

## مطالعه مکانی و فصلی تغییرات هیدروژئوشیمیایی و بررسی عوامل موثر بر کیفیت آب رودخانه کارده (شمال شهر مشهد)

مجتبی حیدری زاد<sup>۱\*</sup> - حسین محمد زاده<sup>۲</sup>

تاریخ دریافت: ۱۳۹۰/۱۰/۴

تاریخ پذیرش: ۱۳۹۱/۴/۴

### چکیده

رودخانه کارده یکی از مهم‌ترین رودخانه‌های دائمی استان خراسان رضوی است، که در ۴۰ کیلومتری شمال شهر مشهد قرار دارد و تامین کننده قسمتی از آب شرب و کشاورزی این شهر است. مطالعه هیدروژئوشیمیایی رودخانه کارده و تعیین عوامل موثر بر کیفیت آن یکی از مراحل بسیار ضروری در طی مطالعه این رودخانه می‌باشد، از این رو در طی این مطالعه عوامل موثر بر کیفیت آب رودخانه (کیفیت آب بارندگی، منشأ طبیعی ناشی از انحلال لیتولوژی حوضه آبریز رودخانه و منشأ غیر طبیعی ناشی از کودهای کشاورزی و فاضلاب‌های خانگی) به همراه نتایج آنالیزهای کیفی مکانی و فصلی آب رودخانه کارده مورد بررسی قرار گرفته است. کیفیت آب بارندگی در منطقه به دلیل عدم وجود مناطق صنعتی در حوضه آبریز در کیفیت آب رودخانه تاثیری چندانی ندارد و قابل اغماض است و تنها منشأهای غیر طبیعی ناشی از کودهای کشاورزی و فاضلاب‌های خانگی و طبیعی ناشی از لیتولوژی حوضه آبریز در کیفیت آب رودخانه دارای اهمیت است. منشأ غیر طبیعی (مصنوعی) تنها در فصل تابستان که غلظت یون‌های نیترات، سولفات و کلر به دلیل کاهش میزان دبی رودخانه و استفاده از کودهای شیمیایی کشاورزی بالا است دارای اهمیت می‌باشد و در سایر فصول این منشأ در شیمی آب رودخانه دارای اهمیت زیادی نیست. از طرف دیگر بررسی غلظت یون‌های کلسیم، منیزیم، سولفات و بیکربنات در نمونه ها، انجام فرایند تحلیل عاملی بر روی داده‌های کیفی رودخانه و نمودارهای هیدروژئوشیمیایی مختلف نشان دهنده این موضوع است که انحلال واحدهای کربناته سازند مزدوران به همراه واحدهای تبخیری و سیلیکاته سازند شوربچه و رسوبات نئوژن تاثیر شگرفی بر کیفیت آب رودخانه دارند. محاسبه کانی‌های کربناته و سیلیکاته انحلال یافته در آب رودخانه بر اساس میزان فعالیت شیمیایی (a) یون‌های موجود در آب و از طریق نمودارهای  $\text{Log}(a \text{ Ca}^{2+}/a(\text{H}^+)^2)$  و  $\text{Log}(a \text{ Mg}^{2+}/a(\text{H}^+)^2)$  برای کانی‌های کربناته و نمودارهای  $\text{Log}(a \text{ Ca}^{2+}/a(\text{H}^+)^2)$  و  $\text{Log}(a \text{ Mg}^{2+}/a(\text{H}^+)^2)$  در مقابل  $\text{Log}(a \text{ Na}^+/a(\text{H}^+))$  برای کانی‌های سیلیکاته این مطلب را مشخص می‌کند که انحلال کانی‌های کربناته کلسیت و دولومیت و سیلیکاته کائولونیت، لامونیت و کلینوکلر بیشترین نقش را در کنار کانی سولفات زئیس در کیفیت آب رودخانه کارده دارا است.

**واژه‌های کلیدی:** هیدروژئوشیمی، رودخانه کارده، منشأ طبیعی، منشأ مصنوعی، انحلال کانی‌های کربناته و سیلیکاته

### مقدمه

دارد کیفیت آب رودخانه را تحت کنترل خود در می‌آورد. به طور کلی منشأ طبیعی یونهای محلول در آب رودخانه بستگی به کیفیت آب بارندگی و نوع لیتولوژی حوضه آبریز آن دارد و منشأ مصنوعی یون‌های موجود در رودخانه نیز ناشی از فاضلاب‌های صنعتی و خانگی و کودهای کشاورزی است که در حوضه آبریز استفاده می‌شود. مطالعات بسیار زیادی تا کنون در بررسی کیفیت آب رودخانه‌ها انجام گرفته است که از مهم‌ترین آنها می‌توان به (Huh و همکاران، ۱۹۹۸؛ Han و Liu و همکاران، ۲۰۰۳؛ Long و همکاران، ۲۰۰۶؛ Li و Zhang، ۲۰۰۸ و Han و همکاران، ۲۰۱۰) اشاره کرد. اکثر مطالعاتی که بر روی نقش لیتولوژی بر کیفیت آب رودخانه‌ها در سرتاسر جهان صورت گرفته

بررسی کیفیت شیمیایی آب یکی از مراحل بسیار ضروری و مهم در بررسی و مطالعه رودخانه‌ها می‌باشد. کیفیت شیمیایی آب رودخانه‌ها متأثر از عوامل طبیعی و مصنوعی بوده که این عوامل با توجه به زمان و لیتولوژی حوضه آبریزی که رودخانه در آن جریان

۱- دانش آموخته کارشناسی ارشد هیدروژئولوژی دانشکده علوم پایه دانشگاه فردوسی مشهد

(\*- نویسنده مسئول: (Email: amour\_elle\_86@yahoo.com)

