



ژئوشیمی آب چشمه‌های منطقه تراورتنی شمال شرق فریمان، استان خراسان رضوی

حدیثه کیوانلو شهرستانکی^۱، محمد حسین محمودی قرائی^۲، حسین صادقی^۳

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد زمین شناسی زیست محیطی، گروه زمین شناسی، دانشکده علوم، دانشگاه فردوسی مشهد، ایران

۲- استاد، گروه زمین شناسی، دانشکده علوم، دانشگاه فردوسی مشهد، ایران
(* نویسنده مسئول، mhmgharaie@um.ac.ir)

۳- دانشیار، گروه زمین شناسی، دانشکده علوم، دانشگاه فردوسی مشهد، ایران

چکیده

در این مطالعه ژئوشیمی چشمه‌های آب اطراف نهشته‌های تراورتنی منطقه شمال شرق فریمان مورد بررسی قرار گرفت. به منظور اندازه‌گیری غلظت یونهای اصلی (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , HCO_3^- , CO_3^{2-}) و تعیین ترکیب شیمیایی آنها، تعداد ۷ نمونه از چشمه‌های منطقه برداشت شد. پارامترهای دما (T)، pH و هدایت الکتریکی (EC) هنگام نمونه‌برداری اندازه‌گیری شدند. مقدار pH از ۷/۳۴ تا ۷/۷۵ و EC از ۵۹۷ تا ۱۴۲۴ میکروزیمنس بر سانتیمتر متغیر بود. نمودار پایپر (Piper) نشان داد که ترکیب شیمیایی تمام نمونه‌های آب برداشت شده، منیزیم بیکربناته (Mg-HCO_3) بود. همچنین محاسبه‌ی نسبت‌های یونی جهت تعیین منشأ یونها نشان داد که هوازدهی و انحلال سنگهای کربناته مهمترین عاملی تأثیرگذار بر شیمی آنها هستند. مطالعات ما درباره‌ی سازوکار تشکیل نهشته‌های تراورتنی و منشأ آنها در ارتباط با چشمه‌های آب در این منطقه در حال انجام است.

کلمات کلیدی: هیدروژئوشیمی، چشمه‌ی آب، تراورتن، فریمان

Geochemistry of spring waters of Travertine deposits region, North East of Fariman, Khorasan Razavi province

Hadiseh Keyvanloo Shahrestanaki¹, M. H. Mahmudy Gharaie², Hossein Sadegi³

1. MSc. Student of Environmental Geology, Department of Geology, Faculty of Science, Ferdowsi University of Mashhad, Iran

2. Professor, Department of Geology, Faculty of Science, Ferdowsi University of Mashhad, Iran

3. Associate Professor, Department of Geology, Faculty of Science, Ferdowsi University of Mashhad, Iran

Abstract

In this study, the hydrochemistry of springs surrounding travertine deposits in the North East of Fariman (NE Iran) was investigated. In order to measure the concentration of major ions (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , HCO_3^- , CO_3^{2-} , Cl^- , SO_4^{2-}) and to determine chemical composition of waters, 7 samples (springs) were collected from the studied area. The parameters of temperature (T), electrical conductivity (EC) and pH were measured during sampling. The pH and EC values varied from 7.34 to 7.75 and 597 to 1424 $\mu\text{S}/\text{cm}$ respectively. Piper diagram showed that the type of water samples was Mg-HCO_3 . Calculation of ion ratios to determine the source of ions indicated that weathering and dissolving of carbonate rocks are the most effective factors on the water chemistry. Our research is ongoing on the formation mechanism of travertine deposits and their origin in relation to springs water in this area.

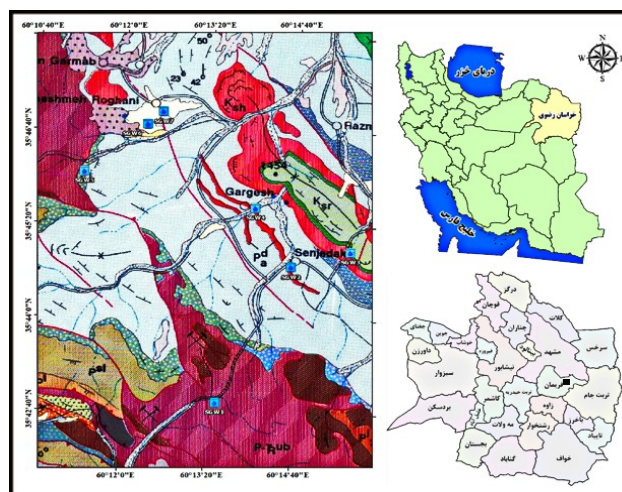
Keywords: Hydro-geochemistry, Spring water, Travertine deposits, Fariman

