانه بررسی می شوند. در اینجا نمونه شماره ۵ به دلیل غلظت غیر عادی آن به عنوان داده پرت قلمداد شده و از جامعه آماری حذف می شود.

الف- رابطه کروم و آهن:

شکل ۴-۸- الف رابطه غلظت کروم با عنصر آهن را نشان می دهد. بین این دو عنصر همبستگی ضعیفی وجود دارد اما روند کلی مثبت می باشد و با افزایش غلظت Cr، غلظت Fe نیز به طور محسوسی افزایش می یابد. این همبستگی ضعیف نبایستی با نحوه انتقال آنها در ذرات اشتباه شود زیرا این آمار غلظتهای کل را بدون جایگاه آنها در ترکیب شیمیایی مشخص (کانی) نشان می دهد.

ب- رابطه کروم و منگنز:

همانطور که شکل ۴-۸- ب نشان می دهد بین غلظتهای Cr و Mn رابطه معکوس وجود دارد. افزایش غلظت کروم در نمونه های خاک تقریباً با کاهش غلظت منگنز همراه است. منگنز از اکسید کننده های اصلی کروم سه ظرفیتی می باشد که غلظت آن در سنگهای مافیک نسبت به سنگهای اولترامافیکی بیشتر می باشد که این رابطه به صورت معکوس برای کروم وجود دارد.

ج- رابطه کروم و کلسیم:

با توجه به شکل ۴-۸- ج می توان دریافت که تقریباً هیچ رابطه خاصی بین عنصر Ca و عنصر Cr وجود ندارد. در واقع نمی توان جایگاه خاصی برای عناصر Cr و Ca با یکدیگر در ساختمان کانیها پیدا کرد.

د- رابطه کروم و آلومینیوم:

مقدار کروم موجود در خاکهای منطقه فیروزآباد با مقدار آلومینیوم موجود در آن رابطه ای معکوس دارد (شکل ۴-۸-۵) به طوریکه با افزایش غلظت Cr، غلظت Al کاهش می یابد. این رابطه قابل پیش بینی می باشد زیرا Al اکثراً در سنگهای اسیدی تا حدواسط فراوان تر می باشد.

ه- رابطه کروم و منیزیم

شکل ۴-۸-ه رابطه غلظت Cr را با Mg نشان می دهد. همانطور که در این نمودار مشخص است، با افزایش غلظت Cr، غلظت Mg نیز در خاکهای منطقه افزایش می یابد. Mg از عناصری است که در سنگهای اولترامافیکی بیشترین غلظت خود را دارا می باشد. همچنین نسبت این عنصر به کلسیم از پارامترهای تعیین کننده خاکهای مناطق افیولیتی می باشد.

و- رابطه کروم و نیکل:

نیکل همبستگی مثبت و خوبی با Cr در خاکهای منطقه مورد مطالعه نشان می دهد (شکل ۴-۸-و). با افزایش غلظت Cr، غلظت Ni نیز افزایش می یابد. Ni و Cr دو عنصر اصلی و خاص مناطق افیولیتی محسوب می شوند که بیشترین غلظت خود را در اینگونه مناطق دارا می باشند.

ز- رابطه کروم و فسفر:

شکل ۴-۸-ز رابطه غلظت عناصر Cr و P را نشان می دهد. در این شکل ملاحظه می شود که رابطه معکوس خوبی بین غلظت این دو عنصر وجود دارد. رابطه معکوس در نمونه های خاک این منطقه نیز منطقی به نظر می رسد زیرا P از عناصری است که وقوع آن در خاکهای اولترامافیکی به مراتب کمتر از خاکهای مناطق حدواسط و اسیدی است.

ح- رابطه کروم و کبالت:

Co یکی دیگر از عناصر سنگین خاکهای مناطق افیولیتی محسوب می شود. اینجا نیز غلظت آن با غلظت Cr رابطه مستقیم دارد (شکل ۴-۸-ح) و با افزایش غلظت Cr، غلظت Co نیز افزایش می یابد.

ط - رابطه کروم و سرب:

Pb در سنگهای روشن تر غلظتهای بالاتری نسبت به سنگهای تیره دارد بنابراین غلظت آن با Cr که در خاکهای مناطق افیولیتی فراوان تر است رابطه عکس دارد که در خاکهای منطقه فیروزآباد نیز این رابطه برقرار است (شکل ۴-۸-ط).

ی - رابطه کروم و روی:

Zn نیز همانند Pb رابطه معکوس با Cr در خاکهای اولترامافیکی منطقه مورد مطالعه نشان می دهد (شکل ۴-۸-ی) به طوریکه با افزایش غلظت Cr غلظت Zn روند کاهشی به خود می گیرد. علت از اینقرار است که عنصر Zn نیز در سنگهای روشنتر فراوانتر می باشد.

۴-۴- ارزیابی اثرات زیست محیطی مقدار کروم و دیگر عناصر سنگین در

منطقه مورد مطالعه

خاک غیر آلوده به حاکی گفته می شود که غلظت عناصر مختلف به ویژه عناصر سنگین در آن کمتر و یا حداکثر برابر با غلظت این عناصر در استانداردهای جهانی معرفی شده باشد، که به آن، غلظت زمینه (Background concentration) گفته می شود (Cetesb, 2004 cited in Cardiad *et al.* 2004). جهت تعیین میزان آلایندهی عناصر سنگین در یک منطقه، بایستی میزان غلظت عناصر در منطقه با یک استاندارد مقایسه شود. بهترین نوع مقایسه، مقایسه با استانداردهای موجود برای همان منطقه می باشد زیرا شرایط زمین شناسی و اقلیمی گوناگون در نقاط مختلف دنیا، غلظتهای متفاوتی را ایجاد می کند. به عنوان مثال میزان غلظت زمینه برای Pb در شرق آمریکا ۱۴، غرب آمریکا ۱۷، کانادا ۵۰، استرالیا و نیوزلند ۲۰۰ و هلند ۵۳۰ قسمت در میلیون قسمت از نمونه (ppm) گزارش شده است. از آنجائی که در کشور ما مانند اغلب کشورها استاندارد خاصی برای درجه آلودگی خاک وجود ندارد، بنابراین از استانداردهای موجود در دیگر کشورها و یا استانداردهای جهانی استفاده می شود. جدول ۴-۷ میزان غلظت زمینه را در سه استاندارد مختلف نشان می دهد.

جدول ۴-۷- مقادیر زمینه (برحسب ppm) بیان شده در چند نقطه از دنیا توسط محققان مختلف

(Lindsay 1979, USEPA 1983, G.L.C (Great London Council))

استاندارد	Al	Ca	Co	Cr	Fe	Mg	Mn	Ni	P	Pb	Zn
Lindsay	7100	13700	8	10	38000	5000	600	40	600	10	50
USEPA	7100	NR	8	10	NR	5000	600	40	600	10	50
G.L.C	NR	NR	NR	10	NR	NR	500	20	NR	20	250

NR: ثبت نشده

با مقایسه نتایج آنالیز شیمیایی خاکهای منطقه فیروزآباد با غلظتهای زمینه در استانداردهای، USEPA و G.L.C ملاحظه می شود که مقدار غلظت عناصر Cr, Mn, Fe, Ca, Mg, Co, Ni و Zn برای تمامی نمونه ها بالاتر از مقدار استاندارد موجود برای خاکهای معمولی است. در حقیقت عامل اصلی میزان غنی شدگی این عناصر در خاک وجود توده های اولترامافیکی منطقه و هوازدگی و فرسایش و آبشویی این عناصر از این سنگها می باشد. این میزان غنی شدگی بالای فلزی تنها در اطراف معدن کرومیت موجود در منطقه دیده نمی شود بلکه در مناطق پائین دست و دورتر از توده های اولترامافیکی نیز غلظتهای بالایی از عناصر سنگین و اصلی وجود دارد. بنابراین عوامل زمین شناسی و مورفولوژیکی نقش اساسی در ایجاد چنین غلظتهای بالایی در خاکهای منطقه ایفا می کنند. برای عناصر P و Pb نمونه های ۲ و ۷ از حد استاندارد بالاتر بوده و عنصر Al در تمامی نمونه ها مقادیری پائینتر از مقدار استانداردهای ذکر شده را نشان می دهد. علت پائین تر بودن غلظت Al (به خصوص) و نیز P و Pb در بعضی نمونه ها را می توان به غلظتهای پائین این عناصر در سنگهای اولترامافیکی نسبت داد.

به غیر از عناصر Al, P و Pb بقیه عناصر غلظتی بالاتر از استانداردهای ذکر شده در خاکهای منطقه نشان می دهند و بنابراین خاکهای حاوی آنها آلوده محسوب می شوند، اما برای اینکه میزان و درجه آلودگی این خاکها مشخص شود استانداردها و روابط گوناگونی وجود دارد. از جمله این استانداردها، استاندارد G.L.C (Great London Council) می باشد که غلظت عناصر سنگین Cr, Mn, Ni, Pb و Zn را برای خاکهای طبیعی تا خیلی آلوده در پنج طبقه تقسیم بندی نموده است. جدول ۴-۸ این طبقه بندی را نشان می دهد.

با مقایسه نتایج به دست آمده از آنالیز خاک های منطقه مورد مطالعه با تقسیم بندی مذکور ملاحظه می شود که درجه آلودگی ۸۰٪ نمونه های خاک از نظر مقدار Cr در حد زیاد، یکی از نمونه ها در حد متوسط و یکی از نمونه هایی که در دشت و در نزدیکی روستاهای مسیح آباد و کلاته عبدل می باشد در حد خیلی زیاد می باشد. Ni وضعیتی مشابه با کروم را در خاکها نشان می دهد به طوریکه در بیشتر آنها درجه آلودگی از حد زیاد (۷۰ موارد) تا خیلی زیاد (۳۰ موارد) متغیر می باشد. بنابراین طبق این تقسیم بندی، عناصر Cr و Ni که دو عنصر اصلی خاکهای مناطق افیولیتی محسوب می شوند در حد خطرناک خود می باشند. در مورد سه عنصر دیگر وضعیت طبقه بندی متفاوت می باشد. به غیر از یکی از نمونه ها که حد متوسط را برای Mn نشان می دهد بقیه در طبقه درجه آلودگی کم خاک جای می گیرند و عناصر Pb و Zn حد طبیعی خود را بر اساس این طبقه بندی دارند. از دیگر معیارهایی که می توان بر اساس آن میزان آلودگی و یا به عبارت دیگر میزان غنی شدگی عناصر را نسبت به مقدار طبیعی خود سنجید، فاکتور غنی شدگی یا (Enrichment factor) می باشد. این فاکتور از رابطه زیر محاسبه می شود:

$$Ef = \frac{Sc}{Rc} \quad (3-4)$$

جدول ۴-۸- استاندارد G.L.C برای عناصر مورد نظر

استاندارد	درجه آلودگی خاک	Cr	Mn	Ni	Pb	Zn
G.L.C.	خاک طبیعی	1000	500	20	200	250
	کم	200	1000	50	500	500
	متوسط	500	2000	200	1000	1000
	زیاد	2500	1%	1000	5000	5000
	خیلی زیاد	>2500	>1%	>1000	>5000	>5000

جایی که Ef فاکتور غنی شدگی، Sc غلظت عنصر در خاک، Rc غلظت عنصر در ماده مرجع می باشد.

غلظت ماده مرجع را معمولاً میانگین جهانی غلظت عناصر موجود در شیل در نظر می گیرند. جدول ۹-۴ مقدار غنی شدگی را در خاکهای منطقه برای عناصر فرعی Cr، Mn، Co، Ni، Pb، Zn و P نشان می دهد. غلظت مرجع به کار رفته در این فرمول، میزان متوسط غلظت این عناصر در شیل می باشد که توسط کراسکف و برد (Krauskopf and Bird 1975) ارائه شده است.

جدول ۹-۴- محاسبه فاکتور غنی شدگی برای عناصر مختلف در خاکهای منطقه

عنصر	نمونه های خاک									
	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8	S9	S10
Cr	8.44	4.35	10.8	7.17	26	12	8.19	6.63	6.9	12.1
Mn	0.966	1.29	0.97	0.95	1.11	1.04	1.14	1.17	0.87	1.11
Co	4.28	1.78	2.65	3.01	2.69	3.01	2.11	2.95	3.85	3.04
Ni	18.37	4.32	10.56	11.49	9.39	12.62	6.87	11.19	15.5	12.46
Pb	0.265	0.625	0.39	0.41	0.34	0.36	0.55	0.34	0.33	0.36
Zn	0.714	1.04	0.81	0.8	1.07	0.8	1.23	0.73	0.82	0.85
P	0.181	1.16	0.26	0.21	0.36	0.53	1.1	0.57	0.17	0.28

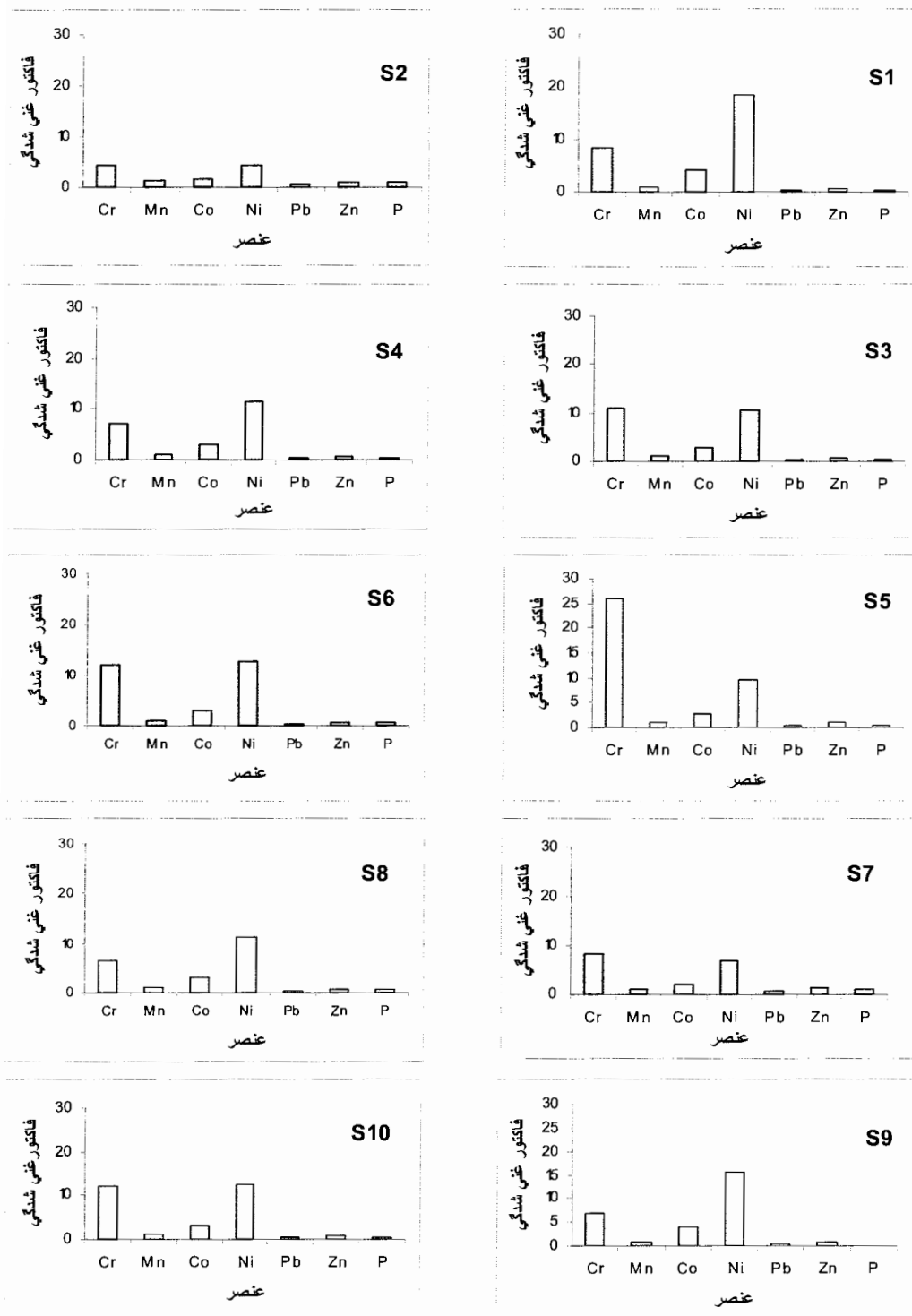
مقادیر غنی شدگی موجود در جدول ۹-۴ برای هر نمونه خاک به صورت نمودار در شکل ۹-۴ آمده است. آنچه در نگاه اول به تمامی نمودارها بر می آید، غنی شدگی بیشتر Cr و Ni در تمامی نمونه ها نسبت به بقیه عناصر ارائه شده می باشد که همانند غلظت آنها، نسبت به Cr رابطه معکوس و نسبت به Ni رابطه مستقیم با ارتفاع دارد. بعد از این دو عنصر Co غنی شدگی بیشتری را در بین عناصر فرعی و سنگین اندازه گیری شده در این پارامتر نشان می دهد. بقیه عناصر از نظر غنی شدگی بسیار ضعیف بوده و مقادیر بالایی را نسبت به مقدار زمینه نشان نمی دهند. غنی شدگی بالاتر Cr، Ni و Co که از عناصر سنگین و سمی محسوب می شوند نشان دهنده تشکیل خاک در مناطق افیولیتی غنی از فلزات سنگین می باشد.