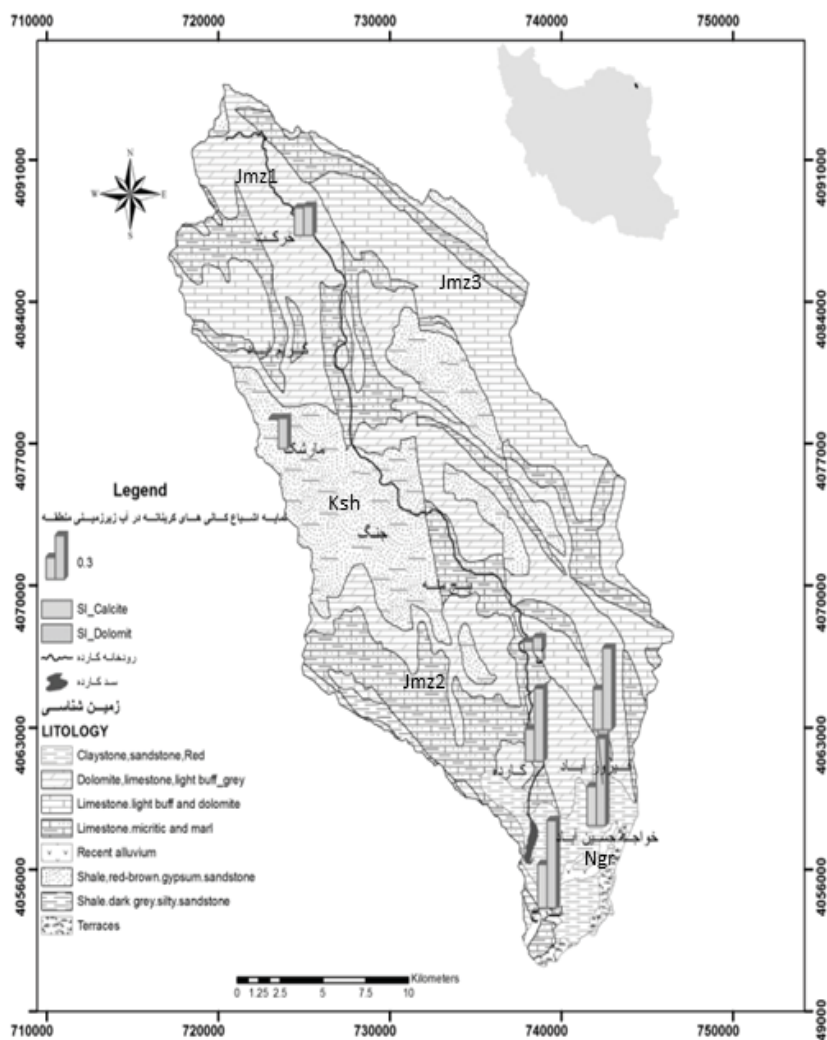
۲- استادیار گروه زمین شناسی، دانشکده علوم پایه دانشگاه فردوسی مشهد

شمال به ارتفاعات حرکت و از جنوب به دره اندرخ محدود می‌شود. حداکثر ارتفاع این حوضه ۲۹۳۰ متر و حداقل ارتفاع ۱۳۰۰ متر و متوسط ارتفاع ۲۰۸۰ متر است. طول آبراه اصلی رودخانه ۴۵ کیلومتر و شیب متوسط آبراه و حوضه به ترتیب ۲/۷ و ۳/۷ در صد می‌باشد. حوضه آبریز رودخانه کارده در قسمت شمالی توسط واحدهای آهکی و آهکی دولومیتی سازند مزدوران واحد  $J_{mz1}$  و سنگ آهک‌های اولیتی واحد  $J_{mz3}$ ، در قسمت میانی از ماسه سنگ‌های دانه ریز سازند شوربجه  $K_{sh}$  که دارای میان لایه‌هایی از رسوبات تبخیری از جمله ژپس می‌باشد و در قسمت پایینی حوضه از آهک‌های شیلی واحدهای  $J_{mz2}$  آهک‌های دولومیتی واحد  $J_{mz1}$  و رسوبات قاره‌ای متعلق به نئوژن  $Ngr$  تشکیل شده است (شکل ۱).

است این واقعیت علمی را آشکار می‌کند که انحلال کانی‌های کربناته و تبخیری در مقایسه با کانی‌های سیلیکاته نقش تعیین کننده تری را در شیمی آب رودخانه بازی می‌کنند. هدف از انجام این تحقیق بررسی هیدروشیمیایی آب رودخانه کارده به صورت فصلی و مکانی و تعیین عوامل موثر بر کیفیت آب این رودخانه می‌باشد.

### زمین شناسی و معرفی حوضه آبریز رودخانه کارده

حوضه آبریز رودخانه کارده در مختصات جغرافیایی  $26^{\circ} 59'$  تا  $45'$   $40'$  شمالی و  $36^{\circ} 40'$  تا  $58'$  عرض شرقی و در ۴۰ کیلومتری شمال شهر مشهد قرار دارد. این حوضه از شرق به رودخانه خورو و سر رود، از غرب به حوضه رودخانه ارداک و کوشک آباد، از



شکل ۱- نقشه زمین شناسی حوضه آبریز سد کارده، محل نمونه برداری از آب رودخانه و نمایه اشباع کانی‌های کربناته و سولفات‌ها بعضی از منابع آب زیرزمینی در منطقه



$$\text{Log}\gamma_a = -A \cdot z^2 \cdot \sqrt{I} / (1 + B h \sqrt{I}) \quad (2)$$

Z بار یون مورد محاسبه، I قدرت یونی نمونه آب، h پارامتری است که مقدار آن بستگی به اندازه یون در حالت آبیگری دارد و در نهایت A و B ضرایبی هستند که مقدار آنها بستگی به دما و فشار هوای محیط دارند و از جدول فرمول ضرایب اکتیویته (۱۰) به دست می‌آیند.

در طی مطالعه فوق داده‌های هیدروشیمیایی رودخانه کارده که در ایستگاه هیدرومتری کارده جمع آوری شده است توسط نرم افزار SPSS نسخه شماره ۱۳ مورد پردازش و تحلیل آماری قرار گرفته اند و فرایند تحلیل عاملی برای داده‌های فوق با سطح معنا داری  $P < 0.05$  محاسبه شده است.