1- مقدمه

تراورتنها، نهشته‌های کربناته‌ی خشکی/هیدروترمالی هستند که با فرآیند خروج گاز CO_2 به صورت بیوشیمیایی و یا فیزیکی در اطراف چشمه‌های غنی از کربنات تشکیل میشوند. بررسی ارتباط کانی‌شناسی و ژئوشیمی نهشته‌های تراورتنی با چشمه‌های آب اطراف آنها می‌تواند به تعیین چگونگی تشکیل و منشأ آنها بیانجامد (Kappel et al., 2011; Mohammadi et al., 2019; Shiraiishi et al., 2020; Sener et al., 2021). شیمی آب‌های زیرزمینی تا حد زیادی تابع ترکیب کانیایی سازندها و برهمکنش آب-سنگ در آن است. تبخیر و تغییرات غلظت نیز میتواند باعث تغییر ترکیب شیمیایی و کاهش کیفیت آب‌های زیرزمینی شود. در طول برهمکنش آب-سنگ فرایندهای شیمیایی مختلفی شامل انحلال، تبادل یونی، اکسایش و کاهش رخ میدهد (Sarkar et al., 2007). مطالعه‌ی ژئوشیمیایی یونهای اصلی چشمه‌های آب اطراف نهشته‌های تراورتنی با استفاده از تعیین یونهای غالب و محاسبه‌ی نسبت‌های یونی منجر به درک بهتری از فرایندهای اصلی کنترل کننده‌ی شیمی آنها میشود. همچنین نهشته‌های تراورتنی به دلیل ارتباط ژنتیکی که با فعالیت‌های تکتونیکی و زمین گرمایی دارند میتوانند حاوی عناصری سمی مانند آرسنیک نیز باشند که از نظر مسائل زیست محیطی و سلامتی بسیار حائز اهمیت است (Mohammadi et al., 2020). از اینرو با توجه به وسعت نهشته‌های تراورتنی موجود در شمال شرق فریمان، استان خراسان رضوی، مطالعه‌ی چشمه‌های اطراف این نهشته‌ها با هدف تعیین ترکیب شیمیایی و محاسبه‌ی نسبت‌های یونی جهت تعیین فرایندهای تأثیرگذار بر شیمی آنها انجام شد.

2- موقعیت جغرافیایی و زمین شناسی

منطقه مورد مطالعه در شمال شرق شهرستان فریمان، در محدوده طول جغرافیایی 00° تا $60^{\circ}36'$ و عرض جغرافیایی $35^{\circ}30'$ تا $36^{\circ}00'$ واقع شده است. راه اصلی دستیابی به منطقه، جاده آسفalte مشهد- تربت جام است که از غرب به شرق محدوده امتداد دارد. لیتولوژی منطقه شامل مجموعه سنگهای رسوبی (آهک‌های پلاژیک، تناوب چرت و شیل‌های رادیولاریتدار و رسوبات توربیدیتی) و مجموعه آذرین (گدازه‌های بازیک، نهشته‌های آذرآواری و سنگ‌های مافیک و اولترامافیک) است. همچنین سنگهای دگرگونی شامل فیلیت و اسلیت نیز از این منطقه گزارش شده است (ارشادی نیا و همکاران، 1399).



شکل 1: موقعیت جغرافیایی منطقه مورد مطالعه به همراه نقاط نمونه برداری (برگرفته از نقشه‌ی زمین شناسی 100000/1 سفید سنگ، قائمی و حسینی، 1378)

3- مواد و روش‌ها

تعداد 7 نمونه از چشمه‌های آب منطقه جهت مطالعات هیدروژئوشیمی برداشت شد. نمونه‌های آب در محل فیلتر (45/0 میکرون) شده و در بطری‌های پلی اتیلنی 500 میلی لیتری جمع آوری گردید. پارامترهای صحرایی شامل pH، هدایت الکتریکی (EC) و دما (T) همزمان با نمونه‌برداری در محل اندازه‌گیری شد. اندازه‌گیری غلظت آنیونهای بیکربنات (HCO_3^-) و کلراید (Cl^-) با روش تیتراسیون و سولفات (SO_4^{2-}) با روش اسپکتروفتومتر انجام شد. همچنین غلظت کاتیونهای کلسیم (Ca^{2+}) و منیزیم (Mg^{2+}) با روش تیتراسیون و سدیم (Na^+) و پتاسیم (K^+) نیز با روش ICP-OES در دانشگاه فردوسی مشهد اندازه‌گیری شد. ترسیم نمودارهای جعبه ای (box plot) و پایپر (Piper) به ترتیب در نرم افزارهای SPSS و Aq.QA انجام شد.