شاخص دیگری که می تواند درجه آلاینده‌گی خاک را تعیین کند، شاخص زمین انباشتگی یا (Geoaccumulation index) می باشد که توسط مولر (Muller 1979 as cited in Eby 2004) معرفی شده است. شاخص شاخص زمین انباشتگی طبق رابطه زیر تعیین می شود:

$$I_{geo} = \text{Log}_2 \left(\frac{C_n}{1.5B_n} \right) \quad (4-4)$$

که در این رابطه، I_{geo} شاخص انباشتگی، Log_2 لگاریتم بر پایه ۲، C_n غلظت در رسوب و خاک و B_n غلظت زمینه می باشد. مولر (Muller 1979) براساس این شاخص، خاکها را از نظر درجه آلودگی به شش کلاس طبقه بندی نموده است. جدول ۴-۱۰ طبقه بندی مذکور را نشان می دهد. با استفاده از رابطه ۴-۲، شاخص زمین انباشتگی برای نمونه های خاک مورد مطالعه محاسبه شده و نتایج حاصله در جدول ۴-۱۱ ارائه شده اند. برای غلظت زمینه همانند فاکتور غنی شدگی از غلظت متوسط در شیلها استفاده شده است.

بر اساس نتایج مندرج در جدول ۴-۱۱، ملاحظه می شود که تنها عناصر Cr، Ni و Co مقادیری بالای صفر داشته و بنابراین تنها می توان در مورد میزان آلاینده‌گی این سه عنصر در خاکهای این منطقه بحث کرد و شاخص زمین انباشتگی بقیه عناصر فرعی این جدول (Pb، Mn، Zn و P) زیر صفر بوده و بنابراین غیر آلوده اند. ۸۰ درصد نمونه های خاک از نظر مقدار کروم در حد کمی آلوده تا خیلی آلوده (کلاس ۳) می باشند. یکی از نمونه ها (S5) در حد خیلی آلوده و یکی دیگر از نمونه ها در حد کمی آلوده می باشد. Ni نیز از نظر وضعیت آلودگی شرایط تقریباً مشابهی دارد. ۶۰ درصد نمونه های خاک منطقه فیروزآباد برای Ni در حد کمی آلوده تا خیلی آلوده (کلاس ۳) می باشد. ۳ نمونه در حد خیلی آلوده و یکی از نمونه ها در حد کمی آلوده می باشد. عنصر Co که از دیگر عناصر سنگین فراوان خاکهای مناطق افیولیتی است، در غیر از دو نمونه (S1 و S9) که درجه آلودگی آنها در حد کمی آلوده می باشد، در بقیه نمونه ها در طبقه غیر آلوده تا کمی آلوده جای می گیرند.



شکل ۴-۹- مقدار غنی شدگی برای هر نمونه خاک در منطقه فیروزآباد

جدول ۴-۱۰- جدول درجه آلودگی برای شاخص Igeo (Muller 1979)

شاخص زمین انباشتگی	درجه آلودگی خاک
کمتر از صفر	غیر آلوده
۱-۰	غیر آلوده تا کمی آلوده
۲-۱	کمی آلوده
۳-۲	کمی آلوده تا خیلی آلوده
۴-۳	خیلی آلوده
۵-۴	خیلی آلوده تا شدیداً آلوده
بزرگتر از ۵	شدیداً آلوده

جدول ۴-۱۱- مقدار شاخص انباشتگی برای نمونه های خاک منطقه مورد مطالعه

عنصر	نمونه های خاک									
	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8	S9	S10
Cr	2.49	1.53	2.85	2.26	4.11	3	2.45	2.14	2.2	3
Mn	-0.63	-0.21	-0.62	-0.66	-0.42	-0.53	-0.39	-0.35	-0.78	-0.43
Co	1.51	0.24	0.82	1	0.84	1	0.49	0.98	1.36	1
Ni	3.6	1.52	2.81	2.93	2.64	3.07	2.19	2.9	3.37	3
Pb	-2.5	-1.26	-1.92	-1.85	-2.14	-2.06	-1.43	-2.12	-2.16	-2
Zn	-1.07	-0.52	-0.89	-0.9	-0.49	-0.9	-0.28	-1.04	-0.85	-0.81
P	-3.05	-0.37	-2.53	-2.82	-2.07	-1.5	-0.44	-1.38	-3.11	-2.41

طبقه بندیهای ارائه شده اگر چه عناصر اصلی موجود در خاکهای مناطق افیولیتی را آلوده نشان می دهند اما نمی تواند دلیل قطعی و منطقی بر آلودگی در اینگونه مناطق باشد. مناطق افیولیتی شرایط زمین شناسی و اکولوژیکی خاصی دارند و باید معیارها و استانداردهایی منطبق با شرایط آنها تعریف شود. ممکن است خاکهای غنی از فلز اینگونه مناطق آن طور که باید و شاید در حالت طبیعی خود مشکلات عمده ای ایجاد نکنند و در شکلی قرار داشته باشند که کمترین آسیب را به انسان و محیط زیست وارد کنند. به عنوان مثال لوترموسر (Lottermoser 1997) معتقد است که حضور کروم به صورت سه ظرفیتی به همراه تحرک پذیری پائین آن و نیز جایگاه آن در کانی کرومیت که در برابر هوازگی بسیار مقاوم است به احتمال فراوان از تجمع مقادیر بالای کروم در اطراف گیاهان جلوگیری می کند و بنابراین احتمال وجود غلظتهای بالای کروم در گیاهان محلی و میوه ها بعید به نظر می رسد. البته پیشنهاد می شود که مقدار کروم در میوه ها و گیاهان منطقه نیز اندازه گیری شود تا غلظت عناصر موجود در این منطقه به ویژه عناصر سنگین در گیاهان با استانداردهای جهانی مقایسه شود.

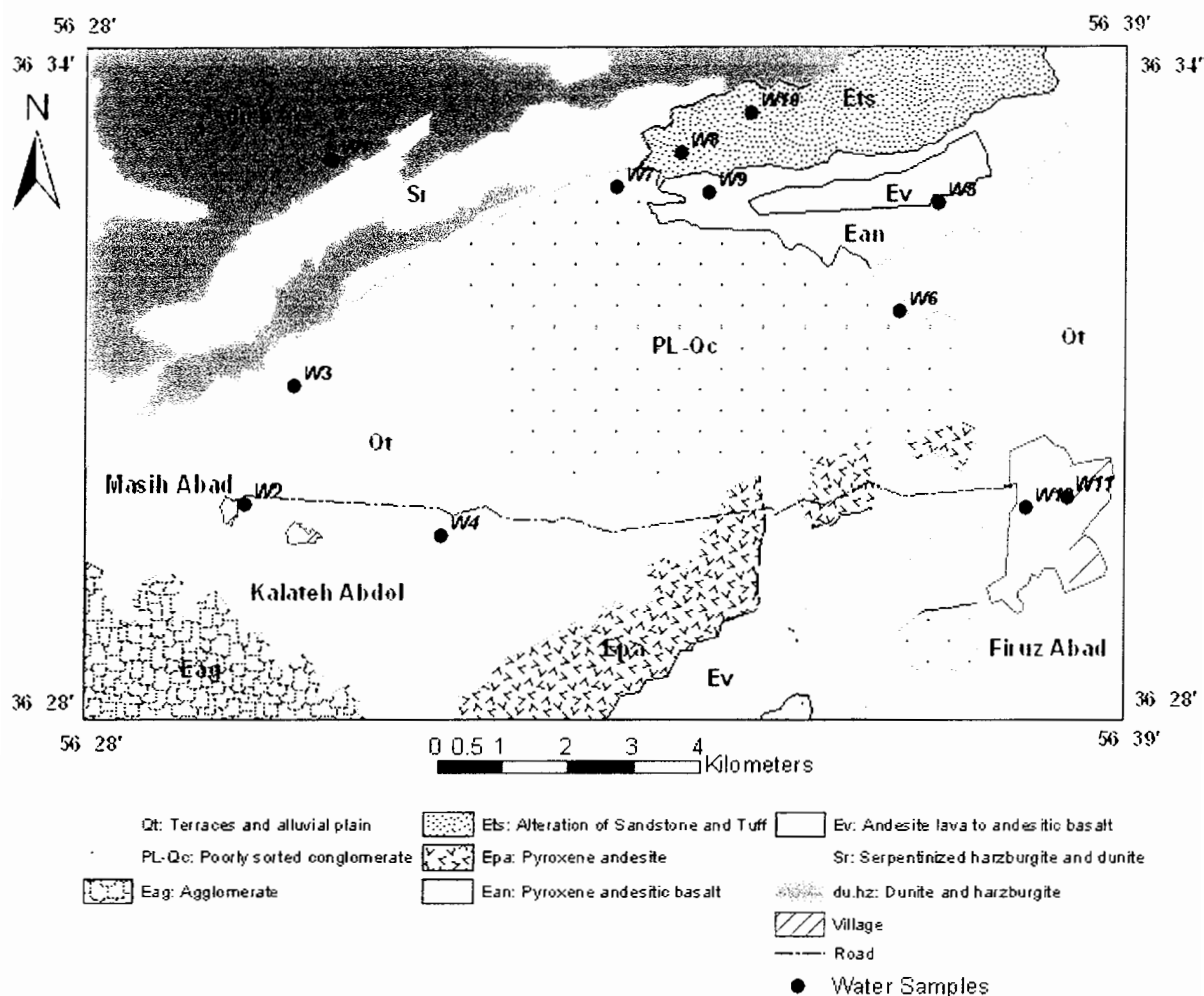
فصل پنجم: بررسی خصوصیات فیزیکی و شیمیایی

آبهای زیرزمینی منطقه مورد مطالعه

۵-۱- مقدمه

به دلیل عدم وجود آب سطحی در منطقه مورد مطالعه، نمونه برداری ها تنها به آب زیرزمینی منطقه محدود شده است. در مجموع ۱۰ نمونه آب با توزیع نسبتاً مناسبی از آبهای زیرزمینی منطقه برداشته شده است. از این تعداد، ۹ نمونه مربوط به چشمه های منطقه و یک نمونه مربوط به چاهی در روستای مسیح آباد می باشد. نمونه برداری در دو نوبت اردیبهشت ۸۴ (پایان فصل پر بارش) و آبان ۸۴ (پایان فصل کم بارش) انجام شده است. کلیه نمونه ها از محل خروجی چشمه ها برداشت شده است.

هدایت الکتریکی (EC) یکی از خصوصیات مهم آب می باشد و دلیل آن رابطه مستقیم این پارامتر با غلظت کل املاح محلول در آب (Total Dissolved Solids) یا TDS می باشد. این پارامتر به آسانی و با دقت بالایی در محل نمونه برداری قابل اندازه گیری است. pH نیز در همین دو دوره زمانی برای ۱۱ نمونه آب از محل خروجی چشمه ها اندازه گیری شد. همچنین درجه حرارت آب در هنگام اندازه گیری دو پارامتر ذکر شده در محل خروجی چشمه ها اندازه گیری شد. شکل ۵-۱ مکانهای نمونه برداری را در منطقه مورد مطالعه نشان می دهد.



شکل ۵-۱- محل نقاط نمونه برداری آب زیرزمینی بر روی نقشه زمین شناسی

۵-۲- پارامترهای اندازه گیری شده در محل نمونه برداری

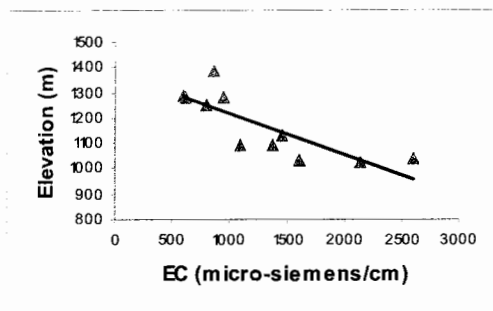
از میان پارامترهای فوق الذکر که برای تمام نمونه های آب زیرزمینی در منطقه مورد مطالعه اندازه گیری شده اند، سه پارامتر هدایت الکتریکی، اسیدیته و درجه حرارت آب در محل نمونه برداری اندازه گیری شده اند. جدول ۵-۱ مقادیر پارامترهای اندازه گیری شده در محل نمونه برداری را در اردیبهشت ماه ۸۴ و آبان ماه ۸۴ به ترتیب در انتهای دو فصل تر و خشک نشان می دهد.

۵-۲-۱- رابطه هدایت الکتریکی و ارتفاع دهانه خروجی چشمه ها

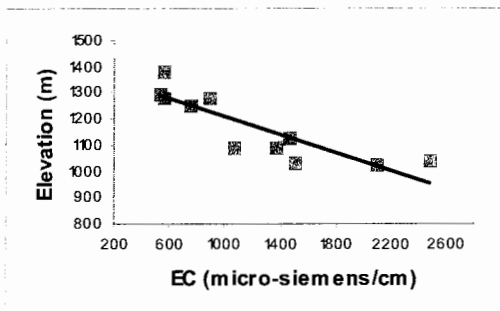
عوامل متعددی بر روی مقدار هدایت الکتریکی آبهای زیرزمینی تأثیر می گذارند که دو تا از مهم ترین آنها لیتولوژی منطقه و طول مسیری است که آب در زیر زمین پیموده است. از آنجائی که در منطقه مورد مطالعه لیتولوژی غالب ، سنگهای اولترامافیکی و مافیکی است بنابراین نقش لیتولوژی و سنگهای موجود در مسیر حرکت آب زیرزمینی کم رنگ تر می شود و پارامتر مهمی که بر روی مقدار هدایت الکتریکی آب تأثیر می گذارد، طول مسیری است که آب طی نموده است. از آنجائی که منطقه مورد مطالعه در دامنه یک منطقه کوهستانی واقع شده است، با افزایش طول مسیر حرکت آب در زیر زمین، ارتفاع منطقه به طور قابل توجهی کم می شود، بنابراین می توان به سادگی نتیجه گرفت که هر چه ارتفاع خروجی چشمه کمتر باشد، طول مسیری که آب در زیر زمین طی نموده است، بیشتر است به همین دلیل رابطه بین هدایت الکتریکی و ارتفاع در دهانه خروجی چشمه ها در شکل ۵-۲ ترسیم شده است.