## نتایج

جدول ۱ میزان پارامترهای صحرایی و غلظت آنیون‌ها و کاتیون‌های اصلی را در آب رودخانه کارده نمایش می‌دهد. میزان پارامتر pH در فصل زمستان به حداکثر مقدار ۸٫۰ و در فصل تابستان به حداقل مقدار خود ۷٫۸، میزان TDS در طی فصل تابستان به حداکثر مقدار خود ۳۳۵ و در فصل پاییز و زمستان به حداقل مقدار خود ۳۲۱ میلی‌گرم در لیتر، میزان EC یا هدایت الکتریکی به حداکثر مقدار خود ۵۳۲ میکروزیمنس در فصل تابستان و به حداقل مقدار خود ۵۰۸ میکرو زیمنس در فصل پاییز و ۵۱۰ میکرو زیمنس در فصل زمستان می‌رسد.

بررسی غلظت آنیون‌ها و کاتیون‌های آب رودخانه کارده در جدول ۱ نشان دهنده این مطلب است که یون منیزیم دارای بالاترین غلظت در بین کاتیون‌ها است. غلظت یون منیزیم در فصل تابستان به حداکثر مقدار خود ۲٫۷ میلی اکیوالان در لیتر و در فصل بهار به حداقل مقدار خود ۲٫۴ اکیوالان در لیتر می‌رسد. یون کلسیم پس از یون منیزیم دارای بالاترین غلظت در بین کاتیون‌ها است و غلظت این یون در فصل تابستان به حداکثر مقدار خود ۲٫۴ میلی اکیوالان در لیتر و در فصل پاییز به حداقل مقدار خود ۲٫۱ میلی اکیوالان در لیتر و غلظت یون سدیم در فصل بهار به حداکثر مقدار خود در فصل بهار ۰٫۸۶ و در فصل پاییز به حداقل مقدار مقدار خود ۰٫۵۰ می‌رسد.

در بین آنیون‌ها، یون بیکربنات دارای بالاترین غلظت است. غلظت این یون در فصل تابستان به حداقل مقدار خود ۳٫۷ میلی اکیوالان در لیتر و در فصل زمستان و بهار به حداکثر مقدار خود ۳٫۹ میلی اکیوالان در لیتر می‌رسد. یون سولفات پس از یون بیکربنات دارای بالاترین غلظت در بین آنیون‌ها است و غلظت این یون در فصل تابستان به حداکثر مقدار خود ۱٫۶ میلی اکیوالان در لیتر و در طی فصل زمستان به حداقل مقدار خود ۱٫۲ میلی اکیوالان در لیتر می‌رسد و غلظت یون نترات نیز در رودخانه کارده در طی فصل

رودخانه کارده که مهم‌ترین و تنها رودخانه دائمی این حوضه است از ذوب برف در ارتفاعات منطقه و نیز دو چشمه کارستی (خرکت و بزرگ) واقع در شمال حوضه سر چشمه می‌گیرد و پس از عبور از روستاهای خرکت در جنوب روستای مارشک به شاخه قره نو که شمال غرب حوضه را زهکش می‌کند، می‌پیوندد و پس از عبور از روستاهای جنگ، پنج منه، آل و کارده در جنوب روستای کارده وارد سد کارده می‌شود.

## مواد و روش‌ها

در طی این تحقیق، کیفیت آب رودخانه کارده به صورت مکانی و زمانی مورد بررسی قرار گرفته است. از نظر زمانی داده‌های یک دوره ۵ ساله (۱۳۸۵ تا ۱۳۹۰) ایستگاه هیدرومتری کارده و از نظر مکانی نتایج حاصل از نمونه برداری خرداد ماه ۱۳۹۰ در ۵ ایستگاه مختلف "خرکت، مارشک، جنگ، آل و کارده" در طول رودخانه کارده بررسی شده است (شکل ۱). پارامترهای صحرایی دما، هدایت الکتریکی و TDS نمونه‌های آب در فیلد توسط دستگاه Orion و میزان pH توسط دستگاه Jenway اندازه‌گیری شده است. نمونه‌های آب رودخانه کارده برای اندازه‌گیری آنیون‌ها و کاتیون‌های اصلی در ظروف ۱۰۰ سی سی از جنس PET به صورت جداگانه جمع آوری و نمونه‌های مربوط به آنالیز کاتیون‌ها توسط اسید نیتریک تا  $\text{pH} < 2$  اسیدی شده است. نمونه‌های آب برای اندازه‌گیری غلظت آنیون‌ها و کاتیون‌ها به آزمایشگاه فیزیکوشیمیایی شرکت آب منطقه ای خراسان رضوی و شرکت آب و فاضلاب شهر مشهد انتقال داده شده و در ابتدا غلظت یون بیکربنات توسط روش تیتراسیون با استفاده از  $\text{HCl}$  ۱٫۰ نرمال مشخص شده و پس از آن کدورت نمونه‌های آب توسط دستگاه DR 5000 اندازه‌گیری شده است. در نهایت غلظت آنیون‌ها و کاتیون‌های نمونه‌های آب توسط دستگاه Compact IC 761 و BWB XP و flame photo meter و یون نترات در نمونه‌ها توسط دستگاه 801 stirror اندازه‌گیری شده است.

نمایه اشباع کانی‌های کربناته (کلسیت، دولومیت و آراگونیت) و کانی‌های سولفات (ژپیس و انیدریت) توسط نرم افزار PHREEQC محاسبه شده و در نهایت برای مشخص کردن کانی‌های کربناته و سیلیکاته انحلال یافته در آب رودخانه میزان فعالیت شیمیایی یون‌های کلسیم، منیزیم، سدیم و هیدروژن در آب رودخانه کارده از طریق فرمول (۱) محاسبه شده است.

$$a = \gamma \cdot (M) \quad (1)$$

که در آن a فعالیت شیمیایی،  $\gamma$  ضریب فعالیت شیمیایی و M مولاریته یون مورد نظر در آب رودخانه است. میزان  $\gamma$  یا ضریب فعالیت شیمیایی در نمونه‌های آب نیز از طریق فرمول (دبی-هوکل) (۲) و بر اساس قدرت یونی محاسبه می‌شود.