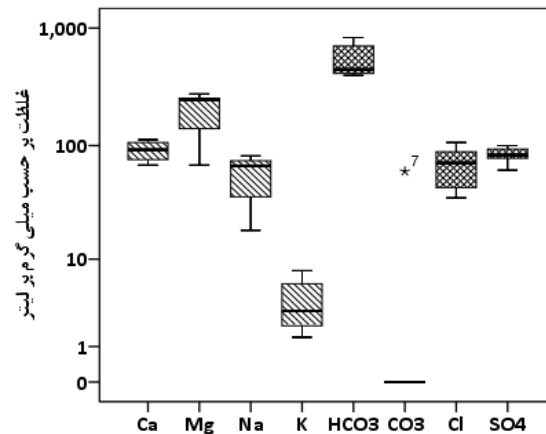
4- نتایج

خلاصه آماری پارامترهای اندازه‌گیری شده در جدول 1 آورده شده است. حداقل غلظت کاتیونهای Na^+ ، Mg^{2+} ، Ca^{2+} و K^+ به ترتیب 14/68، 05/68، 28/18 و 40/1 میلیگرم بر لیتر و حداکثر غلظت این پارامترها به ترتیب 20/112، 70/275، 67/81 و 80/7 میلی گرم بر لیتر به دست آمد. همچنین حداقل غلظت آنیونهای HCO_3^- ، SO_4^{2-} و Cl^- به ترتیب 60/396، 58/61 و 46/35 میلی گرم بر لیتر و حداکثر غلظت آنها به ترتیب 80/829، 98/99 و 40/106 میلی-گرم بر لیتر بود (شکل 2).

با توجه به غلظت یونها بر حسب میلیگرم بر لیتر بر روی نمودار جعبه‌ای (شکل 2)، یونهای غالب در نمونه‌های آب HCO_3^- ، Ca^{2+} و Mg^{2+} بودند. مقدار pH از حداقل 34/7 (نمونه SGW-4) تا حداکثر 75/7 (نمونه SGW-7) متغیر بوده که نشان میدهد آبهای زیرزمینی در منطقه دارای pH کمی قلیایی هستند. همچنین مقدار هدایت الکتریکی (EC) نیز از حداقل 597 (نمونه SGW-5) تا حداکثر 1424 میکروزیمنس بر سانتیمتر (نمونه SGW-3) متغیر بود (جدول 1 و شکل 2).

جدول 1: خلاصه آماری آنالیزهای شیمیایی آب های برداشت شد (n=7) از منطقه شمال شرق فریمان، غلظت یون ها بر حسب میلی گرم بر لیتر

پارامترها	حداقل	حداکثر	میانگین	انحراف معیار
T	53.80	61.90	56.50	3.15
pH	7.34	7.75	7.59	0.16
EC	597.00	1424.00	1004.86	329.51
TDS	787.00	1545.00	1119.00	340.14
Ca^{2+}	68.14	112.20	91.03	18.31
Mg^{2+}	68.05	275.70	196.86	80.1
Na^+	18.28	81.67	55.43	24.71
K^+	1.40	7.80	4.04	2.70
HCO_3^-	396.60	829.80	559.60	190.49
CO_3^{2-}	0.00	60.01	8.57	22.68
Cl^-	35.46	106.40	68.39	27.90
SO_4^{2-}	61.58	99.98	83.89	13.21