جدول ۵-۱- مقادیر پارامترهای اندازه گیری شده در محل نمونه برداری

شماره نمونه	ارتفاع دهانه خروجی چشمه (متر)	مقادیر مربوط به اردیبهشت ۱۳۸۴			مقادیر مربوط به آبان ۱۳۸۴		
		EC ($\mu\text{mhos/cm}$)	pH	T $^{\circ}\text{C}$	EC ($\mu\text{mhos/cm}$)	pH	T $^{\circ}\text{C}$
W1	1385	561	9.11	17.5	870	9.54	9.8
W2	1033	1501	8.39	18.5	1611	7.91	19
W3	1091	1064	8.17	16.5	1088	7.75	16
W4	1024	2090	8.07	19	2140	8.13	15.1
W6	1129	1465	8.3	18	1456	8.13	17.4
W7	1281	880	8.2	13	937	7.76	18.4
W8	1283	560	8.48	15.5	609	8.52	16.4
W9	1253	752	8.35	18	794	8.9	15.5
W10	1293	533	8.44	16.5	594	8.17	15.7
W11	1095	1363	8.65	20.5	1371	8.36	19.6
W12	1039	2470	8.28	15	2610	7.82	17.9
میانگین		1203.54	8.4	17.1	1280	8.27	16.43
انحراف معیار		646.27	0.28	2.08	643.19	0.54	2.66
ضریب تغییرات		53.69	3.37	12.19	50.24	6.61	16.20



Nov 2005



May 2005

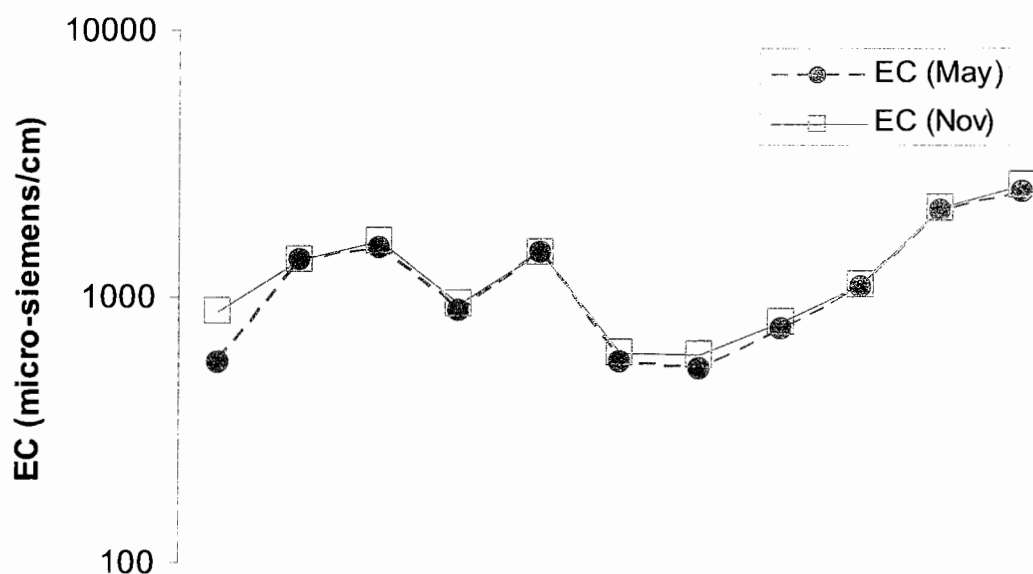
شکل ۵-۲- رابطه بین هدایت الکتریکی و ارتفاع در دو دوره نمونه برداری

همانطور که این شکل نشان می دهد مقدار هدایت الکتریکی با کاهش ارتفاع، افزایش نشان می دهد. علت از این قرار است که هرچه از بالادست به سمت پائین دست حرکت می کنیم طول مسیر حرکت آب زیرزمینی افزایش می یابد در نتیجه آب فرصت بیشتری برای انحلال سنگهای مسیر خود داشته و املاح بیشتری را در خود حل می کند و به همین دلیل به تدریج با بالا رفتن غلظت کل املاح، هدایت الکتریکی نیز به طرف پائین دست افزایش می یابد.

۵-۲-۲- تغییرات هدایت الکتریکی با زمان

شکل ۵-۳ مقادیر هدایت الکتریکی نمونه های آب چشمه های منطقه را برای دو دوره زمانی نشان می دهد. همانطور که در این شکل نشان داده شده است، مقادیر هدایت الکتریکی نمونه های مربوط به آبان ماه ۸۴ در مقایسه با نمونه های اردیبهشت ماه ۸۴ برای تمامی موارد به طور قابل توجهی افزایش نشان می دهند. دلیل این اختلاف معنی دار از این قرار است که نمونه های برداشت شده در اردیبهشت ماه مربوط به انتهای فصل بارش می باشند و در این زمان حداکثر تغذیه به سفره آب زیرزمینی انجام شده است در حالیکه نمونه های برداشت شده در آبانماه مربوط به انتهای فصل خشک می باشند که در این زمان تغذیه ای به سفره آب زیرزمینی انجام نشده است. از آنجایی که هدایت الکتریکی آبهای تغذیه شده (آب ناشی از بارندگی یا ذوب برف ها) بسیار کمتر از هدایت الکتریکی آب زیرزمینی است، عمل تغذیه در فصل زمستان و اوایل بهار باعث رقیق سازی آبهای زیرزمینی شده است و این امر باعث پائین بودن مقدار هدایت الکتریکی در نمونه های اردیبهشت ماه شده است. هم

چنین در اردیبهشت به دلیل فاصله زمانی اندک با زمان تغذیه عمده سفره آب زیرزمینی که در فصل زمستان رخ می دهد، دبی چشمه ها زیاد بوده و آب با سرعت بیشتری در زیرزمین در حال حرکت می باشد و به علت زمان ماندگاری نسبتاً کم، مقادیر هدایت الکتریکی برای نمونه ها کمتر می باشد. در آبانماه و پس از سپری شدن فصل خشک و کم بارش، میزان دبی چشمه ها به طور قابل توجهی کاهش می یابد. این مسأله سرعت حرکت آب را در سفره کاهش و باعث افزایش زمان ماندگاری و غلظت بیشتر آب در این فصل می شود. علاوه بر این نقش رقیق سازی آبهای تغذیه ای که عمدتاً در فصل زمستان و اوایل فصل بهار رخ می دهد در انتهای فصل خشک (آبانماه) وجود ندارد. بنابراین مقادیر هدایت الکتریکی در آبان ماه نسبت به مقادیر اردیبهشت ماه افزایش یافته است.

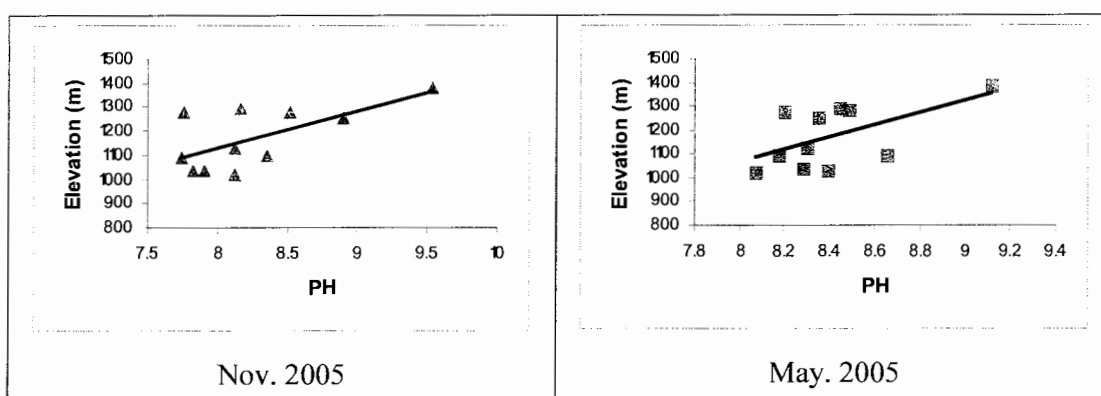


شکل ۵-۳- نمودار شولر مربوط به مقادیر هدایت الکتریکی

۵-۲-۳- رابطه pH با ارتفاع دهانه خروجی چشمه ها

شکل ۵-۴ رابطه بین مقادیر pH با ارتفاع دهانه خروجی چشمه ها را در دو دوره زمانی اردیبهشت و آبانماه سال ۱۳۸۴ نشان می دهد. همانطور که این شکل نشان می دهد در هر دوره زمانی مقادیر pH با ارتفاع رابطه مستقیمی نشان می دهند. علت رابطه مستقیم pH آب چشمه ها با ارتفاع دهانه خروجی چشمه ها را می توان به صورت زیر بیان نمود.

مناطق مرتفع تر از سنگهای اولترامافیکی تشکیل شده اند و از حجم این سنگها به سمت پائین دست کاسته می شود و سنگهای مافیک و حدواسط جای آنها را می گیرند. بنابراین آبهای در تماس با این سنگهای اسیدی تر pH کمتری دارند. در این مناطق غلظت بی کربنات به طور نسبی بالا می باشد همانطور که اندازه گیری نمونه های منطقه این مطلب را نشان می دهد) و بالا بودن بی کربنات باعث افزایش قلیالیت آب می شود. هر چه از توده های اولترامافیکی فاصله گرفته شود، مقدار این آنیون به طور قابل ملاحظه ای کمتر می شود و این امر باعث کاهش نسبی pH آب می شود.

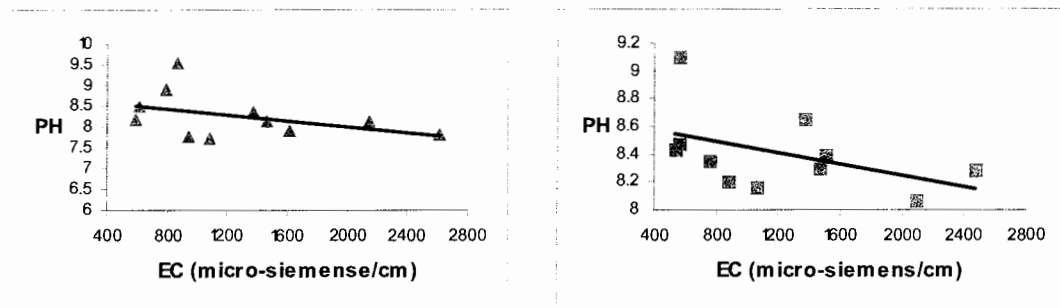


شکل ۴-۵- رابطه بین pH با ارتفاع دهانه خروجی چشمه ها در دو دوره نمونه برداری

۴-۲-۵- رابطه هدایت الکتریکی با pH

شکل ۴-۵-۵- رابطه بین هدایت الکتریکی و pH آب چشمه ها را در دو دوره زمانی نمونه برداری نشان می دهد. همانطور که قبلاً ذکر شد، مناطق مرتفع منطقه از سنگهای اولترامافیکی تشکیل شده است و هر چه به سمت مناطق پائین دست حرکت می کنیم، به تدریج از حجم این توده های اولترامافیکی کاسته و لیتولوژی تدریجاً به سنگهای مافیک و حتی حدواسط تبدیل می شود. مقدار pH آب چشمه ها از خواص سنگهای مسیر خود تبعیت می کند به طوری که در چشمه های مناطق بالادست که عمدتاً از سنگهای اولترامافیکی منشأ گرفته اند مقدار pH بیشتر و به تدریج که به سمت چشمه های مناطق پائین دست که سنگهای اولترامافیکی از گسترش چندانی برخوردار نیستند و سنگهای مافیک و حدواسط جای آنها را می گیرند، حرکت می شود مقدار pH آب چشمه ها کاهش می یابد. از طرف دیگر همانطور که در مبحث رابطه هدایت الکتریکی با ارتفاع دهانه خروجی چشمه ها ذکر شد در

مناطق پائین دست آب خروجی از چشمه ها مسیر طولانی تری را طی نموده است و این امر باعث بالا بودن هدایت الکتریکی آنها می باشد. با توجه به مطالب فوق الذکر، رابطه معکوس مقادیر هدایت الکتریکی با مقادیر pH آب چشمه ها کاملاً منطقی می باشد.



Nov 2005

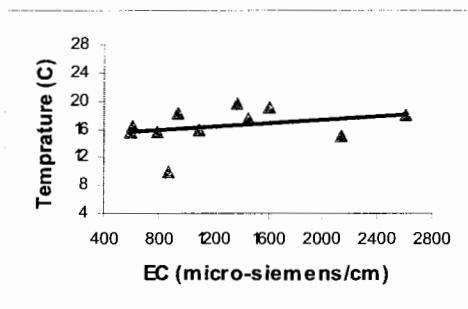
May 2005

شکل ۵-۵- رابطه بین هدایت الکتریکی با pH در دو دوره نمونه برداری

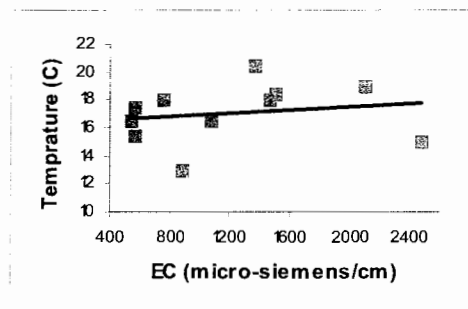
۵-۲-۵- رابطه هدایت الکتریکی با درجه حرارت آب

شکل ۵-۶ رابطه هدایت الکتریکی را با درجه حرارت در دو دوره نمونه برداری اردیبهشت ماه و آبان ماه ۸۴ نشان می دهد. همانطور که این شکل نشان می دهد مقدار هدایت الکتریکی به میزان اندکی با افزایش دما افزایش می یابد. رابطه نسبتاً محسوسی بین مقادیر هدایت الکتریکی و درجه حرارت آب وجود دارد که دو دلیل برای آن وجود دارد: یکی اینکه با افزایش دما، توانایی انحلال آب بیشتر می شود. دومین دلیل که به نظر می رسد همخوانی بیشتری با این روند داشته باشد، افزایش درجه حرارت آب با کاهش ارتفاع می باشد. هر چه به سمت مناطق کم ارتفاع تر حرکت کنیم متوسط درجه حرارت هوا بیشتر می شود و درجه حرارت آب زیرزمینی نیز از متوسط درجه حرارت هوا که با سنگهای مسیر حرکت آب به تعادل دمایی رسیده، تبعیت می کند. شکل ۵-۷ نیز همین رابطه معکوس بین ارتفاع و درجه حرارت آب را نشان می دهد. بنابراین هر قدر دهانه خروجی چشمه به نقاط مرتفع تر نزدیکتر باشد، درجه حرارت آب کمتر و فاصله ای که آب در زیر زمین طی کرده است کمتر می باشد بنابراین مقدار هدایت الکتریکی کمتر می شود و بالعکس در مناطق پائین دست که متوسط درجه حرارت هوا بیشتر است، متوسط درجه حرارت آبهای زیرزمینی نیز بیشتر می شود و از

آنجائی که آب زیرزمینی فاصله طولانی تری را طی نموده است، هدایت الکتریکی بالاتری را شامل می شود.