پیدا می‌کند.

## بحث

### تعیین منشأ یون‌های موجود در آب رودخانه کارده

یون‌های موجود در آب رودخانه‌ها غالباً از ۳ منشأ اتمسفریک، لیتولوژی حوضه آبریز و منشأ مصنوعی ناشی از فعالیت‌های بشری تأمین می‌شود که بسته به زمان و مکانی که رودخانه در آن جریان دارد می‌تواند این منشأها و نسبت آنها در شیمی آب رودخانه متفاوت باشد.

### منشأ اتمسفریک

اولین گام در مطالعه منشأ یون‌های محلول در آب رودخانه اندازه‌گیری میزان یون‌های محلول در آب بارندگی منطقه است. شیمی نمونه‌های آب بارندگی در حوضه آبریز رودخانه کارده تا کنون اندازه‌گیری و بررسی نشده است ولی با توجه به عدم گستردگی واحدهای صنعتی در منطقه غلظت آنیون‌ها و کاتیون‌های موجود در آب بارندگی کمتر از آن حدی است که بر روی شیمی آب رودخانه تأثیر شگرفی داشته باشد؛ از این رو در طی مطالعه فوق تنها به تأثیر کیفی لیتولوژی حوضه آبریز رودخانه کارده و همچنین آلودگی‌های مصنوعی ناشی از فعالیت‌های بشری بر کیفیت آب رودخانه پرداخته می‌شود.

### تأثیر لیتولوژی حوضه بر کیفیت آب رودخانه کارده

یکی از منابع موثر بر کیفیت آب رودخانه‌ها، لیتولوژی حوضه آبریز آنها می‌باشد. ارتباط شیمیایی بین آب و سنگ معمولاً به صورت تبادل یونی بین آنها صورت می‌گیرد. قدرت تبادل یونی به عوامل مانند مدت تماس بین آب و سنگ، ظرفیت یونها، غلظت یونها، قطر یون‌ها هیدراته شده، قطر دانه‌های کانی و pH محیط بستگی دارد (۱). در بررسی ارتباط شیمیایی بین لیتولوژی موجود در منطقه و شیمی آب رودخانه کارده در ابتدا بایستی میزان اهمیت واحدهای لیتولوژیک مختلف موجود در حوضه آبریز رودخانه نسبت به یکدیگر و در نهایت کانی‌های انحلال یافته در آب رودخانه کارده مشخص شود.

### منشأ یابی کانی هوازده در حوضه آبریز رودخانه کارده بر

#### اساس استکیومتری آب رودخانه

با توجه به سازندهای زمین شناسی منطقه (شکل ۱) حوضه آبریز رودخانه کارده عمدتاً در قسمت‌های بالایی از واحدهای آهکی و آهکی دولومیتی سازند مزدوان، در قسمت‌های میانی از ماسه سنگ‌های حاوی ژیپس سازند شوربجه و در قسمت پایینی از آهک‌های دولومیتی سازند مزدوران و در نزدیکی روستای کارده از رسوبات نئوژن تشکیل شده است. وجود واحدهای کربناته و تبخیری

تابستان به حداکثر مقدار خود ۰/۰۸ میلی اکیوالان در لیتر و در فصل زمستان به حداقل مقدار خود ۰/۰۶۸ اکیوالان در لیتر می‌رسد.

در طی مطالعه مکانی، در طول مسیر رودخانه از محل سرچشمه در نزدیکی روستای خرکت تا نزدیکی محل ورودی به دریاچه سد کارده در ایستگاه کارده نمونه برداری از آب رودخانه در ۵ ایستگاه مختلف صورت گرفته و نتایج حاصل از آنالیز داده‌های صحرایی و آنیون‌ها و کاتیون‌های اصلی در جدول ۱ آورده شده است. در بین پارامترهای صحرایی میزان TDS در طول رودخانه کارده بین ۱۸۳ تا ۳۱۸ میلی گرم در لیتر، میزان EC یا هدایت الکتریکی بین ۳۸۳ تا ۶۶۸ میکروزیمنس بر سانتی متر و TH یا سختی بین ۲۱۲ تا ۳۴۰ میلی گرم در لیتر در بین ایستگاه‌های خرکت و جنگ تغییر می‌کند. در میان آنیون‌ها یون بیکربنات دارای بالاترین غلظت می‌باشد و غلظت آن بین ۲/۵ تا ۳/۸ میلی اکیوالان در لیتر، یون سولفات بین ۰/۴ تا ۱/۸ میلی اکیوالان در لیتر، یون کلر بین ۰/۲ تا ۰/۴ میلی اکیوالان در لیتر و یون نیترات بین ۰/۲۵ میلی اکیوالان در لیتر تا ۰/۱۴ میلی اکیوالان در لیتر در بین ایستگاه‌های خرکت و جنگ تغییر می‌کند. در بین کاتیون‌ها یون کلسیم دارای بالاترین غلظت است و غلظت این یون بین ۲/۵ تا ۳/۸ میلی اکیوالان در لیتر، یون منیزیم بین ۱/۷ تا ۲/۹ میلی اکیوالان در لیتر و یون سدیم بین ۰/۳ میلی تا ۱/۲ میلی اکیوالان در لیتر بین ایستگاه‌های خرکت و جنگ تغییر می‌کند.