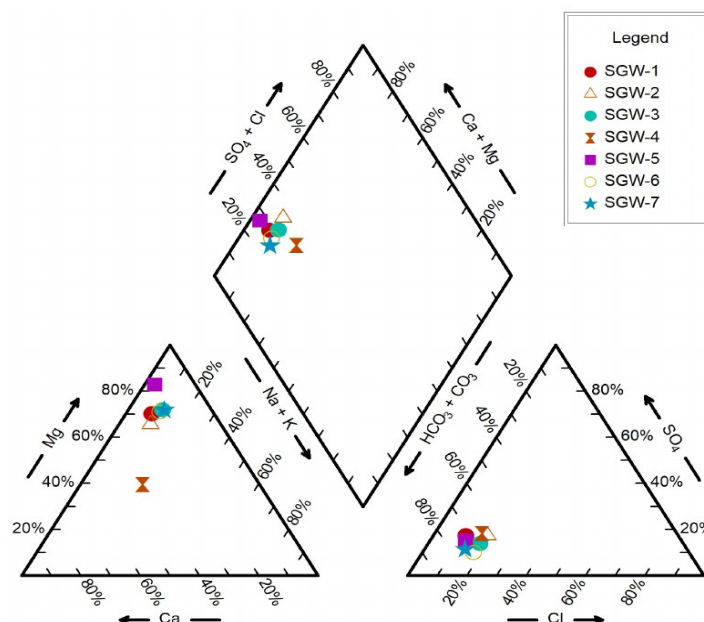


شکل 2: نمودار جعبه‌ای غلظت یونهای اصلی اندازه‌گیری شده از چشمه‌های آب شمال شرق فریمان (تعداد= 7)

5- بحث

1-5 رخساره‌های هیدرو شیمیایی

برای تعیین ترکیب شیمیایی نمونه‌های آب از نمودار پایپر استفاده می‌شود (Piper, 1944). این نمودار، شباهتها و اختلافات نمونه‌های آب و همچنین روند تغییرات و فرایند اختلاط را نیز نشان می‌دهد (Hounslow, 1995; Singhal & Gupta, 1999). براساس این نمودار تمام نمونه‌های مورد بررسی، ترکیب شیمیایی منیزیم بیکربناته ($Mg-HCO_3$) دارند.



شکل 3: نمودار پایپر مربوط به نمونه‌های آب برداشت شده از چشمه‌های اطراف نهشته‌های تراورتنی، شمال شرق فریمان

2-5 نسبت های یونی

با استفاده از نسبت های یونی میتوان به نوع کانیهای که منشأ آنیونها و کاتیونهای محلول در آب هستند پی برد (Hounslow, 1995). نسبت های یونی به کار رفته در این مطالعه شامل Ca^{2+}/Ca^{2+} ، $Ca^{2+}+Mg^{2+}/SO_4^{2-}+HCO_3^-$ و $SO_4^{2-}+HCO_3^-/SiO_2$ ، SiO_2/Na^++K^+-Cl است.

نسبت یونی $Ca^{2+}/Ca^{2+}+SO_4^{2-}$ اگر مساوی 5/0 باشد به انحلال ژپیس و اگر کمتر از 5/0 باشد به حذف Ca توسط تبادل یونی یا رسوب Ca اشاره دارد. مقادیر بالاتر از 5/0 به منبع دیگری غیر از ژپیس برای Ca مانند کربنات ها و سیلیکات ها اشاره دارد. مقدار این نسبت در تمامی نمونه ها بیشتر از 5/0 است که بیان کننده هوازدهی کربنات ها و سیلیکات ها به عنوان منشأ یون-ها دارد.

با توجه به نسبت HCO_3^-/SiO_2 میتوان نتیجه گرفت با توجه به اینکه نسبت بیکربنات به سیلیکا در تمام نمونه های مورد مطالعه بیشتر از 5 است، میتوان هوازدهی کانیهای کربناتی را عامل موثری بر ترکیب شیمیایی منابع آب منطقه مورد مطالعه دانست. همچنین نسبت SiO_2/Na^++K^+-Cl در این نمونه های آب نشان دهنده فرآیند تبادل کاتیونی است.

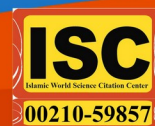
تغییرات $Ca^{2+}+Mg^{2+}/SO_4^{2-}+HCO_3^-$ میتواند برای تعیین نقش کلسیت، دولومیت و ژپیس راهگشا باشد. انحلال ژپیس، Ca^{2+} آزاد نموده و افزایش غلظت یون Ca^{2+} به ابرسیرشدگی آب از کلسیت به دلیل اثر یون مشترک منجر میشود. دولومیت $[CaMg(CO_3)_2]$ نیز در سنگ های کربناتی موجود است و وقتی کلسیت ته نشین میشود، دولومیت حل میشود. تلفیق این واکنشها (انحلال ژپیس، ته نشین کلسیت و انحلال دولومیت) باعث افزایش مشاهده شده Mg^{2+} و SO_4^{2-} میشود. همچنین در برخی از نمونه ها با افزایش میزان Mg^{2+} مقدار SO_4^{2-} کاهش می یابد که می توان به اثر یون مشترک اشاره کرد. به دلیل انحلال ژپیس یون سولفات در آب آزاد می شود و با افزایش یون سولفات به دلیل سیر شدگی آب از سولفات، این یون شروع به ته نشینی کرده و منیزیم حل می شود. بنابراین باتوجه به نسبت یونی $Ca^{2+}+Mg^{2+}/SO_4^{2-}+HCO_3^-$ فرآیندهای هوازدهی و انحلال دولومیت در منطقه وجود دارد.