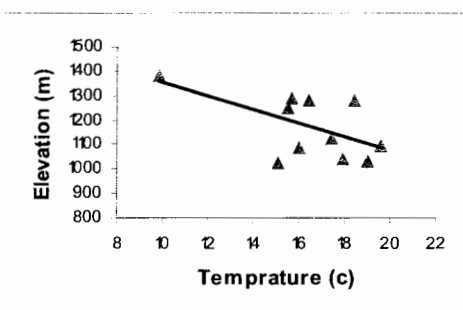


Nov 2005

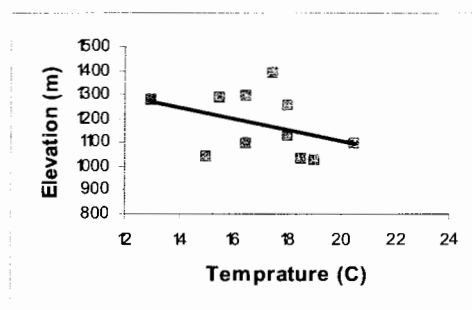


May 2005

شکل ۵-۶- رابطه بین هدایت الکتریکی با درجه حرارت آب در دو دوره نمونه برداری



Nov 2005



May 2005

شکل ۵-۷- رابطه بین دمای آب با ارتفاع دهانه خروجی چشمه ها در دو دوره نمونه برداری

۵-۳- بررسی غلظت یونهای اصلی در چشمه های منطقه مورد مطالعه

همانطور که قبلاً ذکر شد ۶ نمونه از آب چشمه های منطقه جهت تعیین غلظت یونهای اصلی در آزمایشگاه علم و فناوری استان سمنان مورد آزمایش قرار گرفت.

جدول ۵-۲ غلظت یونهای اصلی اندازه گیری شده در آبهای منطقه مورد مطالعه را برحسب میلی گرم در لیتر نشان می دهد. همانطور که در جدول ۵-۲ نشان داده شده است برای تمام کاتیونها و آنیونها

مقادیر میانگین، انحراف از معیار و ضریب تغییرات محاسبه شده است. ملاحظه می شود که بالاترین ضریب تغییرات مربوط به CO_3 و کمترین آن مربوط به HCO_3^- می باشد.

جدول ۵-۲- غلظت یونهای اصلی در آبهای منطقه مورد مطالعه

غلظت یونهای اصلی (برحسب میلی گرم بر لیتر)									
Sample No	Na^+	K^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}	NO_3^-	SO_4^{2-}	Cl^-	CO_3^{2-}	HCO_3^-
W1	69	3.3	95	8	1.2	46	80	50	410
W2	221	5.6	60	26	10	264	205	10	285
W4	356	1.9	30	24	14	248	360	20	295
W6	225	2.3	27	14	12.8	185	165	10	330
W7	67	2	80	16	1.2	52	54	0	400
W11	325	1	24	18	7.6	195	270	15	205
Mean	210.5	2.68	52.67	17.67	7.8	165	189	17.5	320.83
St. Dev.	122.65	1.61	30.29	6.62	5.57	94.78	115.53	17.25	77.03
Coeff. of Variations	58.26	59.97	57.51	37.48	71.48	57.44	61.12	98.56	24.01

جدول ۳-۵ غلظت یونهای اصلی برحسب میلی اکی والان بر لیتر (epm) و درصد خطای آزمایش محاسبه شده برای نمونه های مختلف نشان می دهد.

جدول ۳-۵- غلظت یونهای اصلی (برحسب میلی اکی والان بر لیتر) در آبهای منطقه مورد مطالعه

غلظت یونهای اصلی (برحسب میلی اکی والان بر لیتر)										
Sample No	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	CO ₃ ²⁻	HCO ₃ ⁻	%Error
W1	3	0.08	7.91	0.4	0.02	0.95	2.25	1.66	6.72	1.89
W2	9.6	0.14	5	1.3	0.16	5.5	5.77	0.33	4.67	2.39
W4	15.47	0.05	2.5	1.2	0.22	5.16	10.14	0.66	4.84	8.98
W6	9.78	0.06	2.25	0.7	0.21	3.85	4.65	0.33	5.41	12.18
W7	2.91	0.05	6.66	0.8	0.02	1.08	1.52	0	6.56	12.74
W11	14.13	0.025	2	0.9	0.12	4.06	7.6	0.5	3.36	8.59

با توجه به شکل ۵-۸ سه تیپ آب در منطقه قابل تمایز است:

الف- تیپ کلرور سدیک:

شکل ۵-۸- الف نمودارهای استیف نمونه های W11، W2 و W4 را نشان می دهد. این نمونه ها در مناطق پائین دست افیولیتی و از داخل روستاها و یا نزدیکی آنها برداشت شده اند و فاصله زیادی با توده های اولترامافیکی دارند. نمونه هایی که از مناطق افیولیتی فاصله بیشتری دارند غلظت Na و K در آنها بیشتر می باشد. بزرگتر بودن شکل و ابعاد نمودارهای این تیپ نسبت به دیگر تیپ ها حاکی از غلظت کل بیشتر عناصر در این نمونه ها می باشد که نشان دهنده فاصله زیادتر حرکت آب در زیر زمین و انحلال بیشتر مواد مسیر خود می باشد.

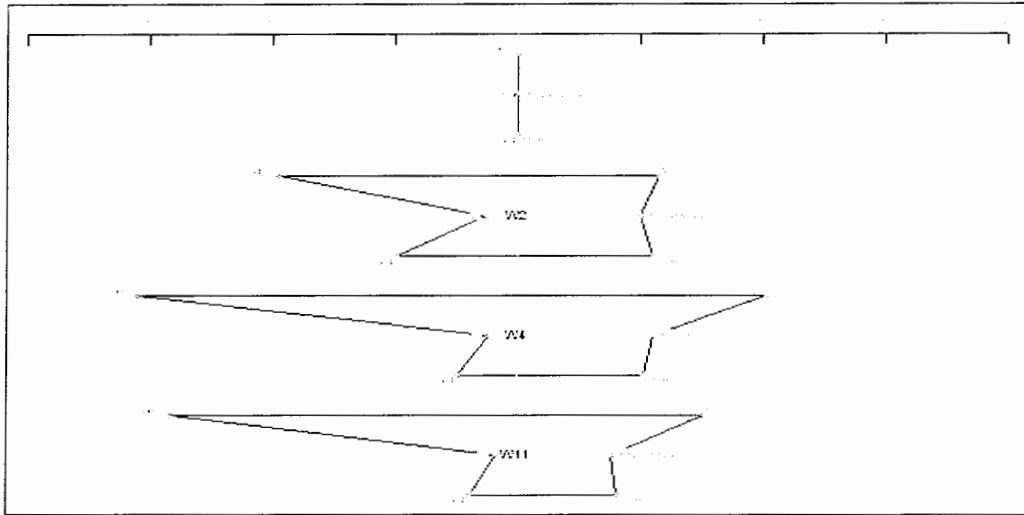
ب- تیپ بی کربناته منیزیک

شکل ۵-۸- ب نمودارهای استیف نمونه های W1 و W7 را نشان می دهد. این نمونه ها یا در داخل توده های اولترامافیکی (W1) واقع شده اند و یا فاصله بسیار کمی با این توده ها دارند. بنابراین غلظت یونهای همچون بی کربنات و منیزیم در آنها به شدت بالا می باشد. فانتنی و همکاران (Fantoni et al. 2002) معتقدند این آبها از تماس با سنگهای سرپانتینیتی و اولترامافیکی به وجود می آیند و به دلیل شرایط اکسایش زیاد در آنها کروم شش ظرفیتی بسیار پایدار است.

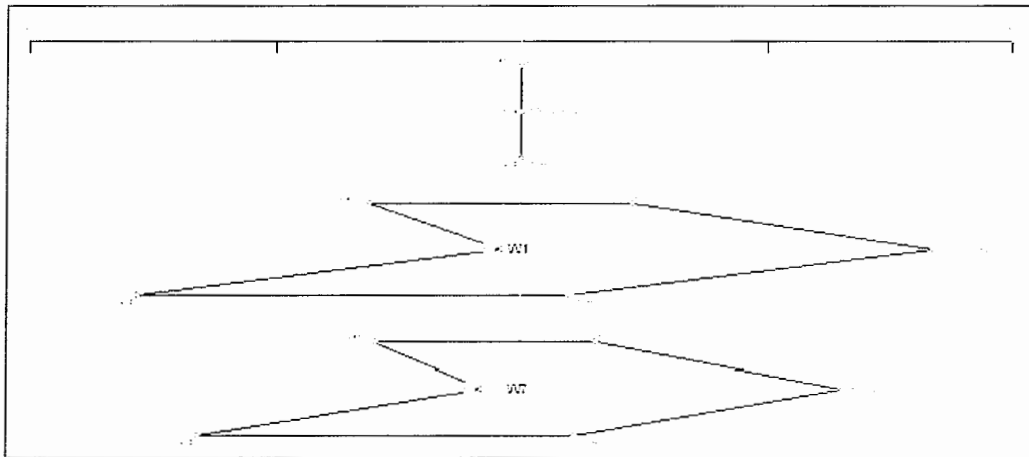
ج- تیپ بی کربناته سدیک

شکل ۵-۸- ج نمودارهای استیف نمونه W6 را نشان می دهد. این نمونه در مناطق مرکزی و از داخل رسوبات کنگلومرایی خارج می شود. این چشمه فاصله ای برابر با توده های اولترامافیکی شمالی و مافیک تا حدواسط جنوبی دارد.

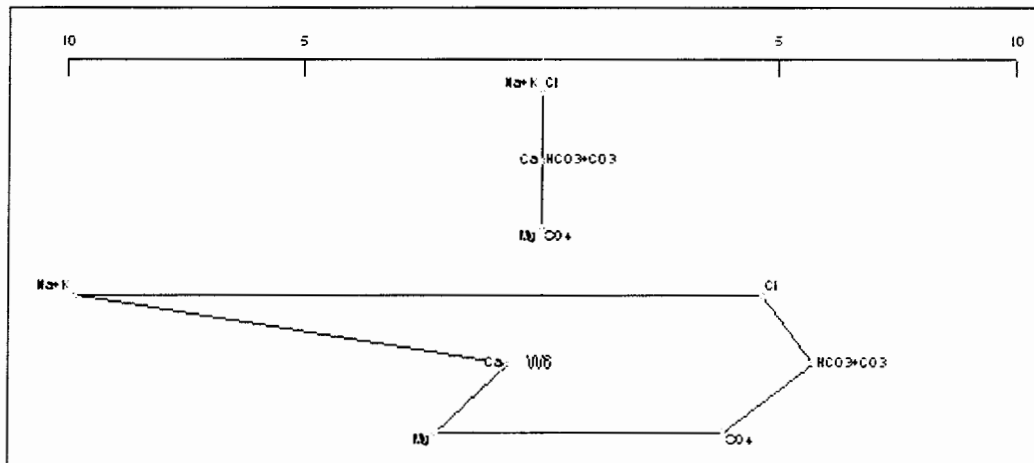
شکل ۵-۹ نمودار پایپر را برای نمونه های آب زیرزمینی منطقه نشان می دهد. نکته بارز در این نمودار پراکندگی نقاط بوده که در نتیجه تنوع در لیتولوژیهای مختلف حاصل شده است.