در طی این مطالعه از فرایند تحلیل عاملی R-Mode نیز برای تحلیل آماری داده‌ها کیفی رودخانه کارده استفاده شده است. برای تعیین تعداد فاکتورها از دو روش Kaiser criterion و Scree Plot استفاده شده است و هر دو روش Scree Plot و Kaiser criterion نشان دهنده این موضوع است که برای داده‌های کیفی رودخانه کارده باید ۳ فاکتور اصلی جدول ۲ انتخاب شود.

تحلیل مولفه‌های اصلی (PCA) نمونه‌های آب رودخانه کارده نشان دهنده یک ارتباط بسیار قوی بین پارامترهای EC، TDS، کلسیم، بیکربنات و سختی در مولفه اول است که نشان دهنده اهمیت هوازده‌گی و انحلال کانی‌های کربناته در حوضه آبریز رودخانه کارده است (۲). از طرف دیگر ارتباط شیمیایی مابین یون‌های سدیم و کلر در مولفه دوم نشان دهنده انحلال کانی‌های تبخیری و رسی حاوی یون سدیم از جمله مونت مورینیت در هنگام بارندگی در حوضه آبریز رودخانه کارده می‌باشد. از طرف دیگر ارتباط معکوس بین یونهای سدیم و کلر با یون منیزیم و سختی آب در مولفه دوم مربوط به تبادل یون منیزیم موجود در آب با یون سدیم موجود در ساختمان رس مونت مورینیت در طی فرایند تبادل یونی در رسوبات نئوژن می‌باشد. مولفه سوم نیز نشان دهنده ارتباط بین دی، بارندگی و یون سولفات است که این مسئله را بیان می‌کند که با کاهش میزان بارندگی و دی رودخانه نسبت فاضلاب خانگی و کشاورزی در آب رودخانه کارده افزایش و به تبع آن غلظت یون سولفات نیز افزایش



انحلال کانی تبخیری ژئوس در آب رودخانه سبب می‌شود که علاوه بر اسید کربنیک  $H_2CO_3$  ناشی از انحلال  $CO_2$  هوا و خاک در آب، اسید سولفوریک  $H_2SO_4$  ناشی از انحلال ژئوس نیز در انحلال کانی‌های کربناته سهیم باشد.

### تشخیص کانی‌های انحلال یافته بر اساس فعالیت شیمیایی یون‌های محلول در رودخانه کارده

یکی از روش‌های تعیین کانی‌های انحلال یافته در آب استفاده از میزان فعالیت شیمیایی یون‌های موجود در آب (a) است. مطالعه نمونه‌های رودخانه کارده در نمودار  $\text{Log}(aCa^{2+}/a(H^+)^2)$  در مقابل  $\text{Log}(aMg^{2+}/a(H^+)^2)$  (شکل ۳) نشان می‌دهد که انحلال کانی‌های کلسیت و دولومیت در شیمی آب رودخانه کارده نقش دارد؛ ولی با توجه به این مسئله که نمونه‌ها کمی از خط نسبت ۱:۱ بین کلسیت و دولومیت به سمت کانی کلسیت منحرف شده اند نقش این کانی کربناته در شیمی آب رودخانه کارده مهم‌تر است (۴).

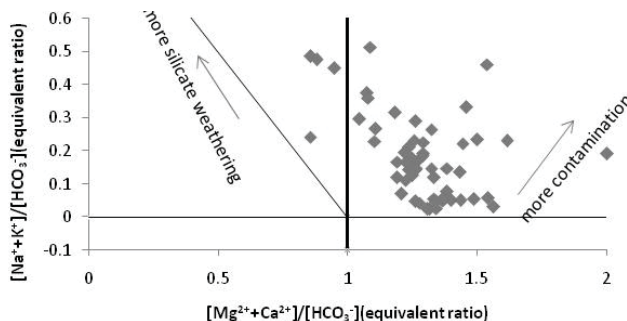
فراوان در حوضه که دارای انحلال بسیار بالایی هستند سبب شده که قسمت عمده‌ای از یون‌های محلول در آب رودخانه کارده از این واحدها تامین شود.

بررسی واکنش‌هایی شیمیایی که در طی ارتباط بین آب و سنگ رخ می‌دهد و فرآورده‌های حاصل از این واکنش‌ها و همچنین نسبت آنها می‌تواند به سوالات زیادی در مورد واحدهای لیتولوژیک انحلال یافته و میزان انحلال پاسخ داده شود. یکی از نمودارهایی که بر اساس استکیومتری شیمیایی منشأ کانی‌های انحلال یافته در آب را مشخص می‌کند. نمودار  $[Na^+ + K^+] / [HCO_3^-]$  در مقابل  $[Ca^{2+} + Mg^{2+}] / [HCO_3^-]$  شکل ۲ است.

موقعیت داده‌های آب رودخانه کارده بر روی نمودار فوق و نسبت  $[Ca^{2+} + Mg^{2+}] / [HCO_3^-]$  بین (۱ تا ۱/۵) و  $[Na^+ + K^+] / [HCO_3^-]$  نشان دهنده این مسئله است که علاوه بر انحلال کانی‌های کربناته سازند مزدوران، منابع غیرکربناته ناشی از انحلال کانی تبخیری ژئوس موجود در ماسه سنگ شوربچه و انحلال رسوبات نئوزن نیز بر کیفیت آب رودخانه کارده تاثیر گذار است (۴).