جدول 2: نسبت های یونی در نمونه های آب زیرزمینی منطقه مورد مطالعه

	SGW-1	SGW-2	SGW-3	SGW-4	SGW-5	SGW-6	SGW-7
$Ca^{2+}/Ca^{2+}+SO_4^{2-}$	69/0	69/0	72/0	77/0	73/0	76/0	69/0
HCO_3^-/SiO_2	21/26	51/29	62/44	16/37	53/38	84/24	35/21
SiO_2/Na^++K^+-Cl	11/0	06/0	04/0	04/0	09/0	09/0	10/0
$Ca^{2+}+Mg^{2+}/SO_4^{2-}+HCO_3^-$	79/1	72/1	29/2	32/1	05/3	74/1	65/1

نتیجه گیری

چشمه های آب اطراف نهشته های تراورتنی منطقه شمال شرق فریمان جهت تعیین فرآیندهای تأثیرگذار مورد ارزیابی قرار گرفتند. با توجه به نمودار پایپر، ترکیب شیمیایی آنها منیزیم-بیکربناته ($Mg-HCO_3$) است. نسبت های یونی نشان داد شیمی آنها متأثر از هوازدهی سنگ های



کربناته است. مطالعات ما برای تعیین دقیق منشأ و نحوه تشکیل این نهشته‌های رسوبی و همچنین ارتباط با شیمی چشمه‌های آب اطراف این منطقه در حال انجام است.

منابع

ارشادی نیا، قائمی، فرزین، همام، سید مسعود. 1399. تحلیل ساختاری مجموعه آذرین و دگرگونی شمال شرق فریمان، شمال شرق ایران. سی و نهمین کنگره ملی و چهارمین کنگره بین المللی علوم زمین.

Hounslow, A.W., (1995). Water Quality Data: Analysis and Interpretation. CRC Press LLC, Florida, pp. 47–126 (ISBN 9780873716765 - CAT# L676).

Keppel, M.N., Clarke, J.D.A., Halihan, T., Love, A.J., Werner, A.D., (2011). Mound springs in the arid Lake Eyre South region of South Australia: a new depositional tufa model and its controls. *Sediment. Geol.* 240, 55–70.

Mohammadi, Z., Claes, H., Cappuyns, V., Nematollahi, M.J., Helser, J., Amjadian, K., and Swennen, R., (2020). High geogenic arsenic concentrations in travertines and their spring waters: assessment of the leachability and estimation of ecological and health risks, *Journal of Hazardous Materials*, doi:<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.124429>.

Mohammadi, Zahra, et al. (2019). "Substrate geology controlling different morphology, sedimentology, diagenesis and geochemistry of adjacent travertine bodies: A case study from the Sanandaj-Sirjan zone (western Iran)." *Sedimentary geology* 389: 127-146.

Piper, A. M. (1944). A graphic procedure in the geochemical interpretation of water analyses. *Trans. Am. Geophy. Union*, 25: 914-928.

Sarkar, D., Datta, R., Hannigan, R., (2007). Concepts and Applications in environmental Geochemistry. first ed. 5. Elsevier, Amsterdam [etc.], pp. 229–243 (eBook ISBN: 9780080549736).

Şener, M. F., Şener, M., & Yiğit, B. (2021). Geochemical proxies and formation mechanism of Hatay (Başlamış) travertine and relation with Dead Sea Fault Zone (S-Turkey). *Journal of African Earth Sciences*, 177, 104126. doi:10.1016/j.jafrearsci.2021.10.

Shiraishi, F; Morikawa, A; Kuroshima, K; Amekawa, S; Yu, T; Shen, C; Kakizaki, Y; Kano, A; Asada, J; Bahniuk, A. (2020). Genesis and diagenesis of travertine, Futamata hot spring, Japan. *Sedimentary Geology*, (), 105706–. doi:10.1016/j.sedgeo.2020.105706 .

Singhal, B. B. S., & Gupta, R. P. (1999). Applied Hydrogeology of Fractured Rocks. Kluwer Academic Publ., Netherland.