الف

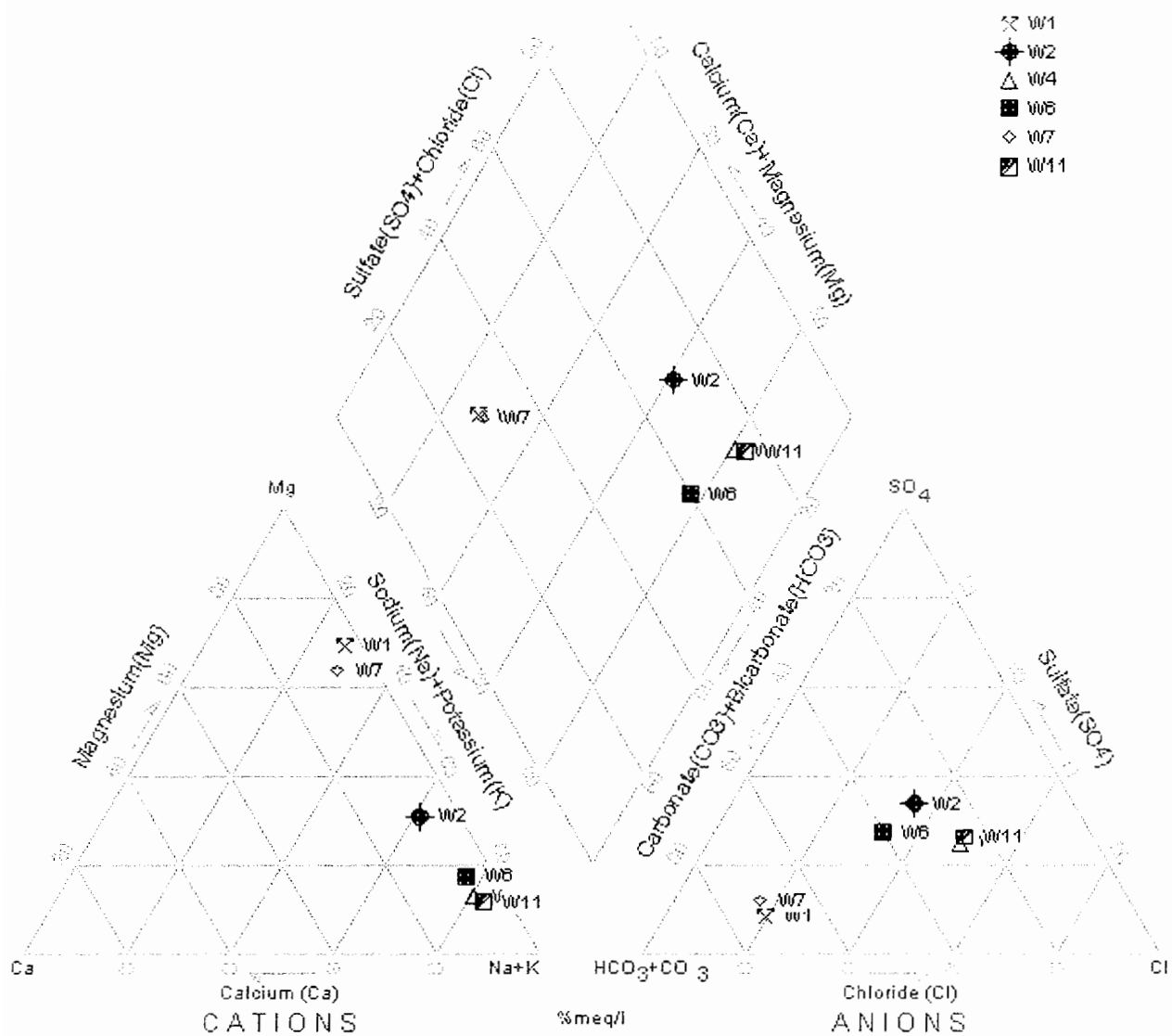


ب



ج

شکل ۵-۸- نمودار استیف برای نمونه های آب منطقه مورد مطالعه

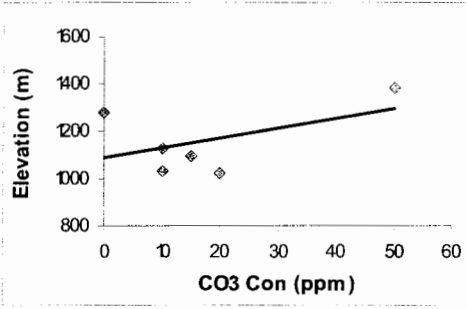
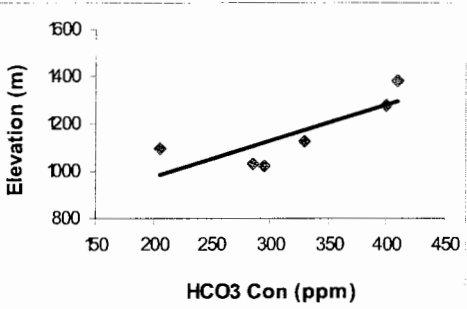
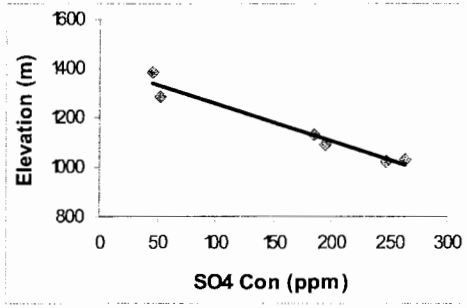
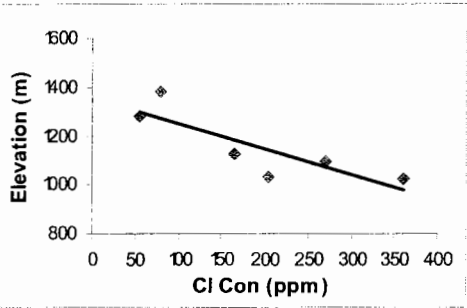
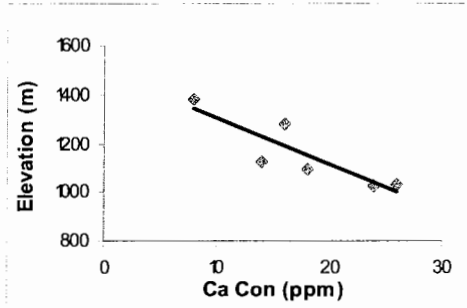
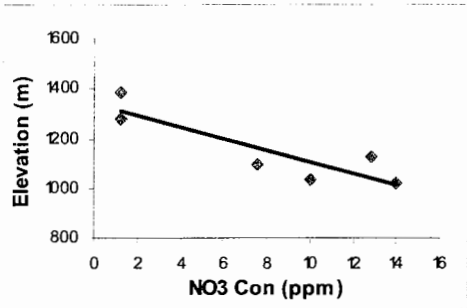
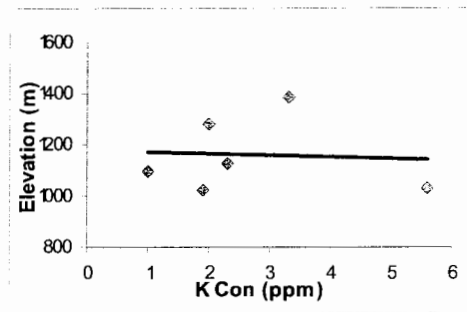
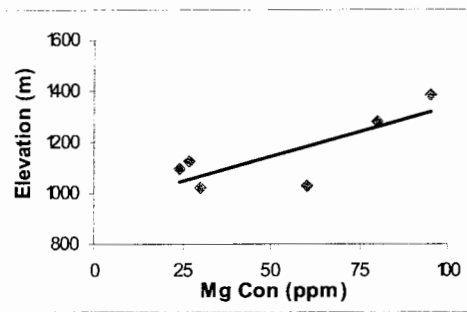


شکل ۵-۹- نمودار پایپر برای نمونه های آبهای منطقه مورد مطالعه

۵-۴- رابطه یونهای اصلی با ارتفاع دهانه خروجی چشمه ها

همانطور که در مورد هدایت الکتریکی (بخش ۵-۲-۱) ارائه شد، با توجه به اینکه منطقه مورد مطالعه در دامنه ارتفاعات واقع شده است، هرچه از این ارتفاعات فاصله گرفته شود، ارتفاع محل کم می شود و فاصله ای که آب در زیر زمین طی نموده است بیشتر می شود. افزایش فاصله ای که آب در زیر زمین طی نموده است باعث افزایش زمان تماس آب با مواد تشکیل دهنده لایه آبدار می شود که این امر به نوبه خود باعث انحلال بیشتر مواد و بالا رفتن غلظت آنها در آب زیرزمینی می شود. البته با کاهش ارتفاع و دور شدن از سنگهای اولترامافیکی، به علت ورود عناصر جدید به آب زیرزمینی و تحولات شیمیایی، عناصری که منشأ اصلی آنها سنگهای اولترامافیکی بوده است به تدریج غلظت آنها کم می شود. البته در خصوص کاهش غلظت عناصر مذکور و نقش میرائی به علت مخلوط شدن آب با آبهای فقیر از این عناصر را نیز باید ذکر نمود. شکل ۵-۱۰ تغییرات غلظت عناصر اصلی و آنیونها را نسبت به ارتفاع نشان می دهد.

همانطور که از این نمودارها بر می آید غلظت یونهای Mg^{2+} ، CO_3^{2-} و HCO_3^- با افزایش ارتفاع، افزایش و یونهای Ca^{2+} ، NO_3^- ، SO_4^{2-} و Cl^- کاهش می یابند. همانطور که قبلاً ذکر شد، مناطق مرتفعتر از سنگهای اولترامافیکی تشکیل یافته اند و به تدریج به سمت پائین دست از حجم آنها کاسته می شود. بنابراین آبهای خروجی از چشمه های این مناطق در اثر تماس با سنگهای اولترامافیکی از نظر Mg^{2+} و HCO_3^- غنی می باشند. سنگهای روشنتر معمولاً از نظر غلظت یونهای Ca^{2+} ، NO_3^- ، Cl^- و SO_4^{2-} نسبت به سنگهای اولترامافیکی غنی ترند و بنابراین آبهای در تماس با آنها از نظر این یونها غنی می گردند و به سمت پائین دست غلظت بیشتری نشان می دهند.



شکل ۵-۱۰- رابطه بین غلظت عناصر اصلی و آنیونها نسبت به ارتفاع

۵-۵- بررسی غلظت عناصر سنگین در چشمه های منطقه مورد مطالعه

جهت بررسی غلظت عناصر سنگین در آبهای منطقه افیولیتی مورد مطالعه، تعداد ۱۰ نمونه آب شامل ۹ نمونه از چشمه های منطقه و ۱ نمونه از چاه موجود در یکی از روستاهای واقع در منطقه که در مرحله دوم و در نیمه دوم آبان ماه ۱۳۸۴ برداشت شده بود جهت تعیین دقیق غلظت آنها توسط دستگاه ICP به آزمایشگاه تجزیه آب دانشگاه نیوکاسل انگلستان فرستاده شد. جدول ۴-۵ غلظت این عناصر سنگین را به همراه عناصر اصلی Ca، Mg و Al که از غلظتهای قابل توجهی برخوردارند را نشان می دهد. برای این مقادیر پارامترهای آماری میانگین، انحراف معیار و ضریب تغییرات محاسبه شده است.

جدول ۴-۵- غلظت یونهای عناصر سنگین و اصلی در آبهای منطقه مورد مطالعه در مرحله دوم

غلظت عناصر سنگین و اصلی در آبهای منطقه مورد مطالعه (برحسب ppb)										
Sample No	Cr	Ni	Co	Pb	Zn	Al	Mg*	Ca*	Fe*	Mn*
W1	130	15.2	12	3	2	5	125	9.2	0.075	0.051
W2	7	8.5	5.5	6	5	12	66.4	29	0.005	0.021
W3	32	1.1	3.75	4	3	14	39.2	20.8	0.16	0.15
W4	5	4.7	4	6	12	9	34.4	25.2	0.007	0.018
W5	40	39.2	7.5	3	6	10	84	22.6	0.105	0.172
W6	11	9.9	2.75	4	7	17	31.5	13	0.065	0.032
W7	74	41.3	8	4	8	6	108	12.8	0.087	0.17
W8	82	45.7	6	3	5	5	115	10.3	0.08	0.185
W9	55	30.1	5.4	5	7	6	84.3	27.5	0.07	0.161
W10	63	39.7	6.25	3	4	6	117	10.6	0.08	0.165
Mean	49.9	23.54	6.115	4.1	5.9	9	80.48	18.1	0.07	0.112
St. Dev.	39.45	17.308	2.63	1.2	2.8	4.19	36.08	7.71	0.04	0.071
Coeff. Of Variation	79.07	73.53	43.06	29.2	48.23	46.55	44.83	42.61	60.83	63.67

* برحسب میلی گرم بر لیتر

بالاترین غلظت میانگین مربوط به Mg و کمترین آن مربوط به Pb می شود. Cr نیز بالاترین ضریب تغییرات را به خود اختصاص داده در حالیکه Pb کمترین آن را دارا می باشد. جدول ۵-۵ ماتریس همبستگی عناصر سنگین و اصلی اندازه گیری شده به همراه ۲ پارامتر هدایت الکتریکی (EC) و غلظت یون هیدروژن (pH) نشان می دهد.

جدول ۵-۵- ماتریس همبستگی برای عناصر سنگین و اصلی موجود در آبهای زیرزمینی منطقه مورد مطالعه

	Cr	Ni	Co	Pb	Zn	Al	Mg	Ca	Fe	Mn	EC	pH
Cr	1											
Ni	0.49	1										
Co	0.85	0.36	1									
Pb	-0.67	-0.57	-0.47	1								
Zn	-0.53	-0.05	-0.43	0.59	1							
Al	-0.75	-0.65	-0.66	0.29	0.06	1						
Mg	0.87	0.75	0.80	-0.60	-0.45	-0.85	1					
Ca	-0.66	-0.39	-0.40	0.78	0.39	0.30	-0.55	1				
Fe	0.32	0.20	0.082	-0.66	-0.52	0.064	0.13	-0.33	1			
Mn	0.38	0.77	0.136	-0.58	-0.24	-0.44	0.50	-0.23	0.68	1		
EC	-0.14	0.035	-0.08	-0.13	-0.40	0.020	0.069	0.19	0.25	0.27	1	
pH	0.69	0.013	0.69	-0.53	-0.55	-0.20	0.49	-0.67	0.029	-0.25	-0.32	1

۵-۵-۱- هدایت الکتریکی (EC)

همانطور که این جدول نشان می دهد، هیچکدام از عناصر اصلی و سنگین رابطه قوی ای با هدایت الکتریکی (EC) نشان نمی دهند، اما در این بین عناصر Ca، Fe و Mn تقریباً رابطه ای مثبت تری را دارا می باشد. رابطه مثبت اما ضعیف Fe و Mn نیز نشان دهنده اینست که این عناصر در ایجاد این مقادیر بالای EC تأثیر گذارند. اکسیدهای آهن و منگنز از مهمترین جاذب ها در محیطهای آبگین هستند و شاید دلیل عمده آن جذب فلزات مختلف به این ترکیبات می باشد. همچنین Ca که انحلال پذیری آن می تواند در افزایش EC نقش داشته باشد. سایر عناصر به خصوص عناصر سنگین رابطه

خاصی نشان نداده و بنابراین نقشی در مقدار هدایت الکتریکی ندارند. این برخلاف نظر ویرکیوتیه و سیلانپا (Virkyute and Sillanpaa 2006) می باشد که معتقدند بیشترین مقدار عناصر سنگین در مکانهایی یافت شده است که بالاترین مقدار EC را دارا می باشند.

۵-۲-۵- pH

همبستگی pH با عناصر سنگین و اصلی اندازه گیری شده در منطقه نشان می دهد که pH رابطه نسبتاً مثبت و خوبی با عناصر Cr و Co و Mg را دارا بوده و در عوض با عناصر Zn، Pb و Ca را منفی نشان می دهد. این رابطه منفی در سطحی پائینتر برای عناصر Al و Mn نیز وجود دارد. عناصر Cr، Co و Mg از عناصر فراوان در مناطق افیولیتی می باشند که به pH وابسته اند. اما برای Ni که از دیگر عناصر خاص این مناطق است رابطه ضعیفی دیده می شود. همانطور که مشاهده می شود عناصری که اغلب در سنگهای اسیدی تر در غلظتهای بالاتری یافت می شوند با pH رابطه معکوس دارند و مقادیر بالاتر آنها در pH های پائینتر دیده می شوند در حالیکه عناصری همچون Cr، Co و Mg که خاستگاه اصلی آنها سنگهای اولترامافیکی است (به استثنای Ni) غلظتهای بالاتر خود را در pH های بالاتر دارا می باشند.

۵-۳-۵- روابط متقابل عناصر سنگین و اصلی در آبهای زیرزمینی منطقه مورد مطالعه

با توجه به جدول ۵-۵ بهترین همبستگی ها را در بین عناصر مختلف در بین عناصر (Mg و Cr)، (Co و Cr) و (Mg و Co)، (Ca و Pb)، (Mn و Ni)، (Mg و Ni)، (Fe و Mn)، (Pb و Zn)، (Mg و Mn) و (Ni و Cr) وجود دارد. همانطور که مشاهده می شود عناصری که اغلب در مناطق اولترامافیکی در غلظتهای بالایی یافت می شوند (مانند Cr، Co، Mg و Ni) همبستگی مثبت خوبی با یکدیگر نشان می دهند. این روابط مثبت نیز برای عناصری که در سنگهای روشنتر فراوانترند مانند Zn، Pb، Al و Ca در سطحی پائینتر با یکدیگر وجود دارد.

بهترین همبستگی های منفی نیز به ترتیب در بین عناصر (Mg و Al)، (Cr و Al)، (Cr و Pb)، (Al و Co)، (Co و Cr)، (Ca و Cr)، (Fe و Pb)، (Ni و Al)، (Mg و Pb)، (Mn و Pb)، (Pb و Ni)، (Mg و Ca)، (Zn و Cr)، (Fe و Zn) وجود دارد. این روابط منفی قوی اغلب در رابطه مستقیم بین عناصر فراوان در مناطق

افیولیتی با عناصری که در سنگهایی روشنتر فراوانترند مشاهده می شود. در اینجا نیز رفتار عناصر با یکدیگر مشابه آن چیزی است که در بحث خاک وجود داشت (به بخش ۴-۲-۱ رجوع شود). بنابراین نقش لیتولوژی و برخورد آب با سنگها و کانیهای مسیر حرکت آب در زیر زمین نقش بسیار مهمی در ایجاد چنین رفتار مشابهی دارد. Ca و Mg در ارتباط با یکدیگر و نسبت به دیگر پارامترها رفتاری کاملاً مخالف نشان می دهند.