جدول ۲- فاکتورهای اصلی در آنالیز کیفی رودخانه کارده پس از Variomax Rotation

پارامتر	مؤلفه اصلی		
	۱	۲	۳
Discharge	۰/۲۸	۰/۲۲	۰/۷۲
TDS	۰/۹۴	-۰/۱۰۵	-۰/۰۴
EC	۰/۹۴	-۰/۱۰۵	-۰/۰۴
pH	۰/۶۸	۰/۰۳	-۰/۰۱
$HCO_3^-$	۰/۷۸	-۰/۱۳	۰/۳۱
Cl	-۰/۰۷۴	۰/۵۳	۰/۰۴
$SO_4^{2-}$	۰/۱۹	۰/۱۶	-۰/۷۳
$Ca^{2+}$	۰/۷۹	۰/۰۱۵	-۰/۱۹
$Mg^{2+}$	۰/۰۲۵	-۰/۸۹	-۰/۰۴
$Na^+$	-۰/۰۲۳	۰/۸۹	۰/۰۴
TH	۰/۶۴	۰/۷۰	-۰/۱۸
Rain	-۰/۰۶	۰/۱۹	۰/۷۹

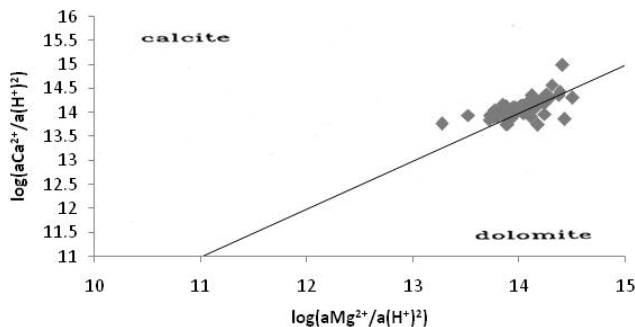


شکل ۲- نمونه‌های آب رودخانه کارده بر روی نمودار  $[Na^+ + K^+] / [HCO_3^-]$  در مقابل  $[Ca^{2+} + Mg^{2+}] / [HCO_3^-]$

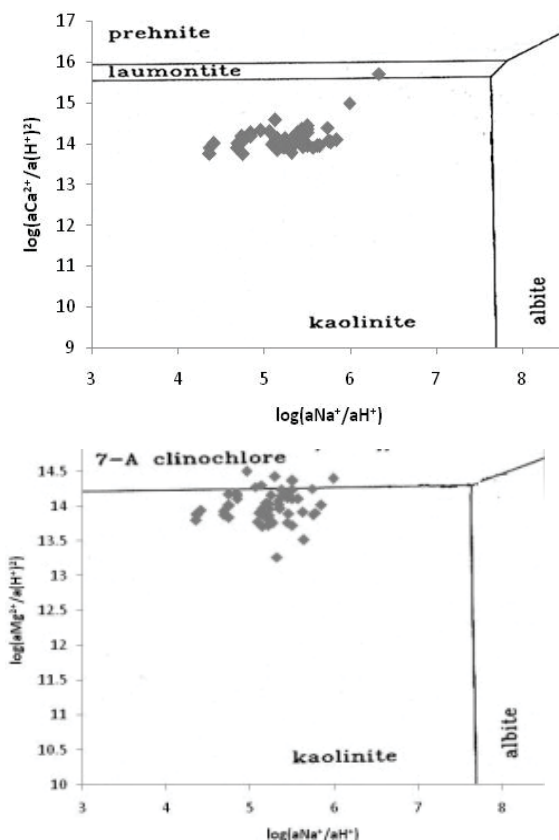
**منشأ غیر طبیعی (مصنوعی) یون‌های موجود در آب رودخانه کارده**

آلودگی ناشی از فعالیت‌های بشری از طریق فاضلاب‌های خانگی و صنعتی، کودهای کشاورزی و یا از طریق آب بارندگی وارد رودخانه‌ها می‌شوند. یونهای سولفات، کلر و نیترات غالباً در بررسی آلودگی‌های مصنوعی و نحوه پخش آن در آب رودخانه‌ها مورد بررسی قرار می‌گیرند.

در نمودارهای  $\text{Log}(a\text{Ca}^{2+}/a(\text{H}^+)^2)$  و  $\text{Log}(a\text{Mg}^{2+}/a(\text{H}^+)^2)$  در مقابل  $\text{Log}(a\text{Na}^+/a(\text{H}^+))$  (شکل ۴) که برای مشخص کردن کانی‌های سیلیکاته محلول در آب رسم می‌شود، اکثر نمونه‌های مربوط به رودخانه کارده در نمودار اول در محدوده کانی کاتولونیت و تنها یک نمونه در محدوده کانی لامونیت قرار می‌گیرد. در نمودار دوم نیز همانند نمودار اول اکثر نمونه‌ها در محدوده کانی کاتولونیت و تعدادی از آنها نیز در محدوده کانی کلینوکلر قرار می‌گیرند (۶).



شکل ۳- نمودار  $\text{Log}(a\text{Ca}^{2+}/a(\text{H}^+)^2)$  در مقابل  $\text{Log}(a\text{Mg}^{2+}/a(\text{H}^+)^2)$  نمونه‌های رودخانه کارده

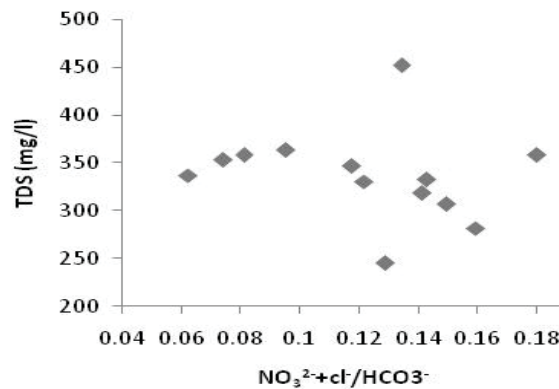


شکل ۴- نمودارهای  $\text{Log}(a\text{Ca}^{2+}/a(\text{H}^+)^2)$  و  $\text{Log}(a\text{Mg}^{2+}/a(\text{H}^+)^2)$  مقابل  $\text{Log}(a\text{Na}^+/a(\text{H}^+))$  در رودخانه کارده

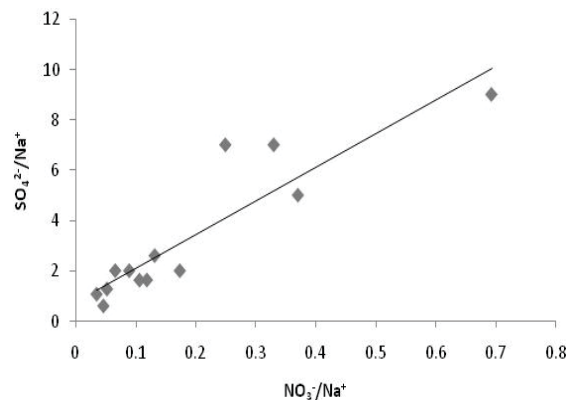
و فصل بهار است که در آنجا میزان TDS نمونه‌های آب رودخانه کارده به دلیل افزایش میزان بارندگی کاهش می‌یابد و از طرف دیگر در این فصل به دلیل افزایش میزان مصرف کودهای کشاورزی در مزارع موجود در منطقه غلظت یون نیترات افزایش می‌یابد (۴).