۵-۶- رفتار کروم در آبهای زیرزمینی منطقه مورد مطالعه

شکل ۵-۱۱ رابطه غلظت کروم را نسبت به دیگر عناصر سنگین و اصلی اندازه گیری شده در منطقه نشان می دهد که در اینجا رفتار آنها یک به یک بررسی می شود:

الف- رابطه کروم با نیکل

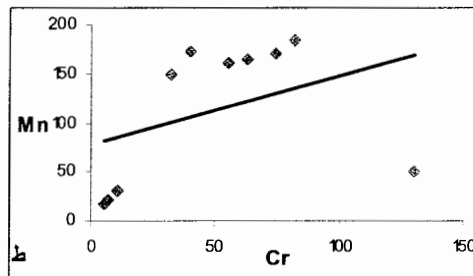
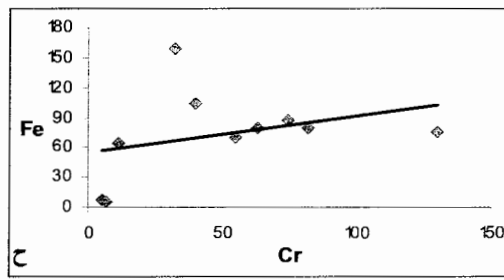
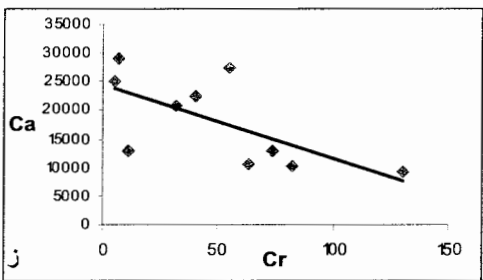
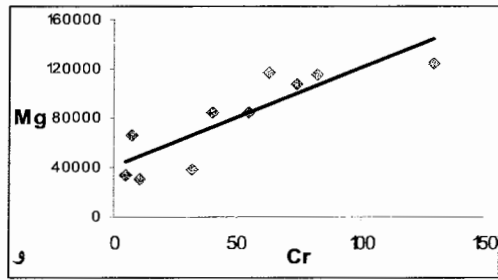
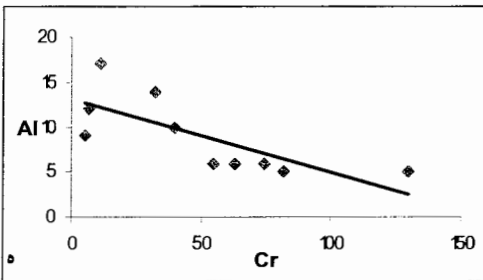
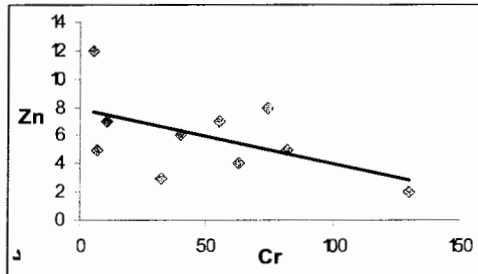
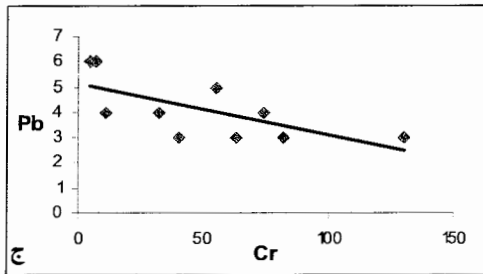
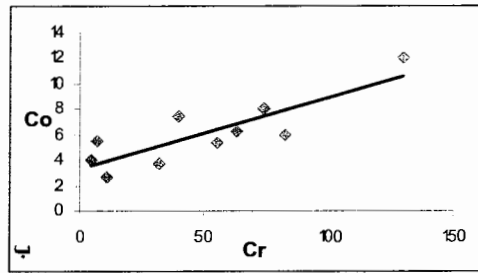
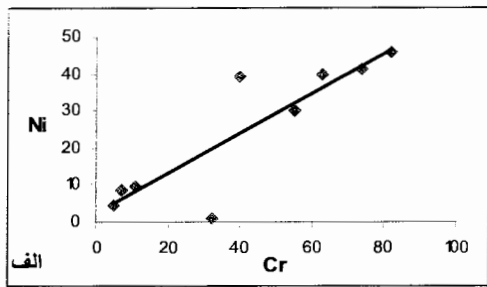
شکل ۵-۱۱- الف رابطه غلظت Cr با عنصر Ni نشان می دهد. Ni از عناصر سنگینی است که عمدتاً در اینگونه مناطق یافت می شود و در اینجا نیز رابطه نسبتاً خوبی با Cr نشان می دهد. نمونه شماره یک به دلیل آنومالی Cr تنها از این رابطه حذف می گردد.

ب- رابطه کروم با کبالت

شکل ۵-۱۱- ب رابطه غلظت Cr با Co را نشان می دهد. Co که همچون نیکل از عناصر عمده ای است که در این مناطق در غلظتهای بالایی وجود دارد و رابطه بسیار خوبی با Cr نشان می دهد. به طور کلی Co در حد بسیار بالایی همان رفتاری را نسبت به پارامترهای دیگر نشان می دهد که Cr با آنها دارد.

ج- رابطه کروم با سرب

شکل ۵-۱۱- ج رابطه بین Cr و Pb را نشان می دهد. Pb از عناصری است که اغلب در محیطهای اسیدی تر یافت می شود و بنابراین با عنصر Cr که اغلب در مناطق افیولیتی فراوان تر است رابطه معکوس نشان می دهد.



شکل ۵-۱۱- رابطه غلظت کروم نسبت به عناصر سنگین اصلی مورد نظر در منطقه مورد مطالعه

د- رابطه کروم با روی

شکل ۵-۱۱- د رابطه بین Cr و Zn را نشان می دهد. همانند Pb، Zn نیز رابطه معکوسی با Cr نشان می دهد. Zn و Pb از عناصری هستند که خصوصیات ژئوشیمیایی مشابهی داشته و اکثراً با هم یافت می شوند و در اینجا نیز تقریباً یک رابطه مشابهی با عنصر Cr نشان می دهد.

ه- رابطه کروم با آلومینیوم

شکل ۵-۱۱- ه رابطه Cr با Al را نشان می دهد. Al نیز از عناصری است که در محیطهای با لیتولوژی اسیدی تر در مقادیر بیشتری یافت می شود و در اینجا نیز به همین دلیل با عنصر Cr رابطه معکوس قوی نشان می دهد.

و- رابطه کروم با منیزیم

شکل ۵-۱۱- و رابطه Cr با Mg را نشان می دهد. نیز همانند Cr، Co و Ni از عناصر فراوان در مناطق افیولیتی است که در این منطقه بالاترین غلظت را در آب دارا می باشد. به همین دلیل رابطه مثبت و بسیار خوبی با نشان Cr نشان می دهد.

ز- رابطه کروم با کلسیم

شکل ۵-۱۱- ز رابطه عنصر Cr با Ca را نشان می دهد. Cr رابطه معکوس قوی با Ca نشان می دهد. بنابراین احتمال وقوع این دو عنصر در کنار هم بسیار ضعیف است زیرا کروم اکثراً در داخل دونیت ها یافت می شوند که فاقد کلسیم می باشند بنابراین با کلسیم رابطه منفی نشان می دهد.

ح- رابطه کروم با آهن

شکل ۵-۱۱- ح رابطه غلظت Cr با Fe را در آبهای زیرزمینی منطقه نشان می دهد. آهن از عناصری است که در اغلب کانیهها یافت می شود که رابطه مثبت اما ضعیف آنها گواهی بر این مدعاست.

ط- رابطه کروم با منگنز

شکل ۵-۱۱- ط رابطه غلظت Cr با Mn را نشان می دهد. همانطور که قبلاً ذکر شد اکسیدهای منگنز به عنوان مهمترین جاذب برای عنصر Cr محسوب می شوند. غلظت Mn در مناطق افیولیتی نیز در حد قابل توجهی بوده و در آبهای این منطقه هم از غلظت بالایی برخوردارند. بنابراین رابطه آنها می تواند مثبت باشد.

همانطور که قبلاً ذکر شد کروم به دو حالت اکسیداسیونی سه و شش ظرفیتی در محیطهای آبگین دیده می شود. نوع سه ظرفیتی اغلب ترکیبات کاتیونی و نوع شش ظرفیتی به صورت یونهای منفی دیده می شود. رابطه مثبت و نسبتاً قوی Cr با pH نشان دهنده اینست که به احتمال قوی کروم از نوع شش ظرفیتی است زیرا با افزایش pH، ترکیبات شش ظرفیتی و آنیونی کروم آزاد شده و بر عکس در pH های پایینتر، کروم شش ظرفیتی جذب ذرات مختلف می شوند و در اصطلاح رسوب می کنند (Fendorf 1995, Smith *et al.* 1995). بنابراین افزایش pH با افزایش کروم از نوع شش ظرفیتی همراه است.

هم (Hem 1985) معتقد است اگرچه کرومیت در برابر هوازدگی شیمیایی و فیزیکی مقاوم و در آبهای نزدیک به خنثی به شدت انحلال ناپذیر است اما با این وجود همواره مقادیر اندکی از کروم چه به صورت سه و یا شش ظرفیتی در آب سطحی و زیرزمینی به وجود می آید. آبهایی که از چشمه هایی که مستقیماً از سنگهای اولترامافیکی خارج می شوند از نوع بی کربناته منیزیک بوده که از شرایط اکسایدنگی بالایی برخوردارند. این آبها بیشترین استعداد را برای داشتن کروم شش ظرفیتی دارا می باشند (Fantoni *et al.* 2002). حداقل در نمونه شماره یک (W1) که چشمه مستقیماً از چاله معدن کرومیت که به شدت سرپانتینیت شده و pH آن به بالاتر از ۹ رسیده مشهود است. در نمونه های دیگر نیز به دلیل شرایط مشابه، احتمال وجود کروم در این حالت اکسیداسیونی خطرناک، بسیار محتمل است.

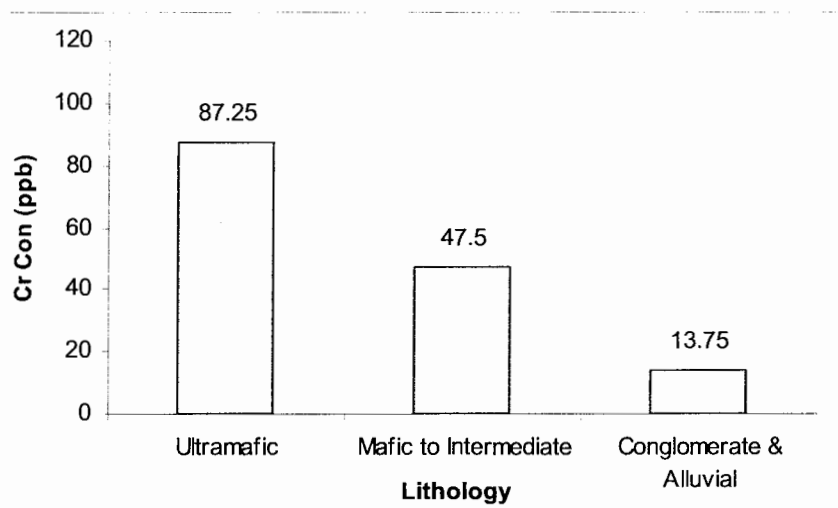
همانطور که از داده های جدول ۵-۴ بر می آید لیتولوژی نقش بسیار مهمی در تعیین غلظت کروم در آبهای زیرزمینی منطقه دارد. بدین منظور بر اساس لیتولوژی غالب در محل خروجی چشمه ها، منابع آبی به سه دسته تقسیم می شوند:

الف- چشمه هایی که مستقیماً از توده های اولترامافیکی خارج می شوند مانند: W1 (۱۳۰ ppb)، W7 (۷۴ ppb)، W8 (۸۲ ppb)، W10 (۶۳ ppb).

ب- چشمه هایی که از سنگهای مافیک تا حدواسط خارج می شوند مانند W5 (۴۰ ppb) و W9 (۵۵ ppb).

ج- چشمه هایی که از کنگلومراها و مناطق آبرفتی نشأت می گیرند مانند W2 (۷ ppb) که مربوط به چاهی در داخل روستا می شود. W3 (۳۲ ppb)، W4 (۵ ppb) و W6 (۱۱ ppb).

بنابراین اثر متقابل آب و سنگ (Water-rock interaction) نقش بسیار مهمی در تعیین غلظت کروم در منابع آب زیرزمینی منطقه دارد که همانطور که ذکر شد بخش اعظم کروم چشمه های گروه اول به احتمال قوی از نوع شش ظرفیتی می باشد. شکل ۵-۱۲ میانگین غلظت نمونه های آب که از سه دسته لیتولوژی طبقه بندی شده خارج می شوند را نشان می دهد.



شکل ۵-۱۲- میانگین غلظت نمونه های آب در چشمه های خروجی از واحدهای مختلف سنگی منطقه مورد مطالعه

۵-۷- ارزیابی زیست محیطی عناصر سنگین در آبهای زیرزمینی منطقه مورد

مطالعه

فعالیت‌های انسانی از عوامل بسیار مهم در تعیین کیفیت آبهای سطحی و زیرزمینی می‌باشند. این عوامل تأثیر خود را از راه‌های گوناگون و از طریق آلودگی جوی، تخلیه پسابها، استفاده از مواد آلاینده شیمیایی مورد استفاده در کشاورزی، خاکهای فرسایش یافته و کاربری اراضی بر کیفیت آب می‌گذارند (Sillanpaa et al. 2004). اما همیشه آلودگی آب حاصل فعالیت‌های انسان زاد نیست و عوامل طبیعی و لیتولوژیکی خود می‌توانند آب‌هایی با کیفیت نامناسب ایجاد کنند. منطقه مورد مطالعه نیز در یک زون افیولیتی واقع شده و از ویژگیهای بارز این مناطق وجود سنگها و خاکهای با غلظتهای بالای از فلزات سنگین می‌باشد. این شرایط خاص می‌تواند تا حد بسیار زیادی بر کیفیت منابع آبی منطقه از بعد طبیعی مؤثر باشد. بنابراین لزوم بررسی کیفی آلودگی و تعیین درجه آلودگی آنها از نقطه نظر فلزات سنگین موجود در آنها ضروری به نظر می‌رسد به ویژه آنکه این منابع آبی، منابع اصلی و تعیین کننده شرب، کشاورزی و دامی ساکنان این منطقه می‌باشد.

۵-۷-۱- بررسی کیفی آلودگی عناصر سنگین در منابع آب زیرزمینی منطقه

جهت بررسی کیفی میزان آلودگی آبهای زیرزمینی منطقه به عناصر سنگین از استاندارد WHO (World Health Organization) استفاده شده است. جدول ۵-۶ مقدار حد آلاینده‌گی عناصر سنگین و اصلی برای این استاندارد نشان می‌دهد. از مقایسه غلظت عناصر سنگین و اصلی اندازه گیری شده با استاندارد WHO نتایج زیر به دست می‌آید:

- کروم

غلظت کروم در ۵ نمونه از نمونه های برداشت شده (۵۰ درصد) بالاتر از حد استاندارد (۵۰ ppb) می‌باشد. این ۵ نمونه از داخل مناطق افیولیتی و یا لیتولوژیهای وابسته به آن خارج می‌شود.

- نیکل

مقایسه غلظت نیکل در نمونه های منابع آب زیرزمینی منطقه مورد مطالعه نشان می دهد که ۵۰ درصد نمونه (۵ نمونه) از آبهای منطقه از نظر مقدار Ni از حد مجاز ۲۰ ppb بالاتر می باشند.

- منیزیم

منیزیم که بیشترین غلظت را در بین عناصر موجود در ترکیبات سنگهای مناطق افیولیتی دارد، در آبهای منطقه نیز غلظتهای بالایی نشان می دهد. حد آلودگی Mg در استاندارد WHO نیز در حد بسیار بالایی است (۵۰ mg/L). اما با این وجود ۷۰ درصد نمونه های آب زیرزمینی از نظر مقدار Mg بالاتر از حد این استاندارد می باشند.

- سرب، روی، آلومینیوم، کلسیم و منگنز

این عناصر غلظتهایی به مراتب پائینتر از حد استاندارد WHO نشان می دهند. منگنز در اینگونه محیط ها از غلظتهای قابل توجهی برخوردار است اما حد آلودگی آن بالا بوده و از نظر این استاندارد پائینتر از حد مجاز آلودگی می باشد. دیگر عناصر ذکر شده (Ca و Al, Zn, Pb) در اینگونه مناطق در غلظتهای پائینتری دیده می شوند و در نتیجه در اینجا نیز در حد بسیار پائینتری از حد مجاز خود واقع شده اند.