یون سولفات یکی دیگر از یونهای است که در کنار یون نیترات در مطالعه آلودگی‌های مصنوعی کاربرد دارد. منشأ این یون در آب رودخانه‌ها بسیار متنوع است ولی با توجه به زمین شناسی منطقه این یون در آب رودخانه کارده علاوه بر منشأ مصنوعی ناشی از آلودگی می‌تواند از انحلال کانی تبخیری ژئوسپس و یا از اکسیداسیون کانی پیریت نیز تامین می‌شود. یون سولفات در آب رودخانه کارده ارتباط مستقیمی با غلظت یونهای نیترات و کلر دارد. وجود ارتباط قوی بین یون سولفات و نیترات نورمالیزه با یون سدیم (شکل ۶) نشان دهنده این مطلب است که یون سولفات علاوه بر انحلال کانی تبخیری ژئوسپس موجود در ماسه سنگ‌های سازند شورچیجه از کودهای کشاورزی و نیز فاضلاب‌های خانگی تامین می‌شود.

یکی از نمودارهایی که در بررسی آلودگی آب رودخانه‌ها با استفاده از غلظت یون نیترات و TDS کاربرد بسیار دارد، نمودار TDS در مقابل  $\text{NO}_3^- + \text{Cl}^- / \text{HCO}_3^-$  (شکل ۵) می‌باشد. میزان TDS و  $\text{NO}_3^- + \text{Cl}^- / \text{HCO}_3^-$  نمونه‌های آب رودخانه کارده در ابتدا ارتباط مستقیم دارند؛ ولی با افزایش نسبت  $\text{NO}_3^- + \text{Cl}^- / \text{HCO}_3^-$  رابطه فوق عکس می‌شود. در قسمت اول نمودار که TDS با نسبت  $\text{NO}_3^- + \text{Cl}^- / \text{HCO}_3^-$  رابطه مستقیم دارد مربوط به اواخر فصل تابستان و اوایل فصل پاییز است که در آنجا میزان TDS در نمونه‌های آب به دلیل کاهش بارندگی به شدت افزایش و غلظت یون نیترات نیز به تبع آن در نمونه‌های آب افزایش می‌یابد. در اینجا منشأ یون نیترات ناشی از کودهای کشاورزی نمی‌باشد و معمولاً از فاضلاب خانگی و ضایعات دام‌های موجود در منطقه تامین می‌شود. در قسمت دوم نمودار میزان TDS در مقابل  $\text{NO}_3^- + \text{Cl}^- / \text{HCO}_3^-$  شروع به کاهش می‌کند که در اینجا  $\text{NO}_3^- + \text{Cl}^- / \text{HCO}_3^-$  افزایش شدیدی را نسبت به بخش اول نمودار نشان می‌دهد. در این قسمت نمودار که میزان TDS با  $\text{NO}_3^- + \text{Cl}^- / \text{HCO}_3^-$  رابطه عکس دارد مربوط به اواخر فصل زمستان



شکل ۵- موقعیت نمونه‌های رودخانه کارده در نمودار TDS در مقابل  $\text{NO}_3^- + \text{Cl}^- / \text{HCO}_3^-$



شکل ۶- موقعیت نمونه‌های رودخانه کارده در نمودار یون سولفات و نیترات نرمالیزه شده با یون سدیم



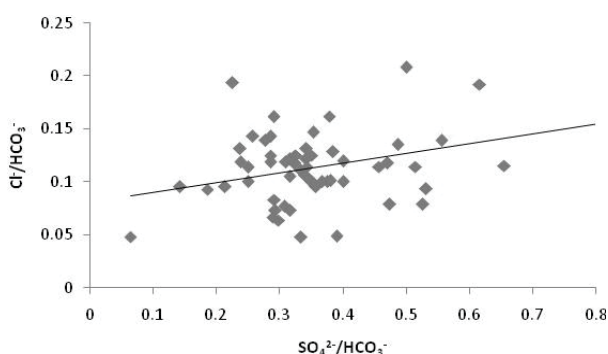
رودخانه کارده وابسته به انحلال لیتولوژی حوضه آبریز آن و منشأ غیر طبیعی ناشی از وارد شدن فاضلاب‌های خانگی و کودهای کشاورزی است. منشأ مصنوعی تنها در اواخر فصل بهار و فصل تابستان که مصرف کودهای کشاورزی و فاضلاب‌های خانگی در آب رودخانه افزایش می‌یابد دارای اهمیت است و در سایر فصول اهمیت زیادی ندارد. از طرف دیگر لیتولوژی حوضه آبریز رودخانه کارده که غالباً کربناته و در بعضی از قسمت‌ها سیلیکاته و تبخیری و دارای قابلیت انحلال پذیری بالایی است سبب شده که انحلال کانی‌های موجود در سازندهای حوضه آبریز منطقه تأثیر شگرفی بر کیفیت آب رودخانه داشته باشد. بررسی نتایج کیفی آب رودخانه کارده و تعیین کانی‌های انحلال یافته با استفاده از قدرت یونی و ضریب فعالیت شیمیایی یون‌های کلسیم، منیزیم، سدیم و هیدروژن نشان دهنده این موضوع است که انحلال کانی‌های کربناته کلسیت، دولومیت و سیلیکاته کائولونیت، لامونتیت و کلینوکلر در کنار کانی ژیپس کیفیت آب رودخانه کارده را کنترل می‌کنند.

یکی دیگر از یون‌هایی که در بررسی آلودگی ناشی از فعالیت‌های بشری مورد بررسی قرار می‌گیرد، یون کلر است که افزایش غلظت یون‌های کلر و سولفات در آبهای سطحی و زیرزمینی نشان دهنده آلودگی در آب رودخانه است. شکل ۷ نمودار ارتباط بین کلر و سولفات نرمالیزه با یون بی‌کربنات را نمایش می‌دهد.

نمونه‌های آلوده شده به فاضلاب خانگی دارای غلظت بالای یون کلر و سولفات هستند. در نمونه‌های مربوط به رودخانه کارده ۳ نمونه متعلق به اواخر فصل بهار و فصل تابستان دارای غلظت بالای یون‌های سولفات و کلر هستند، که دلیل اصلی افزایش یون‌های کلر و سولفات در این نمونه‌ها افزایش نسبت فاضلاب‌های خانگی در آب رودخانه کارده به خاطر کاهش دبی رودخانه در طی این دوره می‌باشد. (۷)

## نتیجه‌گیری

مطالعه فوق نشان دهنده این موضوع است که کیفیت آب



شکل ۷- موقعیت نمونه‌های رودخانه کارده در نمودار یون کلر و سولفات نرمالیزه با یون بی‌کربنات

## منابع

- ۱- مقیمی ه. ۱۳۸۵. هیدروژئوشیمی. انتشارات دانشگاه پیام نور. تهران
- 2- Agrawal G.D., Lunkad S.K. and Malkhed T. 1999. Diffuse agricultural nitrate pollution of ground waters in India. *Water Sci. Technol*, 39: 67-75
- 3- Gibbs R. 1972. Water chemistry of the Amazon river. *Geochemical Acta*, 36: 1061-1066.
- 4- Han G., and Liu C. 2003. Water geochemistry controlled by carbonate dissolution: a study of the river water draining Karst-dominated terrain, Guizhou China. *Geology*, 204: 1-21.
- 5- Han G., Tang Y., and Xu Z. 2010. Fluvial geochemistry of rivers draining Karst terrain in southwest China. *Journal of Asian earth sciences*, 38: 65-75.
- 6- Huh Y., Tsoi M., Zaitsev A., and Edmond M. 1998. The fluvial geochemistry of the rivers eastern Siberia. *Geochemical et Cosmochimica Acta*, 62: 1657-167
- 7- Lang C., Liu C., and Zhao Z. 2006. Geochemistry of Surface and ground water in Guiyang, China: Water/Rock interaction and Pollution in Karst hydrological system. *Applied Geochemistry*, 21: 88-115.
- 8- Li S., and Zhang Q. 2008. Geochemistry of the Han river basin China, 1: Spatial distribution of major ion compositions and their controlling factors. *Applied geochemistry*, 23: 3535-3544.
- 9- Ma R., Wang Y., Sun Z., Zheng C., Ma T., and Prommer H. 2010. Geochemical evolution of ground water in carbonate aquifer in Taityuan, northern China. *Applied Geochemistry*, 26: 884-897.
- 10- Mnov G., Bates W., and Acree S.F. 1943. Values of the constant in Debye-Huckle equation for activity coefficient. *Journal of the American chemical society*, 65: 1765-1767.
- 11- Ryu J.S., Lee K., and Chang S. 2007. Hydrogeochemical and isotopic investigation of the Han South Korea. *Journal of Hydrology*, 345: 50-60.

## Investigation of Seasonal and Spatial Variation of Hydrochemical Parameters in Karde River (North of Mashhad)

M. Heydarizad<sup>1\*</sup> - H. Mohammadzadeh<sup>2\*</sup>

Received: 25-12-2011

Accepted: 24-06-2012

### Abstract

Karde river is one of the most important river in Khorasan Razavi province which provides potable water for 3 million inhabitant of Mashhad city. The following research shows seasonal and spatial fluctuation in water quality. Investigating the chemical analysis of Karde rivers water shows that precipitation chemistry doesn't have significant role in the chemistry of river because there is no industrial activity in the region when the Anthropogenic recourses caused by (agricultural fertilizers and sewage) and lithology of the basin have their own roles. Anthropogenic resources has dominant role in late spring and summer when the concentration of  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  and  $\text{Cl}^-$  increases dramatically by chemical fertilizers used in the basin. On the other hand, the concentration of the  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  and  $\text{HCO}_3^{2-}$  in water analysis, Factor analysis and hydrochemical graphs show that dissolution of the carbonate minerals in Mozdooran formation and evaporative and silicate minerals in Shorije formation plays dominant role in the chemistry of the Karde river. Identification of dissolved Carbonate and silicate minerals with ion activity ( $\alpha$ ) and  $\text{Log}(a\text{Ca}^{2+}/a(\text{H}^+)^2)$  versus  $\text{Log}(a\text{Mg}^{2+}/a(\text{H}^+)^2)$  graph for Carbonate minerals and  $\text{Log}(a\text{Mg}^{2+}/a(\text{H}^+)^2)$  and  $\text{Log}(a\text{Ca}^{2+}/a(\text{H}^+)^2)$  versus  $\text{Log}(a\text{Na}^+/a(\text{H}^+)^2)$  for silicate minerals show that carbonate minerals " Calcite and Dolomite" and silicate minerals " Kaolinite, Laumontite and Clinocllore beside sulfate mineral "gypsum" are the dominate dissolved minerals in the river.

**Keywords:** Hydrochemistry, Karde River, Natural resources, Anthropogenic resources, Carbonate and silicate mineral dissolution

---

1- Msc in Hydrogeology

(\* - Corresponding Author Email: amour\_elle\_86@yahoo.com)

2- Assistant Professor, Geology Department , Ferdowsi University of Mashhad