جدول ۵-۶- حد مجاز آلودگی برای عناصر برای آب شرب در استاندارد WHO

عنصر	غلظت (mg/L)
Cr	0.05
Mg	50
Fe	NR
Al	0.2
Ca	100
Ni	0.02
Co	NR
Mn	0.4
Pb	0.01
Zn	3

NR: ثبت نشده

۵-۷-۲- شاخص فلزی یا MI

شاخص فلزی (Metal index) یا MI که توسط تاماسی و سینی (Tamasi G. and Cini R. 2003) معرفی شده است از شاخصهایی است که با استفاده از آن می توان اثرات افزایشده همراه بودن n عنصر سنگین را بر سلامت انسان بررسی و کیفیت کلی آب آشامیدنی را در آن بر آورد کرد. رابطه MI به صورت زیر تعریف می شود:

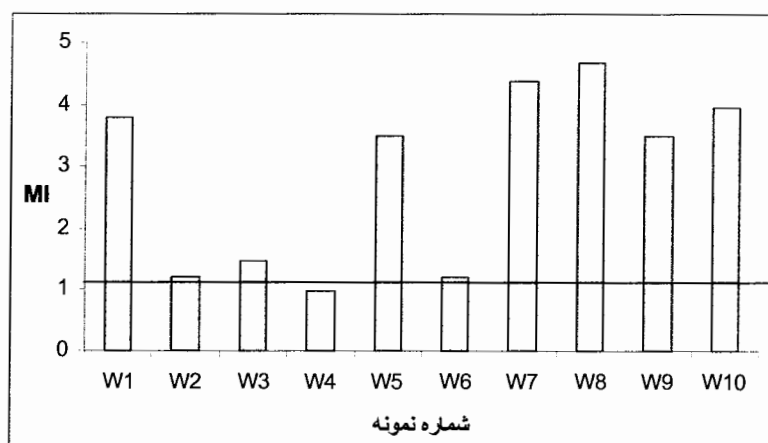
$$MI = \sum_{i=1}^n \frac{C_i}{(MAC)_i} \quad (1-5)$$

C غلظت هر عنصر در آب و i شماره عنصر فلزی است که در این رابطه بکار می رود. MAC (Maximum allowed concentration) نیز بیشترین حد مجاز غلظت برای عنصر مورد نظر می باشد. هر چه غلظت فلز در مقایسه با حد مجاز آن (MAC) بیشتر باشد کیفیت آب پائین تر می باشد. اگر غلظت عنصر خاصی از MAC بیشتر باشد ($M > 1$) آب بر طبق قانون قابل شرب نیست. حضور عناصر مختلف با غلظتهایی کمتر اما نزدیک به MAC نسبی، کیفیت کلی آب را به دلیل اثر افزایشده مجموعه فلزات، کاهش می دهند. بنابراین $MI > 1$ به عنوان حد آستانه خطر حتی در شرایطی که غلظت تک تک عنصرها در مقایسه با MAC مربوطه کمتر باشد در نظر گرفته می شود. جهت محاسبه شاخص MI عناصر سنگین Cr, Ni, Pb, Zn و Mn محاسبه گردیدند. برای MAC نیز از حد مجاز استاندارد WHO استفاده گردید. جدول ۵-۷ مقدار MI را برای تمامی نمونه های برداشت شده با توجه به فلزات سنگین فوق الذکر نشان می دهد.

جدول ۵-۷- شاخص MI برای نمونه های آب زیرزمینی در منطقه مورد مطالعه

شماره نمونه	MI	شماره نمونه	MI
W1	3.79	W6	1.97
W2	1.22	W7	4.37
W3	1.47	W8	4.69
W4	0.98	W9	3.51
W5	3.49	W10	3.96

همانطور که مشاهده می شود میزان MI برای عناصر مذکور در تمامی نمونه ها به استثنای نمونه شماره ۴ بالاتر از یک می باشد. این بدان معنی است که از نظر این شاخص، اغلب منابع آبی منطقه نسبت به عناصر مذکور جهت شرب مناسب نیستند. بیشترین مقدار MI مربوط به نمونه شماره ۸ و کمترین مربوط به نمونه شماره ۴ می شود. شکل ۵-۱۳ مقادیر MI محاسبه شده و حد مجاز آن را در قالب یک هیستوگرام نشان م دهد.



شکل ۵-۱۳- مقدار MI محاسبه شده برای نمونه های آب در منطقه مورد مطالعه

از آنجائی که Pb، Zn و تقریباً Mn مقادیری به مراتب پائین تر از حد استاندارد مجاز خود دارند، بنابراین عوامل اصلی تعیین کننده در این پارامتر عناصر Cr و Ni می باشند. در نمونه شماره ۱ (W1) نقش بارز غلظت Cr در چشمه خروجی معدن عامل مهمی در بالا بردن شاخص MI ایفا می کند زیرا غلظت Ni (Ci) از حد مجاز آن (MACi) کمتر می باشد. این در حالی است که در نمونه های W7، W8، W9 و W10 که در آنها نیز شاخص MI در حد بسیار بالایی است اثر مشترک Cr و Ni باعث بالارفتن مقادیر این شاخص و خارج کردن این نمونه ها از منابع قابل شرب می باشد. MI مربوط به نمونه شماره ۲ که از چاهی در یکی روستاهای منطقه (مسیح آباد) گرفته شده است بیشتر از یک دارد. بنابراین این چاهها و نیز چاههای مشابه روستا که منبع اصلی آب آشامیدنی این روستاها می باشد، از دیدگاه این شاخص برای شرب مناسب نبوده و حاوی عناصر سنگین بالایی می باشند.

۵-۷-۳- شاخص آلودگی فلزات سنگین (HPI)

شاخص آلودگی فلزات سنگین (Heavy metal pollution index) که توسط موهان و همکاران (Mohan *et al.* 1996) معرفی شده است طبق فرمول زیر بیان می شود :

$$HPI = \frac{\sum_{i=1}^n W_i Q_i}{\sum_{i=1}^n W_i} \quad (2-5)$$

که در آن Q_i زیرشاخص (sub index) پارامتر i ام (عناصر سنگین). W_i وزن پارامتر مورد نظر و n تعداد پارامترهای در نظر گرفته شده است. واحد وزن به صورت مقادیری بر عکس استانداردهای موجود در نظر گرفته شده است. زیرشاخص (Q_i) به صورت زیر بیان می شود:

$$Q_i = \sum_{i=1}^n \frac{|M_i - I_i|}{(S_i - I_i)} \cdot 100 \quad (3-5)$$

که در این معادله M_i مقدار غلظت عنصر سنگین محاسبه شده، I_i مقدار ایده آل آن پارامتر، S_i مقدار استاندارد پارامتر مورد نظر می باشد. این شاخص تنها برای برآورد آلودگی در آب شرب استفاده شده و شاخص بحرانی آلودگی آن عدد ۱۰۰ می باشد.

با استفاده از این شاخص میزان آلودگی منابع زیرزمینی آب منطقه نسبت به عناصر سنگین Ni، Cr، Mn، Zn و Pb مورد بررسی قرار گرفت. جدول ۵-۸ مقدار شاخص HPI اندازه گیری شده را برای ۹ نمونه از آب چشمه های منطقه و یک نمونه آب چاه روستا را نشان می دهد.

بالاترین شاخص HPI مربوط به W7 و کمترین HPI مربوط به نمونه شماره ۶ (W6) می شود. این جدول نشان می دهد که HPI ۴ نمونه از آب چشمه های منطقه مورد مطالعه (W5، W7، W8 و W10) از حد بحرانی آن (HPI=100) بالاتر می باشد. بنابراین از نقطه نظر این شاخص قابل شرب نیستند. سایر منابع آب زیرزمینی در منطقه مورد مطالعه اگر چه HPI زیر حد بحرانی آن دارند اما اغلب آنها مقادیر بالایی را به خود اختصاص داده اند.

جدول ۵-۸- شاخص HPI مربوط به هر کدام از نمونه های آب زیرزمینی در منطقه مورد مطالعه

شماره نمونه	HPI
W1	70.12
W2	18.41
W3	44.91
W4	28.94
W5	116.98
W6	15.24
W7	119.7
W8	145.81
W9	71.21
W10	124.02

مقایسه دو شاخص MI و HPI نشان می دهد که در شاخص MI چشمه های بیشتری نسبت به عناصر مذکور قابل شرب نیستند. چشمه هایی که در هر دو پارامتر آلوده محسوب می شوند آنهایی هستند که مستقیماً از توده های اولترامافیکی خارج می شوند (W5، W7، W8 و W10).

فصل ششم: نتیجه گیری

در این فصل نتایج حاصل از این تحقیق که از بررسی کیفیت آب و خاک منطقه مورد مطالعه به دست آمده است به طور مختصر مرور می شود:

۶-۱- ارزیابی مقادیر عناصر اصلی و سنگین در خاکهای منطقه فیروزآباد

۶-۱-۱- عوامل مؤثر در پراکنش عناصر سنگین و اصلی در منطقه

عوامل مؤثر در پراکنش عناصر سنگین عبارتند از: لیتولوژی، فاصله از توده های اولترامافیک و بافت خاک.

الف- رابطه مقادیر عناصر اصلی و سنگین با لیتولوژی

ماتریس همبستگی تهیه شده برای نمونه های خاک نشان می دهد که در میان عناصر Co، Ni و Mg (که در خاکهای مناطق افیولیتی فراوانترند) و نیز در میان عناصر Al، P، Pb و Zn (که در سنگهای روشنتر غلظتهای بیشتری دارند) همبستگی بسیار خوبی دیده می شود و همبستگی منفی در تقابل این دو دسته از عناصر وجود دارد. عناصر Al، Ca، P و Pb در خاکهای منطقه فیروزآباد مقادیر بیشتر و عناصر Cr، Mg، Fe، Ni و Co مقادیر کمتری را نسبت به مقدار میانگین جهانی این عناصر در سنگهای اولترامافیکی دارا می باشند.

ب- رابطه غلظت عناصر سنگین و اصلی با ارتفاع

در رابطه با ارتفاع، عناصر مورد نظر در منطقه به دو دسته تقسیم می شوند. گروه اول، عناصری که غلظت آنها با ارتفاع رابطه مستقیم دارد مانند Mg، Co و Ni. گروه دوم عناصری است که با افزایش

ارتفاع از غلظت آنها کاسته می شوند مانند Mn، Fe، Co، Al، P، Zn، Pb و Ca. دلیل عمده آن وجود سنگهای روشنتر از پائین دست می باشد که غلظت این عناصر در آنها نسبت به سنگهای اولترامافیکی بیشتر می باشد.

ج- رابطه غلظت عناصر سنگین و اصلی با بافت خاک

در رابطه با بافت خاک غلظت عناصر سنگین و اصلی در منطقه به سه گروه تقسیم کرد: گروه اول، عناصری که غلظت آنها با درصد ماسه ارتباط مستقیم و با درصد رس ارتباط معکوس دارند. این گروه شامل عناصر Cr، Ni، Fe، Mg و Co می باشد. گروه دوم، عناصری که غلظت آنها با درصد رس ارتباط مستقیم و با درصد ماسه ارتباط معکوس دارند. عناصر این گروه شامل Al، P، Mn و Pb می باشد. و گروه سوم که غلظت آنها ارتباطی با بافت خاک ندارند. Ca و Zn از عناصری هستند که رابطه خاصی با بافت خاک نشان نمی دهند و نمی توان تحرک آنها را با بافت خاک توجیه کرد.

۶-۱-۲- رفتار ژئوشیمیایی کروم در منطقه مورد مطالعه

از آنجائی که pH خاک در مناطق افیولیتی بالای ۵ بوده و از طرفی منگنز نیز از غلظت قابل توجهی برخوردار است (دو شرط اصلی) بنابراین احتمال تبدیل کروم سه ظرفیتی به نوع متحرک شش ظرفیتی وجود دارد. کروم با عناصر Ni، Mg، Co، Fe و رابطه مستقیم داشته و با عناصر Mn، Al، Pb و Zn رابطه معکوس نشان می دهد. Cr رابطه خاصی با Ca نشان نمی دهد.

۶-۱-۳- ارزیابی اثرات زیست محیطی کروم و دیگر عناصر سنگین در خاکهای منطقه

بررسی انجام شده نشان می دهد که مقدار غلظت عناصر Cr، Mn، Fe، Ca، Mg، Co، Ni و Zn برای تمامی نمونه ها بالاتر از مقدار استانداردهای استفاده شده (USEPA و G.L.C) برای خاکهای معمولی است. برای عناصر P و Pb حدود ۲۰ درصد از حد استاندارد بالاتر بوده و عنصر Al در تمامی نمونه ها مقادیری پائینتر از مقدار استانداردهای ذکر شده را نشان می دهند. مقایسه نتایج به دست آمده از آنالیز خاک های منطقه مورد مطالعه با استاندارد (Great London Council) G.L.C نشان می دهد که درجه آلاینده گی ۸۰٪ نمونه های خاک از نظر مقدار Cr در حد زیاد، یکی از نمونه ها در حد

متوسط و یکی از نمونه هایی که در دشت و در نزدیکی روستاهای مسیح آباد و کلاته عبدل می باشد در حد خیلی زیاد می باشد. برای Ni در بیشتر آنها درجه آلودگی از حد زیاد (۷۰ درصد موارد) تا خیلی زیاد (۳۰ درصد موارد) متغیر می باشد. به غیر از یکی از نمونه ها که حد متوسط را برای Mn نشان می دهد بقیه در طبقه درجه آلودگی کم خاک جای می گیرند و عناصر Zn و Pb حد طبیعی خود را بر اساس این طبقه بندی دارند.

از دیگر معیارهایی که بر اساس آنها میزان آلودگی و یا به عبارت دیگر میزان غنی شدگی عناصر نسبت به مقدار طبیعی آنها سنجیده شده، فاکتور غنی شدگی (Enrichment factor) و شاخص زمین انباشتگی (Geoaccumulation index) می باشند.

محاسبه فاکتور غنی شدگی نشان می دهد که Cr و Ni غنی شدگی بیشتری در تمامی نمونه ها نسبت به بقیه عناصر ارائه شده دارند. بعد از این دو عنصر، Co غنی شدگی بیشتری در بین عناصر فرعی و سنگین اندازه گیری شده در این پارامتر نشان می دهد. بقیه عناصر از نظر غنی شدگی بسیار ضعیف بوده و مقادیر بالایی را نسبت به مقدار زمینه نشان نمی دهند.

شاخص زمین انباشتگی محاسبه شده برای نمونه های خاک (صفر تا ۵ و از غیرآلوده تا شدیداً آلوده) در منطقه مورد مطالعه نشان می دهد که تنها عناصر Cr، Ni و Co مقادیری بالای صفر داشته و بنابراین تنها می توان در مورد میزان آلاینده های این سه عنصر در خاکهای این منطقه بحث کرد و شاخص زمین انباشتگی بقیه عناصر فرعی این جدول (Pb، Mn، Zn و P) زیر صفر بوده و بنابراین غیر آلوده اند. ۸۰ درصد نمونه های خاک از نظر مقدار کروم در حد کمی آلوده تا خیلی آلوده (کلاس ۳) می باشند. ۶۰ درصد نمونه های خاک منطقه فیروزآباد برای Ni در حد کمی آلوده تا خیلی آلوده (کلاس ۳) می باشد. عنصر Co نیز اغلب در طبقه غیر آلوده تا کمی آلوده جای می گیرند.

۲-۶- بررسی خصوصیات فیزیکی و شیمیایی آبهای زیرزمینی منطقه

۲-۶-۱- بررسی پارامترهای اندازه گیری شده در محل نمونه برداری

همانطور که قبلاً ذکر شد پارامترهای هدایت الکتریکی، pH و درجه حرارت آب در محل نمونه برداری مورد آزمایش قرار گرفته است. مهم ترین نتایجی که در این خصوص بدست آمده به شرح ذیل می باشند:

مقدار هدایت الکتریکی با کاهش ارتفاع و دور شدن از توده های اولترامافیکی و نیز افزایش طول مسیر حرکت آب زیرزمینی افزایش می یابد همچنین مقادیر هدایت الکتریکی نمونه های مربوط به فصل خشک (آبان ماه ۸۴) در مقایسه با نمونه های فصل پر بارش (اردیبهشت ماه ۸۴) برای تمامی موارد به طور قابل توجهی افزایش نشان می دهند.

pH با نزدیک شدن به مناطق مرتفع تر که از سنگهای اولترامافیکی تشکیل شده اند افزایش می یابد. مناطق پائین دست اغلب از سنگهای مافیک و حدواسط تشکیل یافته، بنابراین آبهای در تماس با این سنگهای اسیدی تر pH کمتری دارند.

هر قدر دهانه خروجی چشمه به نقاط مرتفع تر نزدیکتر باشد، درجه حرارت آب کمتر و بالعکس در مناطق پائین دست که متوسط درجه حرارت هوا بیشتر است، متوسط درجه حرارت آبهای زیرزمینی نیز بیشتر می شود.

۶-۲-۲- بررسی تیپ آب های زیرزمینی منطقه

با توجه به غلظت یونهای اصلی در چشمه های منطقه مورد مطالعه سه تیپ آب قابل تمایز است: اولین تیپ، تیپ بی کربناته منیزیک است که این نمونه ها یا در داخل توده های اولترامافیکی واقع شده اند و یا فاصله بسیار کمی با این توده ها دارند. بنابراین غلظت یونهایی همچون بی کربنات و منیزیم در آنها به شدت بالا می باشد. دومین تیپ، تیپ کلرور سدیک می باشد که این نمونه ها در مناطق پائین دست افیولیتی و از داخل روستاها و یا نزدیکی آنها برداشت شده اند و فاصله زیادی با توده های اولترامافیکی دارند. سومین تیپ، تیپ بی کربناته سدیک که از نمونه های مربوطه مناطق مرکزی و از داخل رسوبات کنگلومرایبی خارج می شوند.

۶-۲-۳- رابطه یونهای اصلی با ارتفاع محل نمونه برداری

غلظت یونهای Mg^{2+} ، CO_3^{2-} و HCO_3^- با ارتفاع رابطه مستقیم دارد در حالیکه یونهای Ca^{2+} ، NO_3^- ، SO_4^{2-} و Cl^- با ارتفاع رابطه معکوسی نشان می دهند. همانطور که قبلاً ذکر شد، مناطق مرتفعتر از سنگهای اولترامافیکی تشکیل یافته اند و به تدریج به سمت پائین دست از حجم آنها کاسته می شود. بنابراین آبهای خروجی از چشمه های این مناطق در اثر تماس با سنگهای اولترامافیکی از نظر Mg^{2+}

و HCO_3^- غنی می باشند. سنگهای روشنتر معمولاً از نظر غلظت یونهای Ca^{2+} ، NO_3^- ، Cl^- و SO_4^{2-} نسبت به سنگهای اولترامافیکی غنی ترند و بنابراین آبهای در تماس با آنها از نظر این یونها غنی می گردند و به سمت پائین دست غلظت بیشتری نشان می دهند.

۶-۲-۴- بررسی غلظت عناصر سنگین در چشمه های منطقه مورد مطالعه

عناصری که در سنگهای اسیدی تر دارای غلظتهای بالاتری هستند (مانند Pb ، Zn ، Ca ، Mn و Al) با pH رابطه معکوس دارند و مقادیر بالاتر آنها در pH های پائینتر دیده می شوند در حالیکه عناصری همچون Cr ، Co و Mg که خاستگاه اصلی آنها سنگهای اولترامافیکی است (به استثنای Ni) غلظتهای بالاتر خود را در pH های بالاتر دارا می باشند.

عناصری که اغلب در مناطق اولترامافیکی در غلظتهای بالایی یافت می شوند (مانند Cr ، Co ، Mg و Ni) همبستگی مثبت خوبی با یکدیگر نشان می دهند. این روابط مثبت نیز برای عناصری که در سنگهای روشنتر فراوانترند مانند Zn ، Pb ، Al و Ca در سطحی پائینتر با یکدیگر وجود دارد. بهترین همبستگی های منفی اغلب در رابطه مستقیم بین عناصر فراوان در مناطق افیولیتی با عناصری که در سنگهایی روشنتر فراوانترند مشاهده می شود.

۶-۲-۵- رفتار کروم در آبهای زیرزمینی منطقه مورد مطالعه

بررسی رابطه غلظت کروم با سایر عناصر اصلی و سنگین نشان می دهد که این عنصر با عناصر Ni ، Co ، Mg ، Fe و Mn رابطه مستقیم و با عناصر Pb ، Zn ، Al و Ca رابطه معکوس نشان می دهد. همانند موارد قبل کروم با عناصر گروه اول که در مناطق افیولیتی فراوان تر هستند رابطه مستقیم و با عناصری که در سنگهای روشن تر فراوان ترند (گروه دوم) رابطه عکس نشان می دهند. رابطه مثبت و نسبتاً قوی Cr با pH نشان دهنده اینست که به احتمال قوی کروم از نوع شش ظرفیتی است. چشمه هایی که مستقیماً از سنگهای اولترامافیکی خارج می شوند بیشترین غلظت کروم را دارا می باشند. تیپ اینگونه آبها از نوع بی کربناته منیزیک می باشد که بیشترین پتانسیل داشتن کروم شش ظرفیتی را دارا می باشند.

۶-۲-۶- ارزیابی زیست محیطی عناصر سنگین در آبهای زیرزمینی منطقه

مقایسه غلظت عناصر سنگین و اصلی اندازه گیری شده با استاندارد WHO نشان می دهد که غلظت کروم و نیکل ۵۰ درصد و منیزیم ۷۰ درصد بالاتر از حد استانداردهای خود می باشند. عناصر Zn, Pb, Ca و Al غلظتهایی پائینتری نسبت به استاندارد WHO دارا می باشند.

محاسبه شاخص فلزی یا MI نسبت به عناصر سنگین Cr, Ni, Pb, Zn و Mn و برای نمونه های آب زیرزمینی منطقه مورد مطالعه نشان می دهد که MI برای عناصر مذکور در تمامی نمونه ها به استثنای یک نمونه بالاتر از یک می باشد. این بدان معنی است که از نظر این شاخص، اغلب منابع آبی منطقه نسبت به عناصر مذکور جهت شرب مناسب نیستند.

شاخص دیگری که در این تحقیق از آن استفاده گردید، شاخص آلودگی فلزات سنگین یا HPI می باشد. با استفاده از این شاخص میزان آلودگی منابع زیرزمینی آب منطقه نسبت به عناصر سنگین ذکر شده مورد بررسی قرار گرفت. نتایج این شاخص نشان می دهد که HPI ۴ نمونه از آب چشمه های منطقه مورد مطالعه (W5, W7, W8 و W10) از حد بحرانی آن (HPI=100) بالاتر می باشد. بنابراین از نقطه نظر این شاخص قابل شرب نیستند. سایر منابع آب زیرزمینی در منطقه مورد مطالعه اگر چه HPI زیر حد بحرانی آن دارند اما اغلب آنها مقادیر بالایی را به خود اختصاص داده اند.

منابع

- ۱- افتخار نژاد، خ. آقاباتی، ع. نقشه ۱:۲۵۰۰۰۰ جاجرم. سازمان زمین شناسی کشور.
- ۲- بهرودی، ع (۱۳۸۲). نقشه زمین شناسی ۱:۱۰۰۰۰۰ فرومد. سازمان زمین شناسی کشور.
- ۳- شهاب پور، جمشید (۱۳۷۹). زمین شناسی اقتصادی. انتشارات دانشگاه شهید باهنر کرمان.
- 4- Alloway, B. J., and Ayres, D. C. (1993). Chemical Principles of Environmental Pollution. (Blackie: London.).
- 5- Anderson RA (1999). Chromium as an essential nutrient. The chromium file no.6. Intern. Chromium Development. Assoc.
- 6- Ball W, J , Izicki, JA (2004). Occurrence of hexavalent chromium in ground water in the Western Mojave Desert, California. Applied Geochemistry 19.1123-1135.
- 7- Brooks R.R (1987). Serpentine and its vegetation. Discorides Press, Portland.
- 8- Caridad Cancelar R, Paz- Gozalez A, Abreu C.A. (2002). Heavy metal reference values for natural soils from Galicia, Spain.
- 9- Chromium and Health_ available in [www. chromium-asoc.com/chromium/chromium8 health](http://www.chromium-asoc.com/chromium/chromium8 health).
- 10- Dubey C.S; Sahoo B.K; Nayak N.R.(2001). Chromium (VI) in waters in parts of Sukinda chromite valley and health hazards, Orissa, India. Bull. Environ. Contam. Toxicol. 67:541-548.
- 11- Eby G. N (2004). **Principles of environmental geochemistry**. Thomson Learning Academic Resource Center.
- 12- Fan A M, Alexeuf G V (1999). Public health goal for chromium in drinking water. Office of environmental health hazard assessment. California Environmental Protection Agency.
- 13- Fantoni D, Brozzo G, Canepa M, Cipolli F, Marini L, Ottonello G, Zuccolini M. V (2002). Natural hexavalent chromium in ground waters interacting with ophiolitic rocks. Env.Geol.871-882.
- 14- Fendorf, SE (1995). Surface reactions of chromium in soils and waters. Geoderma. Vol 67.55-71.
- 15- Gray D.J (2003). Naturally occurring Cr⁶⁺ in shallow groundwaters of the Yilgarn Craton, Western Australia. Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis, Vol.3 pp. 1-10.
- 16- Gray J. E; Sanzolone R.F (2001). Environmental studies of mineral deposits in Alaska. US. Geological Survey Bulletin 2156.

- 17- Gray J.M.; Murphy B.W (2001). Parent material and soil distribution. NSW Department of Land and Water Conservation Cowra, New south Wales.
- 18- G.L.C guidelines: Great London Council definitions of contaminated soils.
- 19- Hem; J.D.(1985). Study and interpretation of the chemical characteristics of natural water: US. Geological Survey Water Supply Paper 2254.
- 20- Kimbrough, D E; Cohen Y; Winer A. M; Creelman L; Mabuni C (1999). A critical assessment of chromium in the environment. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 29(1): 1-46.
- 21- Kelepertsis A, Alexakis D, Kita I (2001). Environmental geochemistry of soils and waters of Susaki area, Korinthos, Greece. *Environmental Geochemistry and Health* 23: 117-135.
- 22- Koleli N (2004). Speciation of chromium in 12 agricultural soils from Turkey. *Chemosphere* 57. pp 1473-1478.
- 23- Kostic N; Wilson J.m; Zivkovic M; Bain D (1996). Mineralogy and geochemical speciation of heavy metals in some serpentine soils of Serbia.
- 24- Krauskopf, K P, Bird D K (1976). **Introduction to Geochemistry**. Third Edition. McGraw-Hill.
- 25- Levinson, A. A (1980). **Introduction to exploration geochemistry**: applied pub. Co.924 p.
- 26- Lindsay, W.L. (1979). *Chemical equilibria in soils*: Gohn Wiley and Sons, New York, 449 pp.
- 27- Lottermoser, B.G (1997). Natural enrichment of topsoils with chromium and other heavy metals, Port Macquarie, New South Wales, Australia. *Australian Journal of soil research*. Vol 35.
- 28- McKinley M. (2001). Serpentine: expressions of earth deep and dark inner working.
- 29- McLean, J. E, Bledsoe, B. E (1992). Behavior of metals in soils. Ground water issue. United states environmental protection agency.
- 30- Mohan, SV; Nithila, P; Reddy, SJ (1996). Estimation of heavy metal in drinking water and development of heavy metal in drinking water and development of heavy metal pollution index. *Journal Environmental Sci Health A31(2):283*.
- 31- Neal C. Stanger G (1985). Past and present serpentinisation of ultramafic rocks: an example from the Semall ophiolite nappe of northern Oman.
- 32- Nriagu, J.O (1988). **Production and uses of chromium**. In: Nriagu, J.O, Nieboer, E. (Eds.), *Chromium in the natural and human environments*, vol. 20, pp.81-103.
- 33- Oze, C J, Fendorf, S E, Bird, D K (2001). Assessing the stability of chromium at contaminated sites by proxy of chromium geochemistry in serpentine soils. GSA Annual Meeting, November 5-8.

- 34- Oze C.J; Laforce M.J; Wentworth C.M; Hanson R.T; Bird D.K; Coleman R.G (2003). Chromium geochemistry of serpentinous sediments in Willow Core, Santa Clara County, CA. USGS. Open-file Report 03-251.
- 35- Robinson B.H; Brooks R.R; Kirkman J.H; Gregg P; Gremigni P (1996). Plant-available elements in soils and their influence on the vegetation over ultramafic (serpentine) rocks in New Zealand. *Journal of Royal Society of New Zealand*. Vol 26. pp 457-468.
- 36- Robles-camacho J, Armienta MA (2000). Natural chromium contamination of groundwater at Leon Valley, Mexico. *J Geochem Explor* 68:167-181.
- 37- Sillanpaa, M; Hulkkonen, R-M; Manderscheid, A (2004). Drinking water quality in the alpine pastures of the eastern Tibetan plateau. *Rangifer* 15: 47-52
- 38- Smith, L.A; Means, J.L; Chen, A; Alleman, B; Chapman, C.C; ixier, J.S., Jr; Brauning, S.E., Gavaskar, A.R., and Royer, M.D. (1995), *Remedial Options for Metals-Contaminated Sites*, Lewis Publishers, Boca Raton, FL.
- 39- Tamasi, G; Cini, R (2003). Heavy metals in drinking waters from Mount Amiata (Tuscany, Italy). Possible risks from arsenic for public health in the Province of Siena. *Science of the Total Environment*. 327:41-51.
- 40- Thornton, I. (1996). Impacts of mining on the environment; some local, regional global issues. *Applied Geochemistry* 11, 355-61.
- 41- USEPA Office of Solid Waste and Emergency Response, *Hazardous Waste Land Treatment*, SW-874 (April 1983), page 273.
- 42- Virkutye, J; Sillanpaa, M (2006). Chemical Evaluation of Potable Water in Eastern Qinghai Province, China: Human health aspects. *Environment International* 32: 80-86
- 43- WHO. *Guidelines for drinking-water quality*, 3rd ed. Geneva, Switzerland: WHO: 2004.

values. This parameter is inversely related to elements which are more abundant in acidic rocks.

Abstract

In order to assess the quality of water and soil in ophiolitic zone in west of Sabzevar (Firuzabad, Shahrood) 10 soil samples with regard to sensitive points (nearness to mine, ophiolitic masses and villages) and 10 water samples including 9 samples from springs and also 1 sample from a well in a village of the study area were taken. These samples were analyzed in laboratories using ICP method. The results obtained show that most of the heavy elements and major elements are beyond the allowed permissible levels in soil and water samples in the study area.

On the subject of soil quality, elements of Cr, Mn, Fe, Ca, Mg, Ni and Zn are above permissible levels. Enrichment factor and index of Geoaccumulation have been calculated for heavy and major elements of all soil samples. According to the obtained results, it may be argued that soil samples are contaminated for indices point of view. The study of chromium mobility suggests that the high pH values and also presence of abundant manganese oxides, it may be concluded that the predominant chromium is hexavalent chromium. The soil texture shows that most of the elements in such geological areas are transported in form of coarse grains (sand).

The study of water contamination, shows that the elements of Cr, Ni, and Mg in groundwater samples of study area are above the permissible levels. Some indices like Metal index (MI) and Heavy metal pollution index (HPI) show that, most of the water samples are contaminated. The waters emerging directly from ultramafic rocks fall in Mg- HCO_3 type which such waters may possess considerable concentration of hexavalent chromium (high oxidizing waters). These springs have most of total chromium in comparison with other water types. This proves the significant role of lithology in determination of chromium and other heavy and major elements in water. The values of pH in springs of study area demonstrate that the concentration of those elements which are mostly occur in ophiolitic regions (e.g. Cr, Mg and Co) are proportional to the pH values. Whereas the elements of acidic rocks are inversely proportional to the pH



Shahrood University of Technology
Faculty of Earth Sciences

Subject:

**Assessment of contamination from ophiolitic
rocks on soil and water resources in west of
Sabzevar**

By:

Hadi Hajizadeh

Supervised by:

Dr. G.H. Karami

Advisor :

S. Saadat

Spring 2006